

Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette sowie der ihnen verwandten Stoffe

Von

Professor Dr. D. Holde

Gehelmer Regierungsrat
Dozent an der Technischen Hochschule Berlin-Charlottenburg

Fünfte, vermehrte und verbesserte Auflage
bearbeitet unter Mitwirkung von

Dr. G. Meyerheim

Assistent am Kgl. Materialprüfungsamt zu Berlin-Lichterfelde

Mit 136 Figuren



Berlin

Verlag von Julius Springer

1918

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

ISBN-13:978-3-642-98551-5 e-ISBN-13:978-3-642-99366-4
DOI:10.1007/978-3-642-99366-4

Copyright 1918 by Julius Springer in Berlin.
Softcover reprint of the hardcover 5th edition 1918

Exzellenz C. Engler-Karlsruhe

in Verehrung

zugeeignet

Vorwort zur 5. Auflage.

Die 5. Auflage konnte infolge mehrerer, z. T. mit den Verhältnissen des Krieges zusammenhängender Umstände leider erst mit erheblicher Verspätung herausgegeben werden. Eine gewisse Entschädigung hierfür dürfte dadurch geboten sein, daß die während des Krieges erschienenen Neuerungen, soweit wie dies in den Kräften des Verf. stand, bis zur letzten Zeit berücksichtigt wurden. Insbesondere wurden auch diejenigen Ersatzstofffragen, deren Behandlung in diesem Buche ohne Schädigung kriegswirtschaftlicher Interessen möglich war, an mehreren Stellen, z. B. bei Leinölfirnis, Harz, Schmiermitteln, Bohrölen, Seifen usw. berücksichtigt. Neue wichtige Abschnitte, wie „Elektrische Erregbarkeit und Leitfähigkeit“, „Schmelzwärme“, „Graphitschmiermittel“, „Oberflächenspannung“, „Cumaronharz“, „Kunstharze“, „Harzleim“ u. a. wurden eingefügt; andere Kapitel wie die „Zähigkeitsbestimmung“, „Theorie der Reibung“, „Bestimmung des Heizwerts“, „Prüfung von Balsamölen (Terpentinöl usw.)“, „Wollfett“, „Cholesterin“, „Seifen“ usw. wurden weitgehend umgearbeitet und aktueller gestaltet. Um den Umfang durch den erheblichen Materialzuwachs nicht zu sehr zu belasten, wurden wieder wesentliche Vereinfachungen im Text, Tabellen und in der sonstigen Anordnung vorgenommen. Die Neuauflage bringt trotz des verhältnismäßig geringen Mehrumfangs von etwa 10 Druckbogen neben dem sehr erweiterten Textinhalt noch 19 Figuren und 30 Tabellen mehr als die 4. Auflage.

Die schwierige Frage, ob und in welchem Maße neben den Prüfungsvorschriften, d. h. den sog. Kochrezepten des chemischen und physikalisch-chemischen Laboratoriums, auch den technologischen und theoretischen Zusammenhängen, welche den

Prüfungen zugrunde liegen, Besprechungen zu widmen sind, wurde erneut eingehend geprüft. Gewiß besitzen wir jetzt auf den Gebieten der Erdöle und Fette die großzügigen und umfassenden Werke von C. Engler und H. v. Höfer, Hefter, Ubbelohde-Goldschmidt, Benedikt-Ulzer und Lewkowitsch. Doch konnte ich mich zu einer Kürzung der theoretischen und technischen Kapitel in dem vorliegenden Buch deshalb nicht entschließen, weil gerade die Abgabe technologischer Gutachten oft, auch bei vielen analytischen Aufgaben, die gleichzeitige Berücksichtigung der technischen, theoretischen und analytischen Merkmale des zu begutachtenden Gegenstandes bedingt. Daher wurde, natürlich in entsprechend gedrängter Weise, auch den außerhalb der eigentlichen Prüfungsverfahren liegenden technischen und theoretischen Wissensgebieten wiederum ein gebührender Platz eingeräumt. Zur näheren Orientierung dienen die gleichfalls sehr vermehrten Literaturhinweise.

Den speziellen Kapiteln über die Chemie, Technologie und Prüfung der einzelnen Stoffgruppen (Erdöle, Teeröle, Erdwachs, Fette, Wachse usw.) wurden diesmal diejenigen allgemeinen physikalischen und chemischen Prüfungsmethoden im 1. Kapitel vorausgeschickt, deren Anwendung für die sämtlichen weiterhin behandelten Stoffe mehr oder weniger in Betracht kam. Zur Wahrnehmung des nötigen Zusammenhangs mit den späteren Kapiteln wurden aber gleich im 1. Kapitel bei den Beschreibungen der einzelnen Methoden deren Beziehungen zur technischen Beurteilung der später behandelten Stoffe kurz darlegt.

Die Ratschläge, welche der Verf. anlässlich des Erscheinens der 4. Auflage in wohlwollenden Kritiken und Zuschriften von verschiedenen Kollegen, z. B. Herrn Dr. L. Singer und Herrn Dipl.-Ing. F. Fritz erhalten hatte, wurden tunlichst berücksichtigt. Neben Herrn Dr. Meyerheim, welcher mich trotz seiner Inanspruchnahme durch den Heeresdienst bei der Bearbeitung des Manuskripts und der Korrekturen in bewährter Weise unterstützt hat, haben folgende Herren die Mitarbeit bei einigen Abschnitten übernommen, für deren Behandlung ihnen besondere Erfahrungen zur Verfügung standen: M. Stange (Prüfung von Buchdruckfirnissen), R. Kempf (Heizwertbestimmung), J. Lifschütz (Wollfett), J. Davidsohn (Seifen- und Rohfettprüfung). Beiträge lieferten zu dem Kapitel „kolloidale Graphite“ H. Karplus und K. Steinitz, zu den Kapiteln

„Holzteere“ und „Kampferöl“ J. Budowski. Die Herren Gilde-
meister und Stephan haben das Kapitel „Terpentinöl“ und
F. Goldschmidt das Kapitel „Seifen“ überprüft. Herr K.
Scheel hat geeignete Ratschläge für die Durchführung einer
einheitlichen physikalischen Terminologie gegeben und die Re-
visionsbogen nochmals geprüft.

Allen diesen Herren Kollegen bin ich für ihre wertvolle und
freundliche Unterstützung zu lebhaftem Dank verpflichtet.

Berlin-Wilmersdorf, den 20. August 1918.

Holde.

Inhaltsverzeichnis.

Erstes Kapitel.

Allgemeine Prüfungsmethoden.

	Seite
A. Physikalische und physikalisch-chemische Prüfungen.	
I. Spezifisches Gewicht	1
II. Ausdehnungskoeffizient	7
III. Zähigkeit (Bestimmung mittels Kapillaren, Kugelfallapparat, Zähigkeitswerte, Bezugseinheit, Viskosimeter)	10
IV. Oberflächenspannung (Flüssigkeit/Gas, feste Grenzflächen, kapillare Steighöhe)	43
V. Erstarrungseigenschaften flüssiger Öle	51
VI. Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt, Tropfpunkt	53
VII. Flammpunkt (Pensky-Martens, Abelprober, offener Tiegel nach Marcuss on, Unterschiede im geschlossenen und offenen Prober)	56
VIII. Brennpunkt	62
IX. Wärmetechnische Prüfungen (spezifische Wärme, Wärmeleitung, Verdampfungswärme, Schmelzwärme, Heizwert)	63
X. Optische Prüfungen (Drehung der Polarisations ebene, Brechungskoeffizient)	82
XI. Elektrische Prüfungen (Leitfähigkeit, Dielektrizitätskonstante)	90
B. Chemische Prüfungen.	
I. Säuregehalt (freie Mineralsäuren und Basen, organische Säuren)	99
II. Wassergehalt	103
III. Mechanische Verunreinigungen und Salze	105
IV. Aschengehalt	106
V. Gehalt an Leim und anderen wasserlöslichen Stoffen	107
VI. Gehalt an Entscheinungs- und Parfümierungsstoffen	107
VII. Gehalt an verseifbaren und unverseifbaren Ölen	109
VIII. Gehalt an Schwefel, Chlor, Stickstoff	110

Zweites Kapitel.

Erdöl und seine Verarbeitungsprodukte.**A. Rohes Erdöl (Rohpetroleum).**

I. Vorkommen, Verarbeitung, Verwendung	114
II. Chemische Zusammensetzung	118
III. Entstehung des Erdöls	124
Physikalische Eigenschaften.	
IV. Spezifisches Gewicht und Ausdehnungskoeffizient	130
V. Spezifische Wärme	131
VI. Verdampfungswärme	132
VII. Heizwert	133
VIII. Entflammbarkeit (Feuergefährlichkeit).	133
IX. Optische Eigenschaften	134
Chemische Prüfungen.	
X. Wassergehalt	134
XI. Mechanische Verunreinigungen	134
XII. Bestimmung der Ausbeute an Benzin, Leuchtpetroleum, Schmieröl usw. (für fabrikatorische Zwecke, für zoll- und handelstechnische Zwecke)	135
XIII. Verfahren zur Abscheidung bestimmter physikalisch oder chemisch definierter Gruppen von Bestandteilen (Gehalt an Asphaltharzen [Pech], Paraffingehalt, Formolitreaktion, Ede- leanverfahren, Verfahren von Engler, Schwefelgehalt)	144
XIV. Physiologische Eigenschaften	158

B. Benzin.

I. Definition und Anforderungen	161
II. Spezifisches Gewicht	163
III. Einfache Verdampfungsprobe	163
IV. Fraktionierte Destillation	164
V. Dampfdruck	165
VI. Entflammbarkeit	165
VII. Explosionsgefahr (Bestimmung des Explosionsbereiches nach Bunte, Prüfung der Explosivität gegebener Benzin-Luft- mischungen)	167
VIII. Elektrische Erregbarkeit (Brandgefahr) und Leitfähigkeit (Geschichtliches, Verschwinden der Ladungen erregten Ben- zins, Unschädlichmachung der Erregungsgefahr)	169
IX. Spezifische Wärme	182
X. Verbrennungswärme	182
XI. Prüfung auf aromatische Kohlenwasserstoffe	183
XII. Nachweis von Terpentinöl und Kienöl	184
XIII. Raffinationsgrad	185
XIV. Löslichkeit in Alkohol	185
XV. Normalbenzin	185

	Seite
XVI. Lieferungsbedingungen	186
XVII. Unterscheidung von sog. Lackbenzin (Terpentinersatz) und Leuchtpetroleum	187
C. Leuchtpetroleum.	
I. Definition	189
II. Kolorimetrische Prüfung	189
III. Spezifisches Gewicht	195
IV. Zähflüssigkeit	195
V. Erstarrungspunkt	196
VI. Flammpunkt	197
VII. Brennpunkt	200
VIII. Fraktionierte Destillation	202
IX. Raffinationsgrad (Schwefelgehalt, Schwefelsäureester, Säure- bestimmung, naphthensaure und sulfosaure Salze, Aschen- gehalt, Brechen des Petroleums)	203
X. Gehalt an Karbären	207
XI. Löslichkeit in Alkohol	208
XII. Brennpote und Leuchtwertbestimmung (Photometerein- richtung, Ausführung der Prüfungen)	208
XIII. Heizwert	214
XIV. Unterscheidung von Petroleumsorten nach ihrer Herkunft	214
XV. Lieferungsbedingungen	215
D. Putzöle.	
I. Allgemeines.	216
II. Anforderungen und Eigenschaften	218
III. Prüfungen	218
IV. Lieferungsbedingungen	217
E. Gasöle.	
I. Technologisches	219
II. Eigenschaften und Bewertung	219
III. Prüfungen (Bestimmung in kleinen Versuchsgasanstalten, in Laboratoriumsapparaten).	220
IV. Lieferungsbedingungen	227
F. Transformatorenöle.	
I. Technologisches	228
II. Anforderungen an Transformatorenöle	228
III. Eigenschaften bewährter Öle	228
IV. Anforderungen an Schalteröle	229
V. Prüfungen von Transformatorenölen (elektrische Prüfung, sonstige Prüfungen und Anforderungen)	230
G. Treib- und Heizöle.	
I. Anforderungen an Treiböle	232
II. Heizöle (Prüfung, Lieferungsbedingungen)	235
H. Staubbindende Öle	236

	Seite
I. Mineralschmieröle.	
I. Herstellung	238
II. Allgemeine Anforderungen (Reibungsverminderung, Temperaturbeständigkeit, chemische Unveränderlichkeit, Löslichkeit, sonstige Verwendungen von Mineralschmierölen)	240
III. Die Bedeutung der Schmiervorrichtungen (nur örtlich angebrachte, zentral verteilende, Umlaufschmierung)	248
IV. Äußere Erscheinungen (Farbe, Konsistenz, Geruch, Trübung, mechanische Verunreinigungen)	251
V. Spezifisches Gewicht	253
VI. Ausdehnungskoeffizient	254
VII. Zähigkeit	257
VIII. Die mechanische Prüfung der Öle (Allgemeines, Ölprobiermaschine von A. Martens, sonstige Ölprobiermaschinen)	259
IX. Verhalten in der Kälte	263
X. Verdampfbarkeit	266
XI. Optische Eigenschaften	269
Chemische Prüfungen.	
XII. Säuregehalt und freies Alkali	270
XIII. Gehalt an Harz (die natürlichen Harze der Mineralschmieröle, Nachweis von Kolophonium)	270
XIV. Verharzungsvermögen und Sauerstoffaufnahme in dünner und dicker Schicht	273
XV. Angriffsvermögen auf Metalle, Zement u. dgl.	279
XVI. Prüfung auf Wasser	281
XVII. Gehalt an Asche	283
XVIII. Zusätze von Seife	283
XIX. Gehalt an fetten Ölen.	285
XX. Gehalt an fremden unverseifbaren Ölen (Harzöle und Destillate aus Steinkohlen-, Braunkohlen-, Buchenholzteer).	288
XXI. Gelöster Kautschuk	292
XXII. Suspensierte Stoffe	294
XXIII. Gelöster Asphalt und gelöstes Paraffin	294
XXIV. Gehalt an Zeresin	295
XXV. Raffinationsgrad	295
XXVI. Bedingungen für Schmieröllieferungen	296
XXVII. Prüfung gebrauchter Schmieröle	297
XXVIII. Rückstandsbildungen	297
XXIX. Kondenswasser	308
K. Leitfähige Schmiermittel.	309
L. Konsistente Fette und ähnliche Stoffe.	
I. Zusammensetzung, Herstellung und physikalische Beschaffenheit	311
II. Untersuchungsgang bei konsistenten Fetten	313
III. Lieferungsbedingungen	319

	Seite
M. Graphitschmiermittel.	
I. Technologisches (Verwendung bei Heißläufern, Ölersparung, Aschengehalt, gemischte Ölgraphitschmierung, Niederfallen des Graphits in den Ölern, Bedeutung der Erhöhung der Reibung, kolloidale Graphite, reibungstheoretische Untersuchungen, Erfahrungen der Praxis)	320
II. Untersuchung (trockene Graphite, in Wasser oder Öl suspendierte Graphite)	334
N. Bohröle, Gleitöle, Textilöle.	
I. Technologisches	340
II. Untersuchung (Rostschutzvermögen, Erstarrungspunkt, Emulgierbarkeit oder Löslichkeit in Wasser, Prüfung der Zusammensetzung)	342
O. Paraffinmassen und fertiges Paraffin aus Erdöl.	
I. Definition und Vorkommen	346
II. Herstellung und Verwendung.	347
III. Prüfungen (äußere Erscheinungen, Flammpunkt, spezifische Wärme, Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt, Kontraktion, Schmelzwärme, Beständigkeit gegen Licht und Wärme, Verunreinigungen, Schuppegehalt, Reinparaffingehalt, Ölgehalt, Schwefelgehalt, sonstige Prüfungen)	350
P. Vaseline, Vaselineöl, Paraffinöl, Paraffinum liquidum.	
I. Begriffsfeststellung und Gewinnung von Vaseline	360
II. Eigenschaften und Prüfung des Vaselins	360
III. Unterscheidung von natürlichem und künstlichem Vaseline.	361
IV. Unterscheidung von Vaseline, Paraffinöl und ähnlichen Produkten der Mineralölindustrie	363
Q. Teer- und pechartige Destillationsrückstände.	
(Petroleumteer, Petroleumasphalt, Petroleumpech, Erdölpech.)	
I. Begriffsbestimmung	367
II. Spezifisches Gewicht	368
III. Schmelzpunkt	368
IV. Mechanische Prüfungen (Härte, Streckbarkeit [Duktilität])	371
V. Chemische Prüfungen (mechanische Beimengungen, Paraffingehalt, Nachweis fremder Teere, Pech, Asphalte, Kolophonium in Erdölpechen [Fettpeche, Holzteer, Kienteer, Steinkohlenteer und -peche, Braunkohlenteerpech, Naturasphalt, Asphaltklebmassen], Untersuchung von Asphaltpulver und Asphaltsteinen)	376
R. Abfälle der Erdölverarbeitung.	
I. Destillationsabfälle (Picenfraktion, Koks, Gase)	389
II. Raffinationsabfälle (Säureharze, neutrale pechartige Stoffe, Abfallsäuren, Abfallaugen)	390

Drittes Kapitel.

Naturasphalt.

I. Vorkommen, Bildung, äußere Erscheinung und Zusammensetzung	395
II. Chemischer Aufbau	397
III. Asphaltite	399
IV. Gewinnung und Verarbeitung von Asphalt	400
V. Unterscheidung von Naturasphalt und Erdölpech	403
VI. Quantitative Bestimmung von Naturasphalt neben Steinkohlenteerpech	403
VII. Normen für Asphaltmaterialien	406

Viertes Kapitel.

Erdwachs.

I. Vorkommen, Entstehung	411
II. Chemischer Charakter	413
III. Verarbeitung auf Zeresin	414
IV. Technologische Untersuchung (Prüfung von Rohozokerit auf Ausbeute an Zeresin, Prüfung von Ozokerit und Zeresin auf fremde Zusätze und Verunreinigungen, Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt, Tropfpunkt)	414

Fünftes Kapitel.

Durch Destillation aus Kohlen, Schiefer, Balsamen und Holz gewonnene Kohlenwasserstofföle (Teere).**A. Braunkohlenteer.**

I. Technologisches	420
II. Physikalische und chemische Eigenschaften des Schwelteers, der Schwelgase und Schwelwässer	423
III. Technische Prüfungsmethoden (Schwelversuche zur Bestimmung der Teerausbeute, technische Prüfung des Teers, Prüfung der Teerdestillate, Prüfung von Paraffinmassen und Paraffinschuppen, Paraffinkerzen und Kompositionskerzen)	425

B. Schwelprodukte des bituminösen Schiefers.

I. Schieferteer	434
II. Ichthyol (Begriffserklärung, Eigenschaften des Rohöls, Eigenschaften des Ichthyols, Prüfung des Ichthyols)	436

C. Torfteer.

I. Technologisches	438
II. Chemische Zusammensetzung	439
III. Analyse (Versuchsschwelung, Schwelwasseranalyse, Teeranalyse)	440

	Seite
D. Holzteer.	
I. Technologisches	441
II. Eigenschaften der Teere (Nadelholzteer, Buchenholzteer, Birkenteer, Unterscheidung verschiedener Holzteere durch Löslichkeit)	442
E. Terpentinöl (Balsamterpentinöl) und dessen Surrogate.	
I. Echtes Terpentinöl (Gewinnung, Zusammensetzung) . . .	443
II. Surrogate des echten Terpentinöls (Kienöl, Holzterpentinöl)	444
III. Untersuchungsmethoden	448
F. Steinkohlenteer und ähnliche Produkte (Ölgasteer, Wassergasteer, Hochofenteer usw.)	
I. Gewinnung, Zusammensetzung und Verwendung roher Steinkohlenteere und ähnlicher Stoffe (Tiefemperaturteer) . .	455
II. Untersuchung der Rohteere (spezifisches Gewicht, Bestimmung des freien Kohlenstoffs, Wassergehalt, Destillationsprobe)	461
III. Untersuchung der rohen Teerdestillate und Rückstände (Leichtöl, Mittelöl, Karbolöl, Schweröl, Naphthalinöl, Anthrazenöl, Pech)	462
IV. Handelsbenzole (Destillationsprobe, Prüfung auf Schwefelkohlenstoff, Prüfung auf Thiophen, Prüfung auf ungesättigte Verbindungen, Prüfung auf Paraffinkohlenwasserstoffe) .	465
V. Desinfektionsöle (Anstrichdesinfektionsöle [Karbolineum], Pisciröle, Imprägnierungsöle)	470
VI. Sogenannte Fettöle	472
VII. Holzzement.	473
VIII. Kumaronharz (Herstellung, chemische und physikalische Eigenschaften, Verwendung, Prüfung [Farbe, Härte und Konsistenzprobe, Rückstände, Nachweis fremder Beimengungen])	474
IX. Phenolkondensationsprodukte (Technologisches, Prüfung) .	478
X. Phenoxacetkondensationsprodukte.	480

Sechstes Kapitel.

Pflanzliche und tierische Fette und Öle.

I. Zusammensetzung	481
a) Bindung des Glycerins in den Fetten	482
b) Doppelter Schmelzpunkt fester Glyceride	485
c) Art der Fettsäuren	485
d) Nebenbestandteile der Fette (Lecithin, natürliche unverseifbare Stoffe der Fette [Sterine, sterinfreie unverseifbare Anteile, Unverseifbares von Sesamöl, Mowrah- und Sheafett])	486
II. Synthese der Fette	493

	Seite
III. Umwandlung von Fettbestandteilen zwecks Konstitutions- erforschung	494
IV. Spontane Veränderungen von Fetten und Ölen	499
a) Ranzidität	499
b) Eintrocknen von Fetten	501
V. Physiologie der Fette	505
VI. Theorie der Verseifung	510
VII. Gewinnung und Verarbeitung von Fetten (Fettersatzstoffe)	512
VIII. Wissenschaftlich-chemische Methoden zur Zerlegung der Fette in einzelne Bestandteile	523
a) Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren.	523
b) Quantitative Bestimmung von Stearinsäure in Fettsäure- mischungen	525
c) Untersuchung der nach S. 523 gewonnenen flüssigen Säuren (Jodzahl, Trennung der Säuren nach Hazura, Bestimmung flüssiger Säuren mit Hilfe der Bromadditionsprodukte, Trennung der Linol- und Linolensäure von Ölsäure nach Farnsteiner, Wasserstoffzahl, Reindarstellung und Konstitutionsbestimmung von Leinölsäuren).	526
d) Trennung der festen Säuren voneinander	531
e) Gewinnung reiner fester Glyceride aus natürlichen Fetten	533
IX. Analytisch-technische und physikalische Prüfungen	534
a) Bestimmung des Fettgehaltes in Samen, Preßkuchen, Bleich- erden usw.	534
b) Physikalische Prüfungen der Fette (Löslichkeit, spezifisches Gewicht und Ausdehnungskoeffizient, Schmelzpunkt, Er- starrungspunkt, spezifische Wärme)	535
c) Chemische Prüfungen der Fette auf nicht fettartige Ver- unreinigungen und Zusätze (Verunreinigungen, ätherische Öle, Bodensätze [von festen Glyceriden, zerkleinerte Teile von Pflanzensamen, Schleim- und Eiweißstoffe, Brechen des Öles], Harz, Seife usw., unverseifbare Stoffe)	540
d) Prüfung auf Gegenwart einzelner fetter Öle (Erdnußöl, Cruciferenöle [Rüböl], Nachweis von Talg und gehärteten Fetten in Schweinefett, Prüfung auf Trane, Holzöl, Ses- amöl, Baumwollsaatöl, rohe Rüböle, allgemeine Re- aktion auf Pflanzenfette, Prüfung auf Kokosfett, Rizinus- öl, biologischer Nachweis von Fetten)	542
e) Unterscheidung von tierischen und pflanzlichen Fetten	553
f) Sogenannte quantitative Konstanten der Fette (Säurezahl, Verseifungszahl, mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren, Ätherzahl, Reichert-Meißlsche und Polenskezahl, Hohner- zahl, Jodzahl, Azetylzahl, gewichtsanalytische Bestim- mung der Oxyssäuren, Hydroxylzahl, Hexabromidzahl, Sauerstoffaufnahme)	555
g) Kurze Übersicht über den Gang der Prüfung bei mineral- ölfreien fetten Ölen	573

X. Übersicht über die Eigenschaften von fetten Ölen (Tabellen)	574
XI. Lieferungsbedingungen für technische fette Öle	588

Siebentes Kapitel.

Technische, aus Fetten hergestellte Umwandlungsprodukte.

A. Gehärtete Fette.

I. Technologisches	592
II. Eigenschaften, chemischer Aufbau und Wertbeurteilung (Eigenschaften, chemischer Verlauf der Hydrierung, Wertbeurteilung der hydrierten Fette)	594
III. Prüfung und Nachweis gehärteter Öle (Schmelzpunkt und Jodzahl, Farbenreaktionen, Cholesterin- und Phytosterinprobe, Nachweis des Nickels)	597

B. Produkte der Stearinindustrie.

I. Technologisches	599
II. Analytische Arbeiten (Wertbestimmung der Rohfette, Bestimmung des Spaltungsgrades, Untersuchung der Kerzenmassen, Handelssoleine aus Fetten)	601
III. Lieferungsbedingungen für Talg und Kerzen	606

C. Glycerin.

I. Technologisches	607
II. Qualitative Prüfungen	608
III. Quantitative Bestimmung (Rohglyzerinprüfung [freies Ätzkali, Asche und Gesamtalkali, Alkalikarbonat, Säurebestimmung, Gesamtrückstand, Feuchtigkeit, Glycerinbestimmung, Azetinverfahren, Bichromatverfahren, nach Hehner-Steinfels], Reinglycerin [Bestimmung nach Benedikt-Zsigmondi, Shukoff und Schestakoff, Zeisel und Fanto, Willstädter und Madinaveitia])	608
IV. Physikalische Konstanten des reinen Glycerins.	620
V. Lieferungsbedingungen für Glycerin für Artilleriezwecke	621

D. Seifen.

I Technologisches	621
II. Kolloidale Natur und Hydrolyse wäßriger Seifenlösungen.	625
III. Hydrolyse alkoholischer Seifenlösungen	629
IV. Wasch- und Desinfektionswirkung der Seife	631
V. Prüfung der Seifen (Probeentnahme, Wasser und bei 105° flüchtige Stoffe, Gesamtfett, Berechnung der Ausbeute einer Seife, freie Fettsäuren, unverseiftes Neutralfett, Gesamtalkali, freies Alkali, kohlen-saures Alkali, an Fettsäure gebundenes Alkali, Natur der Fettgrundlage, Harz, anorganische Zusatzstoffe, bei 105° nicht flüchtige organische Zusatzstoffe, Beispiel einer Seifenanalyse, Waschwirkung)	633
VI. Lieferungsbedingungen der Staatsbahnen	642

E. Seifenpulver	641
---------------------------	-----

	Seite
F. Saponine	644
G. Wollschmälzöle.	
I. Begriffsfeststellung	645
II. Anforderungen	645
III. Prüfung auf Feuergefährlichkeit	645
H. Türkischrotöl.	
I. Technologisches	647
II. Zusammensetzung	648
III. Prüfung (Löslichkeit, Probefärben, Gesamt fettgehalt, Art des Öles, Neutralfett, Fettschwefelsäuren, Ammoniak und Na- tron, an Alkali gebundene Schwefelsäure)	650
I. Leinölfirnisse für Anstrich- und Druckfarben.	
I. Technologisches	652
II. Untersuchung (Trockenprobe, Messung der Zähigkeit, spezi- fisches Gewicht, Jodzähl, Verseifungszahl, Unverseifbares, Sikkativgehalt, freie Säuren, Harz)	653
III. Bedingungen für Leinölersatzstoffe	658
IV. Lieferungsbedingungen für Firnis und Sikkativ	659
K. Ölfarben und Kifte.	
I. Technologisches	660
II. Analyse	661
L. Lacke und deren Bestandteile (flüchtige Lösungsmittel, fette Öle und Harze)	
I. Mechanische Prüfung (Trockenfähigkeit, Elastizität der Lack- überzüge)	662
II. Prüfung auf Alkalibeständigkeit	663
III. Prüfung auf Zusammensetzung (Prüfungen der flüchtigen Lösungsmittel, Prüfung der nichtflüchtigen Stoffe, [Natura- liche Harze, Kunstharze])	663
M. Harzleim.	
I. Allgemeines	669
II. Analytisches	669
N. Geblasene Öle.	
I. Technologisches	672
II. Analytisches (Unterscheidung geblasener Öle voneinander, Mischung von Mineralöl und geblasenen Ölen)	672
O. Lederfette.	
I. Technologisches	675
II. Prüfung (Degras, sonstige Lederfette)	677
P. Linoleum.	
I. Herstellung	680
II. Chemische Prüfung	681
III. Mechanische Prüfung	681
Q. Jodfette.	681

	Seite
R. Faktis.	
I. Herstellung und Eigenschaften	682
II. Untersuchung	683
S. Lösliches Rizinusöl	684
T. Voltöl	684
U. Abfallöl	684

Achstes Kapitel.

Wachse.

I. Zusammensetzung	685
II. Eigenschaften flüssiger Wachse	686
III. Eigenschaften fester Wachse	688
IV. Spezielle Eigenschaften und Prüfung der Wollfettprodukte (Technologisches, Zusammensetzung, Untersuchung [Farbenreaktionen, Wassergehalt, Säurezahl, Verseifungszahl und Jodzahl, unverseifbare Alkohole, fremde unverseifbare Zusätze, fremde verseifbare Fette, Beimengungen von fremden Fettsäuren, Harz]).	689
Wollfettdestillate (Wollfettoleine, salbenartiges Wollfettdestillat, Wollfettstearin)	694
V. Prüfung von Bienenwachs (Technologisches, Prüfung auf Säure-, Äther-, Verhältniszahl, Glyceride, Stearinsäure, Karnaubawachs, Paraffin- und Zeresinzusätze, Kolophonium)	698
VI. Montanwachs (Vorkommen, Gewinnung, Verwendung, Entstehung, Eigenschaften, chemische Zusammensetzung [Zusammensetzung der Säuren, Zusammensetzung des Unverseifbaren, Montanharz], destilliertes und raffiniertes Montanwachs, Prüfung des rohen und gereinigten Montanwachses)	705

Neuntes Kapitel.

Physikalisch-chemische Tabellen.

I. Thermometerkorrektur	712
II. Reduktion der Wägungen auf den luftleeren Raum	714
III. Dichte des Wassers	714
IV. Volumen- und Gewichtsprozente wäßrigen Alkohols	715
V. Dichte von Äthylalkohol-Wassermischungen nach Gewichtsprozente	716
VI. Ausdehnung von Äthylalkohol-Wassermischungen	716
VII. Prozentgehalt und spezifische Gewichte von Säuren und Alkalien (Kalilauge, Natronlauge, Salzsäure)	717
VIII. Atomgewichte (1918)	722
IX. Siedepunkte und Preise von Heizflüssigkeiten	723
X. Siedepunkt des Wassers bei verschiedenen Barometerständen	724
Nachträge	725

Literaturmaterial.

Selbständige Werke oder Monographien.

Erdöl- und Teerprodukte.

- Alfred H. Allen, Commercial Organic Analysis, Vol. II, Part II, Hydrocarbons, Petroleum, Tar Products, Phenols.
- C. Engler, Die deutschen Erdöle. Verhandl. des Vereins für Gewerbefleiß, 1887, Verlag von L. Simion, Berlin.
- Henry Deutsch, Le Pétrole et ses applications. Paris, Société française d'éditions d'art.
- Engler-Höfer, Das Erdöl, seine Physik, Chemie, Geologie, Technologie und sein Wirtschaftsbetrieb. Bd. I—IV. Verlag von S. Hirzel, Leipzig 1913—1916.
- Aug. H. Gill, Oil Analysis, 1909. 5. edition Philadelphia and London. J. B. Lippincott Comp.
- J. Großmann, Die Schmiermittel. 1909. C. W. Kreidels Verlag, Wiesbaden.
- L. Gurwitsch, Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbearbeitung. 1913. Verlag v. Julius Springer, Berlin.
- Kißling, Chemische Technologie des Erdöls. 1915. Verlag v. F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig.
- Kißling, Laboratoriumsbuch für die Erdölindustrie. 1908. Verlag von W. Knapp, Halle a. S.
- G. Krämer und Böttcher, Die deutschen Erdöle und deren Verbreitung. Verhandl. des Vereins für Gewerbefleiß. 1887. Verlag von L. Simion, Berlin.
- Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 6. Aufl. 1910 bis 1912. Verlag von Julius Springer, Berlin.
- Offermann, Das norddeutsche Rohölvorkommen in chemisch-physikalisch geologischer Hinsicht. Verlag von F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1917.
- M. A. Rakusin, Die Polarimetrie der Erdöle. 1910. Verlag für Fachliteratur, Berlin.
- J. Redwood, Die Mineralöle und ihre Nebenprodukte, übersetzt von L. Singer, Leipzig 1898, Verlag von E. Baldamus.
- Scheithauer, Fabrikation der Mineralöle und des Paraffins aus Schwelkohle usw. 1895. Verlag von F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig.

- Veith**, Das Erdöl. 1892. (Handb. d. chem. Technologie von Bolley.) Verlag von F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig.
- R. A. Wischin**, Die Naphthene. 1901. Verlag von F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig.
- W. Friese**, Die Asphalt- und Teerindustrie. 1908. Verlag von M. Jänecke, Hannover.
- Hippolyt Köhler** und **E. Graefe**, Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte. 1913. Verlag von F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig.
- Felix Lindenberg**, Die Asphaltindustrie. 1907. A. Hartlebens Verlag, Wien und Leipzig.
- Berlinerblau**, Erdwachs. 1897. Verlag von F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig.
- B. Lach**, Die Zeresinfabrikation. 1911. Verlag von W. Knapp, Halle a. S.
- Georg Lunge** und **Hippolyt Köhler**, Die Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks. 5. Aufl. 1912. I. Bd. Steinkohlenteer. Verlag von F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig.
- Schultz**, Die Chemie des Steinkohlenteers. 3. Aufl. 1900. Verlag von F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig.
- E. Graefe**, Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenindustrie. 1908. Verlag von Wilhelm Knapp, Halle a. S.
- G. Faber**, L'industrie des schistes bitumineux. (Raf. Petrol. 11, 1308, [1915/6].)
- A. Hausding**, Handbuch der Torfgewinnung und Torfverwertung. 1917. Verlag von Paul Parey, Berlin.
- Paul Höring**, Moornutzung und Torfverwertung. 1915. Verlag von Julius Springer, Berlin.
- M. Klar**, Technologie der Holzverkohlung. 1904. Verlag von Julius Springer, Berlin.

Fette, Wachse und ätherische Öle.

- E. Abderhalden**, Biochemisches Handlexikon. VIII. Bd. 1. Ergänzungsband, bearbeitet von Andor Fodor, Dionys Fuchs, Ad. Grün, Géza Zemplén. 1914. Verlag von Julius Springer, Berlin.
- 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 Wachsarten. 5. Aufl. 1908. Verlag von Julius Springer, Berlin.
- Einheitsmethoden zur Untersuchung von Fetten, Ölen, Seifen und Glycerinen**. Herausgegeben vom Verband der Seifenfabrikanten Deutschlands. 1910. Verlag von Julius Springer, Berlin.
- W. Fahrion**, Chemie der trocknenden Öle. 1911. Verlag von Julius Springer, Berlin.
- W. Fahrion**, Die Härtung der Fette. 1915. Verlag von F. Vieweg u. Sohn, Braunschweig.
- H. H. Franck**, Gehärtete Fette. Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie 5, 1917. Verlag von Urban u. Schwarzenberg, Berlin und Wien.

- Aug. H. Gill, Oil Analysis 5. Edition 1909.
- G. Hefter, Technologie der Fette und Öle. 1906—1912. Verlag von Julius Springer, Berlin.
- Klimont, Neue synthetische Methoden der Fettchemie.
- J. Lewkowitsch, Chemical Technology and Analysis of Oils, Fats and Waxes. 1904. Verlag Macmillan and Co., London.
- J. Marcusson, Laboratoriumsbuch für die Industrie der Öle und Fette. 1911. Verlag von W. Knapp, Halle a. S.
- F. Seeligmann und E. Zieck, Handbuch der Lack- und Firnisindustrie. 1916. Union, Deutsche Verlaganstalt, Berlin.
- L. Ubbelohde, Handbuch der Chemie und Technologie der Öle und Fette. I. Bd. 1908. Chemie, Analyse und Gewinnung der Öle, Fette und Wachse. Verlag S. Hirzel, Leipzig.
- III. Bd. von F. Goldschmidt, Chemie, Analyse, Technologie der Fettsäuren, des Glycerins, der Türkischrotöle und der Seifen. 1911.
- Gildemeister-Hoffmann, Die ätherischen Öle. 1913. Verlag von Schimmel u. Co., Miltitz bei Leipzig.
- F. W. Semmler, Die ätherischen Öle. 1906. Verlag von Veith u. Co., Leipzig.

Zeitschriften und andere Publikationen.

Abkürzungen im Text.

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 (Ausschuß 9) . .	Verbandsbeschlüsse.
Beschlüsse der Internationalen Kommission zur Vereinheitlichung der Untersuchung von Petroleumprodukten (Wien 1912) . .	I. P. K.
Biochem. Zeitschrift	Bioch. Z.
Braunkohle, Zeitschrift für Gewinnung und Verwertung der Braunkohle	Braunkohle.
Chemiker-Zeitung, Köthen	Chem.-Ztg.
Chemische Industrie	Chem. Ind.
Chem. Umschau auf dem Gebiete der Fette, Öle, Wachse und Harze (früher chemische Revue über Fett- und Harzindustrie) . .	Chem. Umsch.
Chemisches Zentralblatt	Chem. Zentralbl.
Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences	Compt. rend.
Dinglers Polytechn. Journal	Dinglers Polyt. Journ.
Farbenzeitung, Fachblatt der Lack-, Farben- und Leimindustrie	Farbenztg.
Gummizeitung, Fachblatt für die Gummi-, Guttapercha- und Asbest-Industrie, Dresden	Gummiztg.

Abkürzungen chemisch- und physikalisch-technischer Ausdrücke ¹⁾.

- d = spezifisches Gewicht.
- n = Brechungsquotient.
- ep = Erstarrungspunkt.
- Schm. = Schmelzpunkt.
- Tr. = Tropfpunkt.
- Kp. = Siedepunkt.
- fp = 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.
- r = Verdampfungswärme.
- Q = Wärmemenge.
- c = spezifische Wärme.
- H = Heizwert.
- HK = Hefner-Kerze.
- α = Wärmeausdehnungskoeffizient.
- [η] = absolute Zähigkeit (im C. G. S.-System).
- E = Englergrad.
- κ = spezifisches elektrisches Leitvermögen.
- w = spezifischer elektrischer Widerstand.
- h = Stunde.
- min = Minute.
- s = Sekunde.
- cal = Kalorie.
- kcal = Kilokalorie.
- A = Ampère.
- V = Volt.
- Ω = Ohm.

Alle Temperaturen sind in Celsiusgrad ausgedrückt.

Die spezifischen Gewichte sind, wenn keine anderen Angaben gemacht werden, bei + 15°, bezogen auf Wasser von + 4°, angegeben.

¹⁾ z. T. entsprechend den Angaben des A.E.F. (Auschuß für Einheiten und Formelgrößen); K. Scheel, D. Mechanikerztg. 1915, 171.

Erstes Kapitel.

Allgemeine Prüfungsmethoden.

A. Physikalische und physikalisch-chemische Prüfungen.

I. Spezifisches Gewicht.

(d)

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts dient bei reinen Erdölprodukten hauptsächlich zur Klassifizierung von Erzeugnissen bekannter Herkunft, zur schnellen Prüfung gleichmäßiger Öllieferungen, sowie als Identitätsprobe und bei sonstigen Ölen neben anderen Eigenschaften auch als Konstante zur Prüfung der Reinheit (s. Tab. 1).

Bei Ölen, welche nach Gewicht gehandelt, aber mehr nach Volumen ausgenutzt werden, z. B. bei Mineralschmierölen, ist ein niedrigeres spezifisches Gewicht günstiger.

Das spezifische Gewicht ist nur bei entwässerten Ölen zu ermitteln, da ein etwaiger Wassergehalt als fremder Bestandteil anzusehen ist. Das Entwässern erfolgt bei benzinfreien Ölen durch längeres Erwärmen und Dekantieren des über dem abgesetzten Wasser befindlichen Öles, erforderlichenfalls unter Umschütteln mit Chlorcalcium und Filtration, bei benzinhaltigen Ölen nur durch letztere Behandlungsweise bei Zimmerwärme.

Tabelle 1.

Spezifische Gewichte verschiedener Öle bei + 15°.

	Leucht- petroleum	Spindelöle, Paraffinöle usw.	Maschinenöle	Mineral- zylinderöle
Russische Mineralöle	0,800—0,830	0,850—0,900	0,900—0,915	0,909—0,932 (selten bis 0,95)
Amerik. Mineralöle	0,780—0,800	0,840—0,907	0,875—0,914 Texasöl bis 0,940	0,883—0,895
	Schweres Harzöl	Schweres Steinkohlen- teeröl	Braunkohlen- teeröl	Nicht trocken- ende pflanz- liche Öle
	0,973—0,982 (harzreiches Öl bis 1,0)	1,090—1,100	0,893—0,974	0,913—0,925
	Halbtrocknende pflanzliche Öle	Trocknende pflanzliche Öle	Klaufenfette, Knochenöle	Flüssige Wachse, z. B. Spermazetiöl
	0,921—0,936	0,923—0,943	0,913—0,917	0,876—0,884
	Lebertrane	Walfischtran	Meerschwein- tran	Robbentran
	0,922—0,931	0,919—0,930	0,926—0,938	0,915—0,930
	Terpentinöl	Kienöl	Leichtbenzin	Schwerbenzin (Terpentin- ersatz)
	0,865—0,875	0,865—0,874	0,640—0,720	0,720—0,810

a) **Normal-Ölaräometer** (amtlich geeicht, mit Thermometer versehen) für flüssige Fette und Wachse sowie Mineralöle bei Vorhandensein genügender Ölmengen (Normaltemperatur + 15°, bezogen auf Wasser von + 4° = 1)¹⁾.

Das längere Zeit im Versuchsraum gehaltene Öl wird in 5—6 cm weite, 50 cm hohe Glaszylinder, welche auf einem mit 3 Stellschrauben versehenen Brett stehen, gefüllt. Man läßt die Ärometer langsam in das

¹⁾ Für die Ermittlungen der Dichte von amerikanischem Petroleum und dessen Produkten mit Hilfe des Thermoaräometers sind die erforderlichen Tafeln von der Normaleichungskommission ausgearbeitet. (Verlag von Julius Springer.)

Öl hinabgleiten und liest etwa $\frac{1}{4}$ h danach die Öltemperatur und bei frei schwebender Spindel in der Höhe des ebenen Spiegels (a , Fig. 1) der Flüssigkeit das spez. Gewicht des Öles ab. Bei dunklen Ölen liest man am oberen Wulstrand b ab und addiert 0,0015 oder 0,0010 zu dieser Zahl, je nachdem die Papierskala der Spindel kleiner oder größer als 16 cm ist.

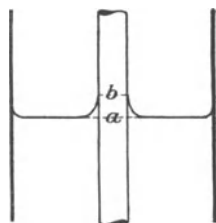


Fig. 1.

Die Ablesungen werden dann auf $+ 15^{\circ}$ (für Eisenbahnöle auf $+ 20^{\circ}$) umgerechnet; für je 1° Differenz der Versuchstemperatur gegen 15 bzw. 20° werden die Korrekturen, z. B. für Mineralschmieröle 0,00068, addiert oder subtrahiert, je nachdem die Versuchstemperatur oberhalb oder unterhalb der Normaltemperatur liegt. Allgemein ist die Korrektur für verschiedene Öle das Produkt aus spez. Gewicht und Wärmeausdehnungskoeffizient¹⁾.

Beispiel.

Abgelesenes Gewicht	0,9010 bei $17,5^{\circ}$
Korrektur für Niveauablesung	+ 0,0010
$2,5 \times 0,00068$ Korrektur f. Temperatur	+ 0,0017
Spez. Gewicht bei Normaltemp. von 15°	<u>0,9037</u>

Die Umrechnungskorrekturen für Benzin, Petroleum, fette Öle usw. sind jeweils bei den betreffenden Stoffen angegeben (s. S. 163, 195 usw.).

b) Kleine Aräometer für kleine Ölmengen (Genauigkeit bis zur 3. Dezimale). Die etwa 16 cm langen, in ganzen Sätzen (spez. Gewicht 0,640—0,940) zu beziehenden und in kleinen Zylindern in das Öl eingetauchten Aräometer sind nicht mit Thermometern versehen; die Öltemperatur ist daher besonders zu messen.

c) Pyknometer. Bei kleinen Ölmengen, bei dickflüssigen Zylinderölen, in welchen das Aräometer zu langsam niedersinkt, und für genauere Bestimmungen (Fehler 0,0001—0,0004) benutzt man Pyknometer von Dr. H. Göckel, Berlin-N. (Fig. 2), von genau 10 cm^3 Fassungsraum bei 15° , die bei genauer Konstruktion jede Rechnung ersparen; das spez. Gewicht ergibt

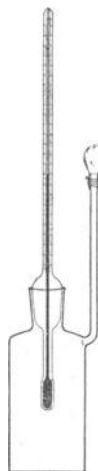


Fig. 2.

¹⁾ Aus der Formel $v = v_0 (1 + \alpha t)$ ergibt sich durch Einsetzen von $v = \frac{P}{d}$ und $v_0 = \frac{P}{d_0}$ die Beziehung $d_0 = d (1 + \alpha t)$, d. h. die Änderung des spez. Gewichts für 1° beträgt αd .

sich als Quotient aus dem absoluten Gewicht der Ölfüllung und der Zahl 10.

1. Für Mengen von wenigstens 10 g Öl: Man bestimmt zunächst das Leergewicht des Pyknometers abzüglich des Gewichts der im Pyknometer befindlichen Luft (12 mg) und das Gewicht des mit ausgekochtem, destilliertem Wasser von Zimmertemperatur gefüllten Pyknometers. Das auf $+ 4^{\circ}$ umgerechnete Gewicht des Wassers (Umrechnung s. S. 714) ergibt das Volumen (10 cm³) des Pyknometers.

Das mit Öl gefüllte Pyknometer läßt man in einer mit Filz umwickelten, mit Wasser von Zimmerwärme gefüllten flachen Schale Zimmertemperatur annehmen und setzt dann das Thermometer fest ein, wobei das Pyknometer nur am Hals anzufassen ist. Nach Ausgleichung der Temperatur, wobei nötigenfalls durch Auftropfen von Öl auf das Steigrohr für dessen vollständige Füllung gesorgt wird, nimmt man das Gefäß schnell, ohne es am Bauch anzufassen, aus dem Bade heraus, entfernt den Überschuß an Öl von der Kapillare, setzt die Glaskappe auf, trocknet mit einem leinenen Lappen nach Abspritzen mit Benzol ab, wägt und rechnet das spez. Gewicht auf 15° , bei Prüfungen nach den Lieferungsbedingungen der preußischen Staatseisenbahnen auf 20° nach dem Beispiel von S. 3 um.

Die erst oberhalb 20° fließenden salbenartigen Zylinderöle erwärmt man vor dem Einfüllen und hält sie in der beschriebenen Weise im Wasserbad von etwa $22\text{--}25^{\circ}$ auf konstanter Temperatur, oder man arbeitet bei Zimmerwärme nach der unten angegebenen Mischmethode mit Benzol. Bei Bestimmung des spez. Gewichts im Pyknometer bei Temperaturen von 30° und darüber ist noch die Ausdehnung des Pyknometergefäßes zu berücksichtigen. Das Volumen des Gefäßes bei t_2° ist

$$v = \frac{P_1}{s_1} [1 + \alpha (t_2 - t_1)],$$

wenn p_1 und s_1 das absolute bzw. spez. Gewicht der Wasserfüllung bei t_1° und α 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, zur Füllung kleiner Pyknometer nicht ausreichender Ölmengen füllt man die Pyknometer bis kurz unter den Steigrohransatz mit Wasser, wägt, füllt mit Öl auf und setzt das Thermometer 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.

Zieht man die im Pyknometer enthaltene Menge Wasser w_1 vom „Wasserwert“ des Pyknometers ab, so erfährt 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. Die Umrechnung auf $+ 15^{\circ}$ geschieht in der oben beschriebenen Weise.

Statt der Differenzmethode mit Wasser kann man auch das Öl mit dem gleichen Volumen Benzol mischen und dann bei 15° das spez. Gewicht bestimmen. Dann ist

$$D = 2M - N;$$

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

Bei kleinen Mengen von Steinkohlenteeröl oder -pech, welche schwerer als Wasser sind, verfährt man, wie folgt: Man gießt die Substanz 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 wie vorstehend.

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

Man probiert durch vorsichtiges Eintropfenlassen des Öles bzw. geschmolzenen Fettes in einige Alkohole von verschiedenen spez. Gewichten aus, zwischen welchen Zahlenwerten das gesuchte spez. Gewicht liegt. Hierauf gießt man zu dem Alkohol, dessen spez. Gewicht dem des Fettes am nächsten liegt, unter Umrühren mit dem Thermometer so lange sehr verdünnten bzw. absoluten Alkohol, bis ein Tropfen der Substanz weder an die Oberfläche 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°). Man benutzt bei vaserinartigen oder festeren, beim

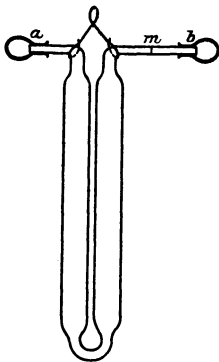


Fig. 3. Sprengelsches Pyknometer.

Erwärmen homogen bleibenden Stoffen (z. B. Paraffin, Zeresin, Wachs usw.) entweder das Sprengelsche Pyknometer (Fig. 3) oder die Westphalsche Wage mit einem entsprechend hergerichteten Senkkörper, dessen Thermometer bis 105° reicht (Fig. 4).

1. Das Sprengelsche Pyknometer (Fig. 3) wird bis zur Marke *m* mit Wasser von Zimmerwärme gefüllt und nach Verschluss mit 2 eingeschlossenen Glaskappen gewogen; aus dem Gewichte des Wassers wird dasjenige des Wassers von 4° (s. S. 714) berechnet und hieraus das Volumen des Pyknometers bei 100° unter Berücksichtigung der Ausdehnung des Glases. 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* so viel 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.

2. Westphal-Mohrsche Wage (Fig. 4). Das Fett, in welches der Senkkörper der Mohrschen Wagen gemäß Figur eintaucht, wird durch ein kochendes Wasserbad in einem 2 cm weiten Reagenzglas auf $98-100^{\circ}$ erhitzt. Wenn der Zeiger der Wage bei konstanter Temperatur des Fettes

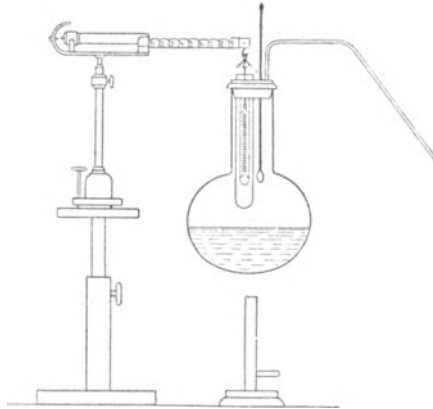


Fig. 4. Mohrsche Wage.

nach beiden Seiten gleich ausschlägt, wird das spez. Gewicht an den Ausgleichsgewichten abgelesen. Der Gebrauch der Mohrschen Wage muß als bekannt vorausgesetzt werden.

f) Pyknometer von Gintl (Fig. 5) dient zur Bestimmung des spez. Gewichts inhomogen schmelzender Fette, z. B. konsistenter seifenhaltiger Fette, bei Zimmerwärme.

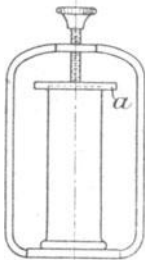


Fig. 5. Gintl's Pyknometer.

Das unten geschlossene Gläschen von etwa 8 mm Durchmesser und 20 mm Höhe wird mit der zu untersuchenden Substanz unter Vermeidung des Einschlusses von Luftblasen gefüllt, und zwar so, 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 vergoldeten 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 cm^3 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 $\frac{m \cdot s_t}{p + m - p_1}$ das spez. Gewicht des Asphalts bei der Versuchstemperatur, wobei s_t das spez. Gewicht des Wassers bei dieser Temperatur darstellt.

2. Einen einfachen Apparat zur Bestimmung des spez. Gewichts von Asphalt sowie anderer beim Erstarren sich zusammenziehender Materialien (Paraffin, Wachs und dgl.) hat Sommer konstruiert, beschrieben von Graefe¹⁾.

Um das 10 cm^3 fassende zylindrische Gefäß vollständig mit der zu untersuchenden Substanz zu füllen, was wegen der Kontraktion beim Erstarren Schwierigkeiten bereitet, wird auf das Meßgefäß ein sog. verlorener Kopf aufgegossen, ein aus der Metallgießerei entlehntes Hilfsmittel. Nach dem Erstarren in einem Bad von bekannter Temperatur 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.

II. Ausdehnungskoeffizient.

(α)

[Literatur: Holde, Mitteilungen **11**, 45 (1893), und Singer, Chem. Umsch. **3**, 289 (1896).]

Diese Konstante ist ein charakteristisches Kennzeichen mancher Gruppen von Ölen; sie dient hauptsächlich zur Umrechnung der spez. Gewichte auf verschiedene Wärmegrade (s. S. 3), zur Berechnung der Expansionsräume bei Lagerung und Transporten von Ölen und gibt denjenigen Teil des Einheitsvolumens (1 cm^3) an, um den sich dieses beim Erwärmen um 1° ausdehnt.

Die Bestimmung erfolgt entweder durch Berechnung aus den bei verschiedenen Temperaturen im Pyknometer ermittelten spez. Gewichten, wenn es sich um Temperaturen bis 30° handelt, oder durch direkte volumetrische Ablesung in Dilatometern.

a) Durch spez. Gewichtsbestimmung. In diesem Fall berechnet sich, wenn z. B. die spez. Gewichte bei t und t_1 zu a und b gefunden wurden, der Ausdehnungskoeffizient wie folgt:

$$\alpha = \frac{a - b}{b(t_1 - t)}$$

¹⁾ Petrol. **5**, 266 (1909/10).

b) Volumetrisch (für beliebige Temperaturintervalle). Hierzu dient die Anordnung von Holde (Fig. 6—9), welche die gleichzeitige Prüfung von 8—10 Ölen und bequemes Konstanthalten der Temperatur in beliebiger Höhe, z. B. bis 80° , gestattet.



Fig. 6.

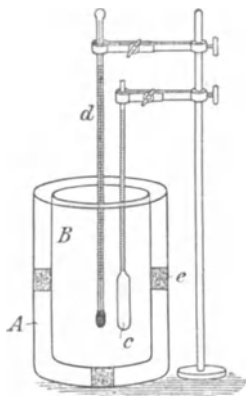


Fig. 8.

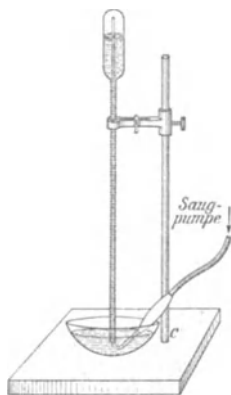


Fig. 7.

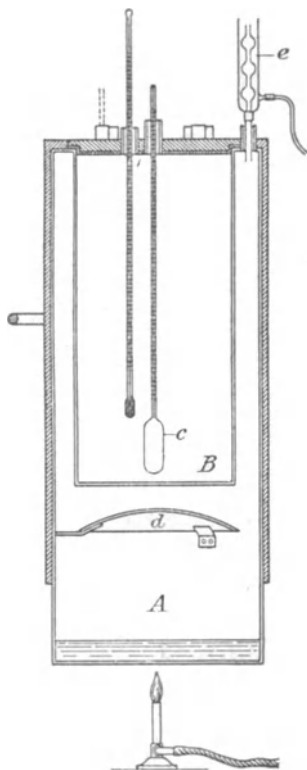


Fig. 9.

Apparate zur Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten nach Holde.

Die etwa 30 cm^3 fassenden zylindrischen Dilatometer (Fig. 6 bis 9) haben graduierten, etwa 2 mm im Lichten weiten Hals von 850 mm^3 Inhalt. Das Anfangsvolumen des Öles bei Zimmerwärme wird in einem großen Wasserbad (2 ineinandergesetzte große Bechergläser, Fig. 8) gemessen. Dann werden die Dilatometer durch ein Wasserbad *B* (Fig. 9) auf konstanter Temperatur gehalten. *B* wird durch das mittels Bunsenbrenner zu erhaltende Dampfbad *A* erwärmt. Je nach der gewünschten

Temperatur wird letzteres mit Äthyläther (Kp. 35°), Bromäthyl (Kp. 38°), Chloroform (Kp. 61°), (andere Siedeflüssigkeiten s. S. 723) beschickt. Die Dämpfe verdichtet Kühler *e*. Das Wasserbad faßt gleichzeitig 10 Dilatometer; diese sind an Gummiringen pendelnd aufgehängt. Neben ihnen befindet sich ein $\frac{1}{10}$ Grade anzeigendes Normalthermometer. Die Öle werden in die Dilatometer gemäß Fig. 7 mittels kupfernen oder Messingkapillarrohrs aufgesaugt. Die Dilatometer werden bei gleicher Anordnung durch Einblasen von Luft entleert und in ähnlicher Weise mit Äther usw. gereinigt.

Die nach Herausnahme der Einfüllkapillare 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 Wattlepfropf versehenen Drahts gereinigt.

Vor der Benutzung müssen die Röhren durch Auswägen mit Quecksilber oder Wasser bzw. Verschieben eines in die Röhre gebrachten Quecksilberfadens, der später gewogen wird, genau kalibriert werden. Der Quecksilberfaden kann nach erfolgter Ablesung der Länge durch Einschieben eines dünnen Glasfadens in die Röhre zwecks Wägung in ein Bechergläschen gespült werden, welches vorher mit dem Glasfaden gewogen wurde. Aus den erhaltenen Gewichten werden die Volumina des Quecksilbers bzw. der Röhrenabschnitte berechnet. (Geeichte Dilatometer und Thermostat werden von Dr. H. Göckel, Berlin-N., Luisenstraße 21, geliefert.)

Zu allen Röhren gehören Korrektionstabellen für Ermittlung der richtigen Volumina. Der Gefäßinhalt bis zur 0-Marke wird durch Auswägung mit Wasser oder Öl bestimmt; die Wägungen werden auf den luftleeren Raum bezogen; nur die Wägungen der Quecksilberfäden in der Röhre brauchen nicht auf den leeren Raum bezogen zu werden, da die hierdurch bedingten Fehler zu geringfügig sind.

Zur Berechnung von α dient die Formel

$$\alpha = \frac{V_1 - V}{(t_1 - t) V} + c.$$

V ist das Anfangsvolumen des Öles bei der Temperatur t , V_1 das Volumen bei der höheren Temperatur t_1 , und c der kubische Ausdehnungskoeffizient des Glases (0,000025), der durch Bestimmung der scheinbaren Ausdehnung von Quecksilber in den Gefäßen vor den Versuchen ermittelt werden kann.

Die Ausdehnungskoeffizienten steigen im allgemeinen, wie bei anderen Flüssigkeiten, mit wachsender Temperatur; nur wenn beim Erwärmen feste Teilchen, z. B. Paraffin schmelzen, findet solange bis dieses ganz geschmolzen ist, Fallen des Ausdehnungskoeffizienten statt. Der Wert von α wechselt je nach dem Material, er fällt bei Kohlenwasserstoffölen gleicher Herkunft oder ähn-

lichen 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 0,000838.

III. Zähigkeit (Viskosität).

Die Zähigkeit der Öle spielt bei deren technischer Beurteilung in verschiedener Hinsicht eine wichtige Rolle: Bei Schmierölen hängt von der durch die Zähigkeit ausgedrückten inneren Reibung ihre Verwendbarkeit für die verschiedenen Zwecke ab (leichte, schwere Maschinen, Zylinder usw., s. Theorie der Reibung S. 240), bei Leuchtölen ist der Grad der Dünflüssigkeit für den Aufstieg im Docht maßgebend. Bei dem Durchfließen von Ölen durch Rohrleitungen ist die Zähigkeit bestimmend für den zu wählenden Durchmesser der Röhren und den anzuwendenden Druck. Bei noch nicht durch längeres Lagern veränderten fetten Ölen ist die Zähigkeit eine charakteristische Konstante.

a) Bestimmung mittels Kapillaren.

1. Theorie.

Die absolute innere Reibung $[\eta]$ ist die in absolutem Maß ausgedrückte Kraft, welche eine Flüssigkeitsschicht von 1 cm^2 Oberfläche über eine gleich große, 1 cm entfernte Schicht mit der Geschwindigkeit von 1 cm/sec . verschieben kann.

Zur Messung dieser Kraft dient bei Flüssigkeiten beliebiger Zähigkeit die Bestimmung der Geschwindigkeit beim Durchfließen von Kapillaren unter einem bestimmten Überdruck. (Bei zu dicken Ölen benutzt man die Fallmethode b, S. 13). In der zugrunde gelegten Formel von Poiseuille

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

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

2. Kapillarzähigkeitsmesser (Fig. 11).

Auf das in der Kapillare $o d e p$ befindliche Öl läßt man bei o einen konstanten Luftdruck (Wassersäule von 600 mm) durch die Druckvorrichtung $A B$ einwirken und preßt dadurch das Öl durch den an $o d$ (Fig. 10)

sich anschließenden kapillaren 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.

α) Form der Kapillaren. Unter Vermeidung der Mängel der Ostwaldschen und Traubeschen Kapillaren wird die von Ubbelohde angegebene Form (Fig. 10) verwendet. Diese Röhren besitzen 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.

β) Eichung der Kapillaren. Nach Vorgang von J. Traube¹⁾ benutzt man zur Prüfung verschieden zähflüssiger Öle eine ganze Reihe von Kapillaren, von denen man die engeren direkt mit Wasser von 0° eicht, d. h. indem man die Ausflußzeit von Wasser von 0° auf dem Apparat in der nachstehend beschriebenen Weise bestimmt. Bei weiteren Kapillaren, auf denen diese Bestimmung wegen zu kurzer Ausflußzeit

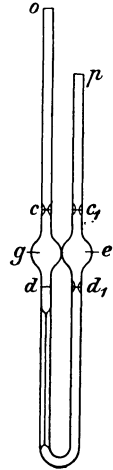


Fig. 10. Kapillare nach Ubbelohde.

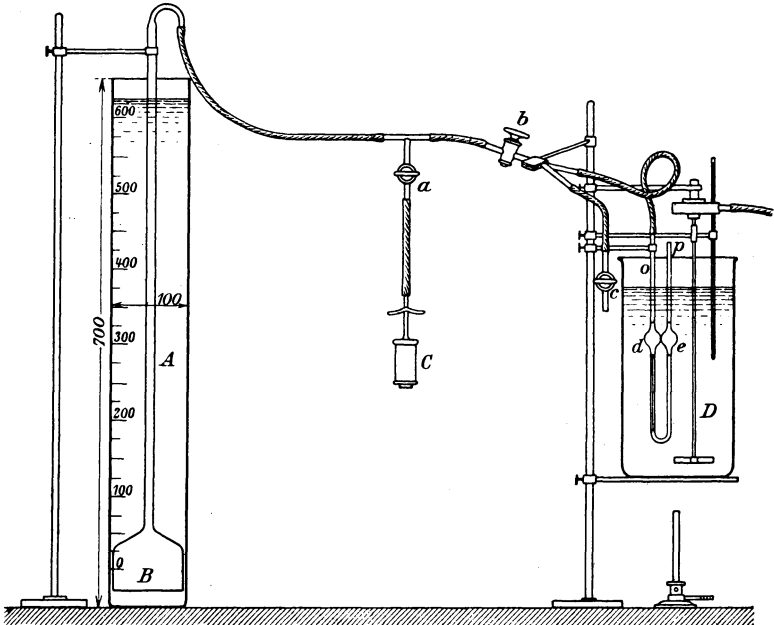


Fig. 11. Kapillarzähigkeitsmesser Ubbelohde-Holde²⁾.

¹⁾ Z. Ver. D. Ing. 1885, Nr. 45, 882.

²⁾ Verfertiger Bleckmann & Burger, Berlin N 24.

(< 50 s) zu ungenau wäre, erfolgt die Eichung durch Ermittlung der Fließzeit verschiedener Öle, die mit steigender Weite der Kapillare entsprechend zähflüssiger gewählt werden. Das Verhältnis der Ausflußzeiten dieser Öle zu derjenigen von Wasser von 0°, d. h. ihre auf Wasser von 0° bezogene Zähigkeit, wird dadurch ermittelt, daß dies Verhältnis auf der drittengsten Kapillare III unmittelbar bestimmt wird. Auf der nächsten Kapillare IV wird aus der Ausflußzeit von Öl a durch Division mit der auf Kapillare III gefundenen Zähigkeit dieses Öles (bezogen auf Wasser von 0° = 1) die Ausflußzeit von Wasser von 0°, d. h. der Eichwert der Kapillare ermittelt. Entsprechend verfährt man mit dem Öl b bei Kapillare V.

Ein Beispiel für diese nach Stufen fortschreitende Eichung der Kapillaren ist für die im K. M. A. gebrauchten Röhren nachfolgend angeführt:

Kapillare	I	Eichwert (Ausflußzeit von Wasser von 0°)	926,3
"	II	"	103,89
"	III	"	53,26
"	IV	"	8,010
"	V	"	2,403

Von diesen Eichwerten wurden diejenigen für Kapillare I—III direkt durch Ausfließenlassen von Wasser von 0° bestimmt, Eichwert von Kapillare IV und V dagegen indirekt.

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

Eichwert von Kapillare V: Öl b floß auf Kapillare IV 1249 s, auf Kapillare V 374,7 s. Dann berechnet sich aus den Werten für Kapillare IV die spez. Zähigkeit des Öles b zu 1249/8,0105 = 155,92. Aus diesem Wert und der Fließzeit des Öles auf Kapillare V erhält man deren Eichwert gemäß der oben angegebenen Formel zu 374,7/155,92 = 2,403.

γ) 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.

δ) Füllen der Kapillare: Man taucht das Ende o der Kapillare 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 Kapillare 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. Dunkle Öle oder helle Öle, die mechanische Verunreinigungen enthalten, werden vor dem Versuch gesiebt.

ε) 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 Kapillare, 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 Kapillare beträgt.

ξ) Regelung der Temperatur. Die Temperatur in D wird durch den Brenner, das Rührwerk und durch Zugießen von kaltem oder warmem Wasser geregelt. Bei hohen Temperaturen (über 90°) dient als Bad Paraffinöl.

η) Berechnung der absoluten Zähigkeit: Der Quotient aus der Fließzeit des Öles und dem Eichwert der Kapillare ergibt die spezifische Zähigkeit des Öles, bezogen auf Wasser von $0^\circ = 1$. Durch Multiplikation dieses Wertes mit der absoluten Zähigkeit des Wassers von 0° (0,01797) erhält man die absolute Zähigkeit des Öles.

Beispiel zur Berechnung der absol. Zähigkeit:

auf Rohr III gefunden sec. für Öl bei $+50^\circ$:	728,3
Eichwert Wasser 0°	53,26
mithin (η) bei $50^\circ = 728,3/53,26 =$	13,68
mithin [η] bei $50^\circ = 13,68 \cdot 0,01797 =$	0,246.

b) Bestimmung der Zähigkeit mittels des Kugelfallapparates.

Diese Bestimmung wird bei sehr zähflüssigen Ölen, z. B. Leim, starken Buchdruckfirnissen S. 655 benutzt, weil die Versuchsausführung nach a zu lange Zeit beanspruchen würde. Die Bestimmung beruht auf dem Stokesschen Fallgesetz:

$$\mu = \frac{2}{9} \frac{r^2 g (\rho_1 - \rho_2)}{\eta}$$

In dieser Formel ist μ die Geschwindigkeit in Sek., mit der die Kugel fällt, r ihr Durchmesser, ρ_1 ihre Dichte, ρ_2 die Dichte der zu prüfenden Flüssigkeit, η deren Zähigkeit, g die Erdschwere. Im folgenden soll nur der in der Reichsdruckerei benutzte Apparat von M. Stange (Fig. 12) beschrieben werden, der zur Bestimmung der Zähigkeit der Buchdruck- und Kupferdruckfirnisse daselbst seit einer Reihe von Jahren mit gutem Erfolg benutzt wird.

Kugelfallapparat von M. Stange.

Der zur Aufnahme des Firnisses dienende Zylinder A hat eine lichte Weite von 50 mm und in einer Höhe von 150 mm

eine Einfüllmarke. 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, den die Kugel zurücklegen kann, wird

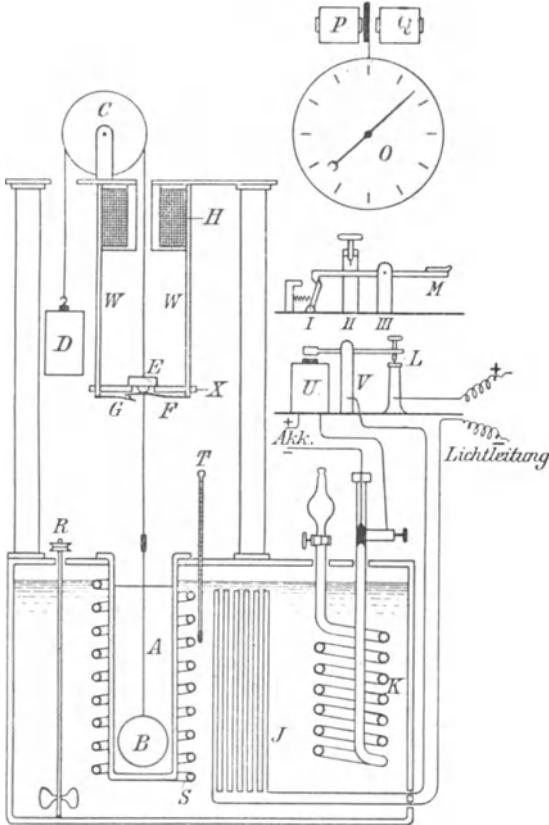


Fig. 12. Zähigkeitsmesser für Firnisse nach M. Stange.

begrenzt durch die Anschläge des am Faden befestigten Eisenankers E am durchbohrten Elektromagneten H einerseits und der festen Auflage X andererseits. Der zurückgelegte Weg beträgt genau 100 mm.

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.

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

Der Apparat arbeitet mit großer Genauigkeit, die Abweichung der Einzelwerte bei Wiederholungen und Neuprüfungen beträgt in den weitaus meisten Fällen weniger als 1%. Als große Annehmlichkeit wird beim Arbeiten empfunden, daß eine Normaltemperatur von 20° auch im Sommer ohne besondere Aufsicht stundenlang konstant zu halten ist, und daß die Sicherheit der Prüfungswerte die Aufbewahrung von Standmustern entbehrlich macht. Die Zahlengrenzen, in denen sich die Ausflußzeiten der verschiedensten Firnisarten bewegten, schwankten von etwa 4 s bis etwa 1½ h. Bei den sehr zähen Firnissen kann man sich die Prüfung erleichtern, indem man bei 30 oder 35° prüft.

Die Reichsdruckerei bestimmt nur die Ausflußzeiten, für welche bestimmte Normen je nach den vorliegenden Anforderungen gestellt sind, als Vergleichswerte.

Die noch zulässige stärkste Konsistenz eines Buchdruckfirnisses, der auf dem Kapillarviskosimeter geprüft wurde, betrug z. B.

$$[\eta] = 39,4,$$

auf Wasser von 20° bezogen ist (η) = 3936, da die absolute Zähigkeit von Wasser bei 20° 0,01004 beträgt¹⁾.

Einen ebenfalls auf der Bestimmung der Kugelfallzeit beruhenden, die direkte Ermittlung von $[\eta]$ ermöglichenden Zähigkeitsmesser hat K. Arndt²⁾ für Prüfung von Salzschnellen

¹⁾ Hieraus ergibt sich, daß zufällig die spez. Zähigkeit der Flüssigkeiten auf Wasser von 20° als Einheit bezogen ein für allemal durch bloße Multiplikation der absoluten Zähigkeit mit 100/1,004, oder angenähert richtig durch Multiplikation mit 100 erhalten wird (s. S. 20).

²⁾ Handbuch der physikalisch-chemischen Technik, 1915, Verl. v. Ferd. Enke, S. 506.

konstruiert. Wegen seiner Einfachheit und Übersichtlichkeit, die eine größere Billigkeit und leichtere Herstellung im Laboratorium ermöglicht, sei der Apparat hier kurz erwähnt. Die von K. Arndt und A. Gessler vorgenommenen Kontrollversuche an Rizinusöl ergaben denselben Wert von η , wie er früher von Kahlbaum und Räder nach der Ausflußmethode ermittelt worden war.

c) Übersicht über die Zähigkeitswerte verschiedener Flüssigkeiten.

Die folgende Tabelle 2, Fig. 13 und 14 geben eine Übersicht über die absoluten Zähigkeiten von einigen fetten Ölen, Mineralölen,

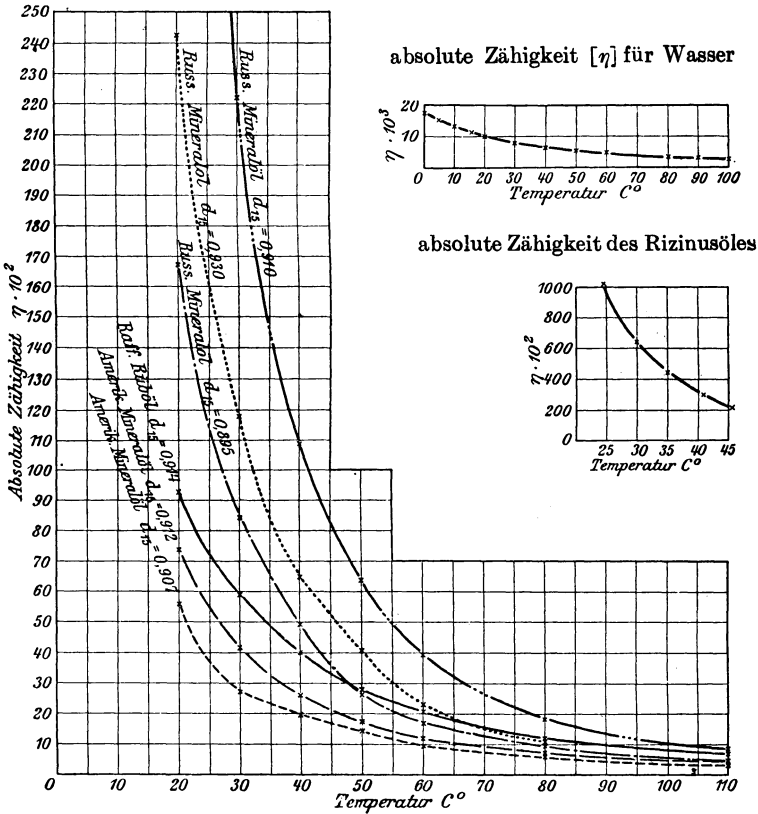


Fig. 13.

Tab elle 2.
Absol. Zähigkeit $[\eta]$ verschiedener Flüssigkeiten.

Material	Spezifisches Gewicht bei 15°	Absolute Zähigkeit $[\eta]$								
		20°	30°	40°	50°	60°	80°	110°	150°	
Raff. Rüböl 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	
		(0,989 bei 15°)								
Amer. Mineralöl ¹⁾	0,907	0,559	0,273	0,198	0,143	0,097	0,0583	0,0297	—	
„ 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	—	—	
Rizinöl 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	—	—	
Oktan 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, S. 75/80.

Terpentinöl, Teeröl, Benzin, Wasser bei verschiedenen Temperaturen.

Die Darstellungen zeigen die bekannte, für die Beurteilung technischer Fragen der schon erwähnten Art aber sehr wichtige Tatsache, daß Mineralöle ihre Zähflüssigkeit mit steigender Temperatur in weit höherem Maße einbüßen als fette Öle, und daß bei

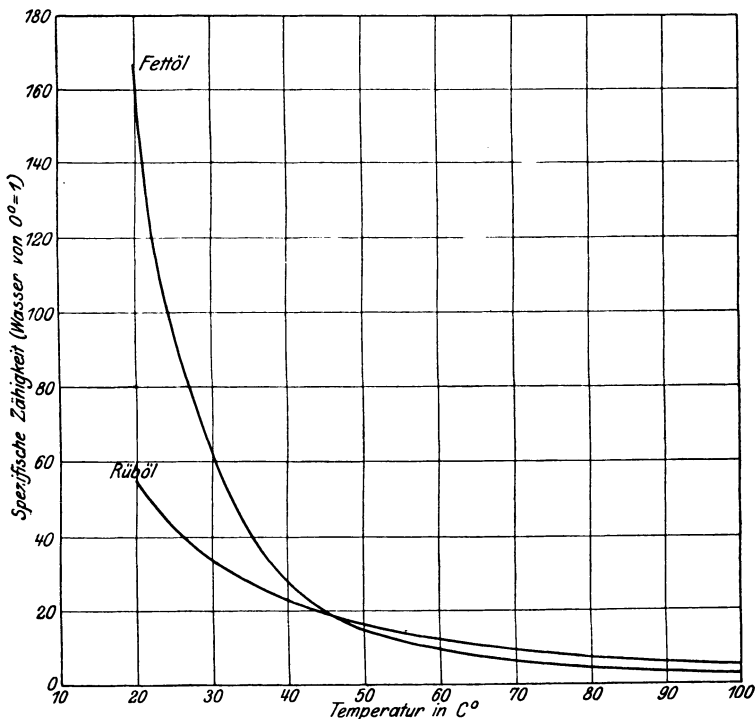


Fig. 14.

Wasser der Abfall der Zähigkeit mit steigender Temperatur auch im Vergleich zu fetten Ölen sehr gering ist. Bei Teeröl, sog. Fettöl (Fig. 14) zeigt sich, daß solche Öle, die den hochsiedenden Schmierölfractionen des Teeres entstammen, ganz besonders stark ihre Viskosität bei steigender Temperatur einbüßen.

Aus den bei 150° angegebenen Zähigkeitswerten ergibt sich, daß oberhalb dieser Temperaturen, z. B. bei den Temperaturen der

Dampfzylinder (180—320°) Zähigkeitsbestimmungen der Mineralöle kaum Wert haben, weil sie keine technisch beachtlichen Unterschiede mehr zwischen den verschiedenen Ölen ergeben.

d) Die Frage der Bezugseinheit für die Zähigkeit.

Diese Frage erscheint heute, vom Standpunkt einer einheitlichen Ausdrucksweise aus betrachtet, noch nicht geklärt: Was sich hieraus für Schwierigkeiten bei hydrodynamischen Untersuchungen ergeben können, hat L. Ubbelohde ¹⁾ bei Klarstellung der Klauudyschen Arbeit gezeigt. Tatsächlich werden heute selbst von seiten der maßgebenden Physiker und physikalischen Chemiker neben der absoluten Zähigkeit $[\eta]$, ausgedrückt im C. G. S.-System, auch spez. Zähigkeiten, bezogen auf Wasser von 0° oder der Versuchstemperatur, z. B. 20°, zugelassen, wobei auch, z. B. in Landolt-Börnstein, für die spez. auf Wasser von 0° = 1 bezogene Zähigkeit das Zeichen Z und der Übersichtlichkeit wegen die oft sehr kleine Zahlen darstellenden Werte von Z allgemein mit 100 multipliziert sind.

Auch Ostwald-Luther ²⁾ läßt die relative Reibung, auf Wasser von 0° oder die Versuchstemperatur bezogen, als die am häufigsten gebrauchte Messung der Zähigkeit zu, ebenso verfährt K. Arndt ³⁾. (Die unter e erörterten, seit über 30 Jahren in der Technik gebräuchlichen Englergrade, deren Auslegung als Zähigkeitswerte bereits zu irrümlichen hydrodynamischen Schlußfolgerungen geführt hatte, kommen hier nicht in Betracht, weil sie nur bedingt brauchbare Vergleichswerte für die Zähigkeit, auf Wasser von 20° bezogen, liefern, deren Beibehaltung aus den später dargelegten Gründen sowohl für die Literatur, als auch für die Technik nicht zweckmäßig erscheint).

L. Ubbelohde benutzte früher ⁴⁾ die „spez. Zähigkeit“ (Wasser von 0° = 1) als Zähigkeitsausdruck bei seinen hydrodynamischen Untersuchungen über die Theorie der Reibung geschmierter Maschinenteile. Das nähere Studium dieser Frage, zu dem auch L. Ubbelohde und K. Scheel zu Rate gezogen wurden, führte den Verf. schließlich zu folgenden Ergebnissen:

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

²⁾ Ostwald-Luther, Phys.-chem. Messungen, III. Aufl. 1910, S. 231.

³⁾ a. a. O. S. 485.

⁴⁾ a. a. O.

1. Als in erster Linie maßgebend gilt die absolute Zähigkeit $[\eta]$, deren Anwendung natürlich stets zulässig ist. Da die Zahlen für $[\eta]$ oft sehr unbequem sind, z. B. für Wasser von 0° 0,01797, von 20° 0,01004, für Rüböl bei 20° 0,928—1,00, bei 100° 0,070 usw., so wird man sie zweckmäßig mit 10^2 multipliziert angeben.

2. Aus der angeführten rein wissenschaftlichen Literatur, wie auch aus den Gebräuchen in der gesamten Technik und im Handelsverkehr ergibt sich klar, daß ein Bedürfnis besteht, außer dem C.G.S.-System für die Beurteilung der Zähigkeit den gegenüber den Werten der absoluten Zähigkeit $[\eta]$ sinnfälligen Vergleich mit der Zähigkeit des Wassers von 0° oder der Versuchstemperatur in der sog. „spezifischen Zähigkeit“ heranzuziehen.

Es fragt sich nun, ob man Wasser von 0° , oder 20° oder der jeweilig in Frage kommenden Versuchstemperatur, welche zur Prüfung der Zähigkeit benutzt wurde, oder Rüböl als Bezugseinheit wählt. Bei der Überlegung dieser Frage fand sich das folgende erwünschte Zusammentreffen (s. S. 15, Fußnote): Die absolute Zähigkeit von Wasser ist bei 0° 0,01797, bei 20° 0,01004. Bezieht man also die spez. Zähigkeit der Flüssigkeiten auf Wasser von 20° , so braucht man die absol. Zähigkeit $[\eta]$ nur mit 100/1,004, oder ohne für die Praxis belangreichen Fehler mit 100 zu multiplizieren, wenn man die spezifische Zähigkeit (η) bezogen auf Wasser von 20° erfahren will. (Will man ganz scharfe Werte haben, so muß man die wenig oberhalb 20° , nämlich bei $20,2^\circ$ liegende absolute Zähigkeit des Wassers = 0,01000 als Einheit benutzen, und erhält dann durch Multiplikation der abs. Zähigkeit mit 100 die spezifische Zähigkeit auf Wasser von $20,2^\circ$ bezogen.) Da nun naturgemäß Wasser von 20° (bzw. $20,2^\circ$) eine sinnfälligere Vergleichsvorstellung erweckt als Wasser von 0° oder von anderen, von 20° weit entfernten höheren oder niederen Temperaturen, so erscheint die Wahl des Wassers von 20° (bzw. von $20,2^\circ$ für sehr genaue Bestimmungen) als Einheit für die spezifische Zähigkeit (η) recht geeignet, weil man damit den großen Vorteil verbindet, daß die mit rund 100 (bzw. bei sehr genauen Bestimmungen mit 100,4) dividierten spezifischen Zähigkeiten gleich die absolute Zähigkeit darstellen, so daß gewissermaßen beide Werte $[\eta]$ und (η) in einer Zahl gepaart erscheinen. Beispiele:

Öl-Nr.	E = Engler-grad	$[\eta]$ = absol. Zähigkeit	aus $[\eta]$ durch Multiplikation mit 100 erhaltene (η) spez. Zähigkeit ¹⁾ Wasser von 20° = 1	
1	1,26	0,0359	3,59	(3,58)
2	16,4	1,131	113,1	(112,7)
3	19,7	1,347	134,7	(134,1)
4	41,1	2,86	286	(285)
5	53,6	3,76	376	(375).

Die vorstehenden Beispiele dürften die Zweckmäßigkeit des gemachten Vorschlags erweisen, aber auch die wissenschaftliche wie technische Unzweckmäßigkeit der Englergrade, die nicht nur keine Beziehungen zum C.G.S.-System mehr erkennen lassen, sondern auch bei Ölen verschiedener absoluter Zähigkeit, soweit dünnere Öle in Frage kommen, nicht einmal die Verhältnisse zwischen den wirklichen Zähigkeiten auch nur annähernd richtig wiedergeben.

Das gleiche gilt natürlich für die entsprechenden Saybolt-, Redwood-, Nobelzahlen usw., die deshalb ebenso wie die Englergrade allmählich zu beseitigen und durch Ausdrücke des C.G.S.-Systems zu ersetzen sind. Den Weg hierzu hat L. Ubbelohde²⁾ gewiesen, indem er durch empirische Vergleiche eine Formel für die Berechnung der spezifischen auf Wasser von 0° bezogenen Zähigkeiten (η) aus den Englergraden (E) aufstellte: $(\eta) = \left(4,072 E - \frac{3,518}{E}\right)$ s.

Nach Holde³⁾ trifft die vorstehende, an der Hand von Ausflußversuchen auf den Ubbelohdeschen Kapillaren kontrollierte Beziehung nicht genau zu, sondern die nach der Formel berechneten Werte von (η) sind im Mittel für Öle vom Englergrad 7—615 noch um 4,2 % zu erhöhen. (η) ist dann mit einer Genauigkeit von ± 1 % aus E zu berechnen. Aber bei weniger viskosen Ölen ist auch die Korrektur nicht mehr ganz zutreffend. Der Fehler von (η) betrug dann schon unter Berücksichtigung

¹⁾ Die in Klammern gesetzten Zahlen sind die durch Multiplikation mit 100/1,004 erhaltenen korrigierten Werte.

²⁾ Holde, Untersuch. der Mineralöle und Fette. 3. Aufl. 1905. S. 116; Tabellen zum Englerschen Viskosimeter. Leipzig 1907. Verl. v. S. Hirzel.

³⁾ Verhandlungen des 8. Intern. Kongresses für angewandte Chemie zu New-York 1912, 15, 677 bis 681.

der Korrektur von $+4\%$ für ein Öl vom Englergrad 5 weitere $+4\%$. Im Anschluß an diese Feststellung hat Verfasser in Verfolg der Vorschläge von Ubbelohde und der I.P.K. die Notwendigkeit betont, für die Viskosimeter der verschiedenen Länder ähnliche Umrechnungsformeln zu ermitteln, welche die Bestimmung von (η) auf allen Viskosimetern ermöglichen.

W. Meißner¹⁾ hat nun die Beziehungen der Englergrade zu den Redwood- und Sayboltzahlen aus empirischen Ausflußversuchen durch Aufstellung einer Umrechnungsformel ermittelt und hierbei festgestellt, daß diese Beziehungen bei $+50^\circ$ etwas andere sind als bei $+20^\circ$, was auf Wärmeausdehnungseinflüsse bei den Abmessungen der Apparate zurückzuführen ist. Diese Feststellungen bieten eine weitere Handhabe dafür, wie man schließlich auf den von einander in der Konstruktion abweichenden Apparaten in den verschiedenen Ländern zur einheitlichen Bestimmung der spezifischen Zähigkeit gelangen kann (s. S. 37).

Auf S. 32 wird auch gezeigt werden, wie man nach Bedarf aus (η) die Englergrade ableitet, mit denen natürlich für eine gewisse Übergangszeit noch zu rechnen ist.

Auf eine interessante Beziehung, die ebenfalls bei der Festsetzung der Bezugseinheit für die spez. Zähigkeit (η) zu verwerthen wäre, machte noch K. Scheel aufmerksam. Ein Öl von Englergrad 15 bei 20° und spez. Gew. 0,91 hat bei dieser Temperatur die absolute Zähigkeit $[\eta] = 1$. Würde man also ein solches, dem Rüböl oder einem leichten Maschinenöl in der Zähigkeit nahestehendes Öl als Einheit wählen, so würde die absolute Zähigkeit in jedem Fall nahezu gleich der spez. Zähigkeit, auf solche Einheit bezogen, sein.

e) Handelstechnische Bestimmung mittels Viskosimeter.

Der Umstand, daß die gläsernen Kapillarzähigkeitsmesser leicht zerbrechliche und mühevoll zu eichende Ausflußröhren erfordern, deren Ersatz mit Kosten, Zeit und Mühen verbunden ist, und daß die Handhabung der Apparate daher schon etwas größere Geschicklichkeit erfordert, hat dazu geführt, daß man schon vor 30—40 Jahren in allen Kulturstaaten für die Viskositätsprüfung der Mineralöle stabilere, etwas leichter zu handhabende Metall-

¹⁾ Chem. Umsch. 19, 30—33 u. 44—49 (1912); 20, 123 (1913); 21, 28 (1914).

viskosimeter eingeführt hat, auf denen die Ausflußzeiten der Öle als Quotienten, bezogen auf Wasser oder Rüböl von 20° miteinander verglichen werden.

Diese Viskosimeter gestatten aber, wie erwähnt, nicht, unmittelbar die absolute innere Reibung oder spez. Zähigkeit zu ermitteln, sondern nur eine gewisse, aber nicht immer zutreffende relative Vergleichung der Viskosität der Öle. Das Poisseuillesche Gesetz gilt nämlich nur so lange (s. S. 32), als das Ausflußrohr genügend kapillar ist und das Verhältnis von Länge zu Durchmesser der Ausflußkapillare einen gewissen Grenzwert erreicht, der für verschiedene Radien, Flüssigkeiten und Wärmegrade verschieden ist ¹⁾.

Alle gebräuchlichen Viskosimeter der Praxis, auch das Englersche, haben bei kurzer Röhrenlänge zu großen Kapillardurchmesser und liefern deshalb keine absoluten, sondern nur unter sich bedingt vergleichbare Werte, die aber zu allgemein eingeführten und deshalb schwer entbehrlichen Konstanten in der Öluntersuchung, besonders bei Mineralölen, geworden sind. Wie sich aus der S. 21 angeführten Ubbelohdeschen Formel zur Umrechnung der Englergrade in spez. Zähigkeiten ergibt, ist die Vergleichbarkeit der Englergrade nur für Öle zulässig, welche wenigstens einen Englergrad von 10 bei der Versuchstemperatur haben.

Die Formen und Arten der in den einzelnen Ländern vorgeschriebenen Viskosimeter sind recht mannigfaltig; so ist in Deutschland der Englerapparat, in England das Redwoodsche Viskosimeter amtlich in Gebrauch, während in den Vereinigten Staaten dasjenige von Saybolt als Normalapparat dient; die Nobelwerke in Baku benutzen seit langem neben dem Englerapparat den Lamansky-Nobel-Apparat.

1. Englersches Viskosimeter.

Anordnung und Handhabung des Apparates. Vom Englerapparat bestehen verschiedene Typen, die aber in den vereinbarten Grundabmessungen des Ausflußgefäßes und Ausflußröhrchens übereinstimmen, also sich nur in der Anordnung der Heizbäder usw. voneinander unterscheiden. Fig. 15 zeigt die vom Verf. bisher benutzte Anordnung des Englerapparates, deren Änderung nach dem Typ des kleinen Apparates (Fig. 24—26) an den Bad-

¹⁾ Petroff, Neue Theorie der Reibung, Hamburg und Leipzig 1887, Verlag Leop. Voß; Hagenbach, Poggendorfs Annal. 1860, 365 nach Rakusin, Untersuchung des Erdöls, S. 131.

teilen vorbehalten ist. Das Ausflußgefäß A dient zur Aufnahme des Probeöls und wird bei Ausführung eines Versuchs bis zu den an den Seitenwänden befindlichen Markenspitzen ¹⁾ mit Öl gefüllt, während das aus Platin bestehende Ausflußröhrchen mit dem hölzernen, durch den Deckel geführten Stift c verschlossen wird. Durch das mit Leitungswasser zu füllende Erwärmungsbad B wird die Temperatur des Probeöls reguliert. Der zur Erwärmung dienende Kranzbrenner ist verschiebbar. Mittels des Meßkolbens, welcher bei 200 cm³ eine Marke besitzt, wird das ausfließende

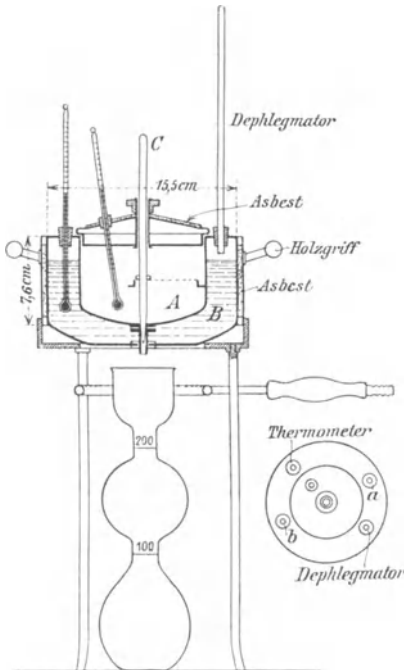


Fig. 15. Viskosimeter Engler-Holde.

Öl bzw. Wasser aufgefangen. Um jeden Versuch in sich zu kontrollieren, haben die Kolben auch bei 100 cm³ eine Marke, für abgekürzte Versuche (siehe S. 28) bzw. nur bei 50 und 100 cm³.

Die auf dem Apparat bestimmte Zähflüssigkeit (gewöhnlich Englergrad genannt) wird durch den Quotient aus Ausflußzeit von 200 cm³ Öl bei der Versuchstemperatur und derjenigen von 200 cm³ Wasser bei 20° ausgedrückt.

Bei der eben beschriebenen Apparatanordnung ist das Heizbad geschlossen, so daß man bei Temperaturen unter und bei 100° als Heizflüssigkeit gewöhnliches Wasser, bei noch höherer Temperatur Siedflüssigkeiten, z. B. Xylol, Anilin usw. benutzen kann. Öl darf bei Temperaturen über 90° als Badflüssigkeit nicht benutzt werden, da leicht Überhitzungen des Ausflußröhrchens stattfinden. Durch Einblasen von Luft durch ein Kranzrohr mittels eines Handgebläses (s. Fig. 26) wird der Temperaturengleich

befördert, durch Zugießen von Eiswasser bei b die Temperatur gemäßigt.

Damit man sich bei 100°, wo mit siedendem Wasser gearbeitet wird, von den Schwankungen des Barometerstandes unabhängig macht, setzt man auf eine der Tüllen des Bades den in Fig. 26 abgebildeten Druckregler, bestehend aus einem in Quecksilber tauchenden U-Rohr. Das Bad muß etwas über 100° heiß werden, etwa 100,5—100,75°, damit das Öl in A 100° annimmt. Dementsprechend taucht man den einen Schenkel des U-Rohres in das Quecksilber ein, falls der Barometerstand nicht hoch genug ist.

[! ¹⁾ Zweckmäßiger dürfte die Anbringung eines Überlaufs sein wie bei dem kleinen Viskosimetertyp von Holde (Fig. 24—26).

β) Bestimmung der Ausflußzeit von 200 cm³ Wasser bei 20°.

Dieser Wert wird von Zeit zu Zeit (etwa alle 6 Monate), 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.

Hierauf werden durch Regulierung der Stellschrauben am Untersatz des Apparates die drei Markenspitzen in eine Horizontalebene gebracht. Der Verschlußstift für die Wassereichungen darf nur zur Prüfung des Apparates mit Wasser dienen und vorher nicht mit Öl in Berührung gekommen sein. Man füllt das innere Gefäß mit destilliertem Wasser von 20° bis zu den Markenspitzen. Mittels des Wasserbades B hält man die Temperatur des Wassers in A auf 20°. Alsdann füllt man durch wiederholtes Lüften des Verschlußstiftes 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 Verschlußstift und bestimmt mittels eines genauen, $\frac{1}{5}$ s anzeigenden Chronoskops bei völlig ruhiger Wasseroberfläche die Ausflußzeit von 200 cm³ Wasser. Der Versuch ist mehrfach zu wiederholen. Wenn drei höchstens 0,5 s voneinander abweichende Ergebnisse vorliegen und die Werte nicht fortschreitend abnehmen, gilt die erste Versuchsreihe als beendet.

Nummehr wird der Apparat nochmals wie zuvor gereinigt und die Versuchsreihe wiederholt. Ergibt sich eine Übereinstimmung mit den Ergebnissen der ersten Reihe, so sind weitere Versuche unnötig, andernfalls sind sie bis zur Erzielung konstanter Ausflußzeiten fortzusetzen. Aus den 6 Werten der letzten Versuchsreihe wird die mittlere Ausflußzeit des Wassers (Eichwert) gebildet und auf 0,2 s abgerundet. Bei richtig gebauten Apparaten muß diese zwischen 50 und 52 s liegen. Der Arbeitsraum soll nicht zu warm sein.

Die Thermometer müssen nach den Prüfungsbestimmungen für Thermometer vom 25. Januar 1898 (Zentralblatt für das Deutsche Reich Nr. 6 vom 11. 2. 98) geprüft sein. Die Meßkolben sollen nur eine Marke bei 200 cm³ haben, der Gesamthalt soll mindestens 260 cm³ bei geeigneter Höhe (höchstens 23 cm) betragen. Man benutzt, wie später zur Prüfung von Ölen, völlig getrocknete Kolben, die auf Einguß geeicht sind.

γ) Bestimmung der Ausflußzeit der Öle.

Das Öl wird genau bis zu den Markenspitzen des gereinigten Apparates eingefüllt. Helle Öle, die Verunreinigungen enthalten, und dunkle 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 so anzuheizen, daß das Öl möglichst schnell auf die gewünschte Versuchstemperatur kommt. Durch Rühren des Versuchsoöls mit dem Thermometer, Drehen des Deckels und Bewegen des Wassers im Bade mit dem Luftrührer, sowie durch Lüften des Deckels oder Zugabe von kaltem Wasser zum Bade wird die Temperatur geregelt.

Nach Regelung der Temperatur des Öls setzt man den Meßkolben

zentriert unter die Ausflußöffnung und lüftet nunmehr den Verschlußstift unter gleichzeitigem Ingangsetzen des Uhrwerks.

Sobald das ausfließende Öl die Marke 200 cm³ am Meßkolben erreicht hat, wird das Laufwerk der Uhr gestoppt.

Sind nur Bestimmungen bei 1 oder 2 Wärmegraden auszuführen, so werden für jeden Grad je zwei Bestimmungen ausgeführt, aus welchen das Mittel gebildet wird. Sonst werden zwischen 20 und 50° wenigstens fünf, zwischen 20 und 150° wenigstens sechs Bestimmungen ausgeführt, deren Ergebnisse zu einer Kurve vereinigt werden; aus letzterer werden die Ausflußzeiten für die gewünschten Wärmegrade entnommen. Die Übereinstimmung der Einzelversuche vom Mittel für leichtflüssige und schwerflüssige Öle $\pm 0,5\%$, bei +50° bis zu $\pm 0,5\%$, für schwere Maschinenöle bis zu 1,6%, für Zylinderöle bis zu 3,5%. Auf verschiedenen Engler-Apparaten gibt das gleiche Öl bei +50° Abweichungen bis 2,5%. Öle, die bei normaler Wärme der Lager benutzt werden (Spindelöle, Maschinenöle, Wagenöle), prüft man in der Regel bei 20 und 50°, selten bei 30 und 40°, Zylinderöle bei 50 und 100°.

Bei Heißdampfzylinderölen, die oft Temperaturen bis zu 300° und darüber ausgesetzt sind, werden ganz vereinzelt Zähigkeitsbestimmungen bei 180, 200° usw. verlangt. Tatsächlich ist die Bestimmung bei +50 und +100° im allgemeinen ausreichend, da die Unterschiede in den Zähigkeiten der einzelnen Öle bei höheren Wärmegraden zu gering werden. Für Versuche bei 180°, 200° usw. ist zweckmäßig ein hartgelöteter Apparat nach Holde (Fig. 15) mit Dampfbad für Anilin (180°), Nitrobenzol (200°) oder Naphthalinfüllung zu benutzen. Die Temperatur des Probeöls hält sich wegen der Wärmeausstrahlungen natürlich etwas tiefer als diejenige des Bades und ist auch durch mehr oder weniger starkes Siedlassen des Bades abzustimmen. Da bei sehr hohen Temperaturen selbst die dickflüssigen Zylinderöle auf dem gewöhnlichen Englerapparat keine schärferen Unterschiede in der Zähigkeit mehr zeigen, hat Übbelohde für solche Bestimmungen im Anschluß an einen Vorschlag Englers einen Apparat mit engerer und längerer Ausflußkapillare und selbsttätiger Einstellung des Ölniveaus durch Überlauf konstruiert¹⁾. Es sei aber bemerkt, daß die auf diesem Apparat bestimmten Viskositäten natürlich nicht ohne weiteres mit den im Englerapparat gefundenen zu vergleichen sind.

δ) Änderungen der Zähflüssigkeit von Ölen.

Einzelne dunkle Öle, 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. Bei hellen und dunklen Destillatölen, welche in dünner Schicht keine festen Paraffin- oder Asphaltteilchen enthalten, treten die fraglichen Schwankungen nicht auf. Diese dürften in dem durch Erhitzen erfolgten Schmelzen und der bei kurzem Ab-

¹⁾ Bezugsquelle Sommer & Runge, Berlin-Friedenau.

kühlen 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 haben. Bei künstlich mit Paraffin im Überschuß versetzten hellen Ölen wurde letztere Annahme durch Versuche bestätigt.

Diese Schwankungen sind bei Erzielung vergleichbarer Zähigkeitswerte zu berücksichtigen, indem man bei denjenigen Ölen, welche in dünner Schicht feine feste Teilchen erkennen lassen, von vornherein die Möglichkeit einer Veränderung der bei 20° bestimmten Zähigkeit um $\pm 7-8\%$ zugibt 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 vornimmt. Nur in besonderen Fällen, z. B. wenn die gefundenen Werte nahe einer vorgeschriebenen Grenze liegen, wird man den zweiten Weg wählen. Jedoch ist dabei zu bedenken, daß solche Öle, die bei Zimmerwärme feste Paraffin- oder Asphaltteilchen zeigen (Zylinderöle), in der Regel nicht bei 20° geprüft werden; bei 50° aber, wenn alle festen Teilchen geschmolzen sind, können die Schwankungen des Flüssigkeitsgrades naturgemäß nicht auftreten.

ε) Abkürzung der Versuche.

Vierfacher Apparat. Zur gleichzeitigen Prüfung von vier Ölen dient das vierfache Englersche Viskosimeter (Anordnung von A. Martens), bei welchem vier Englersche Ausflußgefäße in einem großen Wasserbade W vereinigt sind (Fig. 17). Die Temperatur des Bades läßt sich durch das von der Turbine RS getriebene Schaufelrad T, Zufließenlassen von kaltem Wasser bei E oder Erwärmung des Bades durch eine kleine Gasflamme bequem regeln.

Für Versuche bei 100° benutzt man siedendes Wasser und den Quecksilber-Druckregler von Holde (s. Fig. 26, S. 39).

Bestimmung der Ausflußzeit kleinerer Flüssigkeitsvolumina bei normaler Auffüllung.

Dem Hauptübelstand des Englerapparates, der oft sehr zeitraubenden Dauer des Ausfließens von 200 cm³ Öl, begegnet man nach Holde (bestätigt von Singer¹), Edeleanu u. a.) dadurch, daß man die Ausflußzeit kleinerer Flüssigkeitsvolumina bestimmt und aus dieser die vorgeschriebene Ausflußzeit von 200 cm³ berechnet. Die Ausflußzeiten kleiner Volumina, z. B. 50 oder 100 cm³, stehen nämlich zu der Ausflußzeit von 200 cm³ in einer für alle nicht zu dünnflüssigen Öle gleichen proportionalen Beziehung. Man hat die Ausflußzeiten von 20 cm³ mit 11,95, von 50 cm³ Öl mit 5,03, diejenigen von 100 cm³ mit 2,353 zu multiplizieren, um die Ausflußzeiten von 200 cm³ zu erhalten. Diese gesetzmäßige Beziehung gilt für alle Öle, von welchen 200 cm³ wenigstens 3 min bei der Versuchstemperatur fließen, d. h. die den Englergrad > 5 haben. Als Meßgefäße werden die in Fig. 18 und 26 abgebildeten Kolben benutzt.

Aus den Ubbelohdeschen Tabellen zum Englerschen Viskosimeter²) kann man für die bei 50, 100 und 200 cm³ beobachteten

¹) Petrol. 2, 555 (1906/07).

²) Verlag S. Hirzel, Leipzig.

Ausflußzeiten (bei einem Wasserwert von 50—52) direkt den Englergrad entnehmen.

ζ) Bestimmung der Ausflußzeit bei kleiner Anfangsauffüllung.

Wenn die zu den üblichen Versuchen erforderlichen Ölmengen fehlen, z. B. wenn aus Gemischen von fettem und Mineralöl letzteres zur näheren Prüfung auf seine Eigenschaften extrahiert wird und nur wenige Prozente des

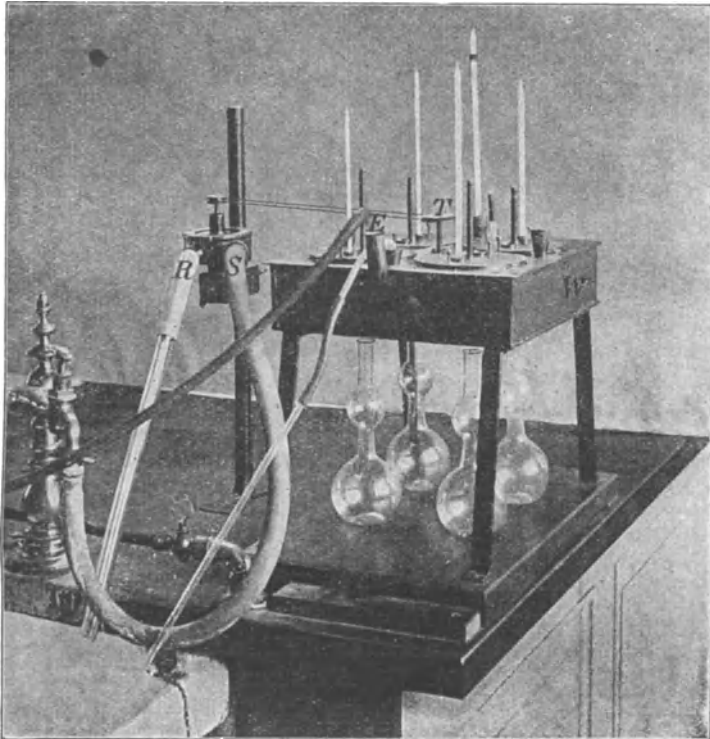


Fig. 17. 4 faches Engler-Viskosimeter.

Mineralöls in dem Gemisch vorhanden sind, kann man sich der abgekürzten Viskositätsbestimmung nach Holde bedienen, indem man eine kleinere, vor dem Versuch auf 20° erwärmte Ölmenge, z. B. 45 cm³, in den Englerschen Apparat einfüllt und die Ausflußzeit von 20 cm³ Öl unter Verwendung geeigneter Meßzylinder bestimmt. Um für diesen Fall die Ausflußzeit von 200 cm³ Öl zu berechnen, ist die Fließzeit von 20 cm³ mit 7,25 zu multiplizieren. Das Bad des Apparates bringt man zweckmäßig vor Einfüllung des Probeöls gleichfalls auf die erforderliche Versuchstemperatur. Statt

der Ausflußzeit von 20 cm³ und des Auffüllungsvolumens von 45 cm³ kann man natürlich auch andere Volumina für die Auffüllung und Bestimmung der Ausflußzeit wählen, nachdem man durch Vergleichsversuche an verschiedenen Ölen die Umrechnungskoeffizienten für die Ermittlung der Normalausflußzeit von 200 cm³ festgestellt hat.

Nach Gans¹⁾, Offermann und Edeleanu, welche die Holdeschen Feststellungen bestätigten, betragen die Umrechnungskoeffizienten:

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	

7) Bestimmung mittels Zehntelgefäß nach Ubbelohde²⁾.

Das von der Firma Sommer & Runge gebaute Viskosimeter mit Zehntelgefäß (Fig. 18) gestattet, mit 20 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, an Stelle der drei Marken im Hauptgefäß die Füllhöhe an.

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.

Die Abmessungen des Hauptgefäßes und des Ausflußröhrchens entsprechen den amtlichen Eichvorschriften für das Engler'sche Viskosimeter (vgl. S. 25). Die Abmessungen des Zehntelgefäßes weichen in Rücksicht auf die im Verhältnis zu seinem Inhalt großen Volumina des Thermometers und des Verschlußstiftes etwas von den Werten ab, welche aus den Abmessungen des Hauptgefäßes abgeleitet sind. Es sollen betragen: die Weite (innerer Durchmesser) des Zehntelgefäßes 33,8 mm, die Höhe der Markenspitze über der unteren Röhrchenmündung 52,5 mm. Werden diese Abmessungen eingehalten, so liefern nach den Untersuchungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bei

¹⁾ Chem. Umsch. 6, 221 (1899).

²⁾ K. Scheel, Petrol. 12, 873 (1917).

jeder Temperatur Hauptgefäß und Zehntelgefäß 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 Ge-

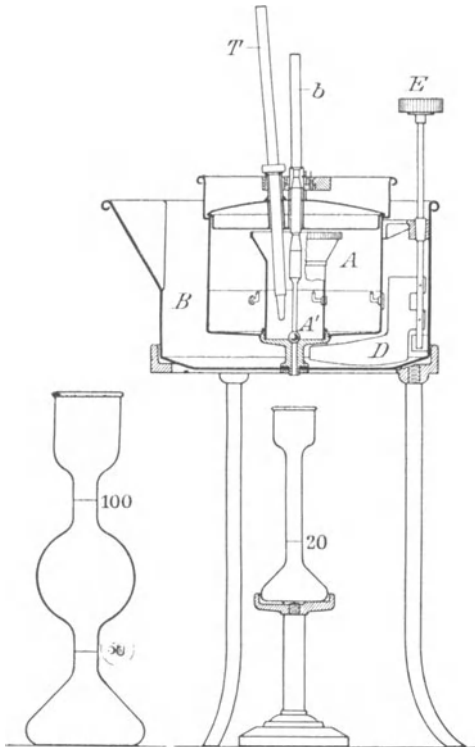


Fig. 18. Viskosimeter mit Zehntelgefäß.

naugigkeit zu messen sind, werden bei der Prüfung des Apparates in der Reichsanstalt ermittelt.

ð) Benutzung des Kapillarviskosimeters zur Ermittlung der Englergrade.

Bei Ölmengen unter 20 cm³ bedient man sich des Kapillarviskosimeters (Fig. 11, S. 11) und der untenstehenden Formel von Ubbelohde zur Berechnung der Englergrade aus den Ausfluß-

zeiten aus der Kapillare. Als Beispiel sei hier gleich eine Rechnung ausgeführt für den Fall, daß die Eichung der Kapillare mit Wasser von 0° vorgenommen ist und der Englergrad oberhalb 10 liegt.

Versuchstemperatur: 20° .

Eichwert der Kapillare: 1,271 (Ausflußzeit von Wasser von 0°).

Spez. Gewicht des Öls bei 20° : 0,9132.

Fließzeit des Öls: 2 min 15 s = 135 s.

$$E = \frac{\text{Fließzeit in Sek.}}{\text{Eichwert bei } 0^{\circ} \times \text{spez. Gew. bei d. Vers.-Temp.} \times 4,072} \\ = \frac{135}{1,271 \times 0,9132 \times 4,072} = 28,6.$$

Die Berechnung der spez. Zähigkeit aus den Englergraden nach Ubbelohde, ist S. 21 beschrieben.

Bezieht man die spez. Zähigkeit auf Wasser von $0^{\circ} = 1$, die Englergrade aber auf Wasser von $20^{\circ} = 1$, so ist hiernach:

$$(\eta) = s \left(4,072 E - \frac{3,518}{E} \right).$$

Darin bedeutet (η) die gesuchte spez. Zähigkeit, s das spez. Gewicht des Öls bei der Versuchstemperatur und E den Englergrad des Öls.

Die Formel gibt Aufschluß über die auffallende Feststellung, daß die spec. Zähigkeit 0,6 bis 4,4 mal so groß ist als der Englergrad.

Dies liegt daran, daß beim Englerapparat für die große Weite des Ausflußrohres die Poiseuillesche Formel nicht mehr gilt, und daß aus diesem Grunde beim Auslaufen der Flüssigkeit nicht nur die Zähigkeit, wie beim Kapillarviskosimeter, sondern noch Beschleunigungen der Flüssigkeiten usw. hinzukommen, die bei ungleicher Zähigkeit ganz verschieden wirken.

Die Abweichungen der Englergrade von der spez. Zähigkeit (Wasser von $0^{\circ} = 1$) gehen schon bis 80 %/o. Man darf daher niemals die Englergrade zu hydrodynamischen Berechnungen, z. B. für die Widerstände in Rohrleitungen, in Lagern usw. benutzen.

Setzt man in die obige Formel die Werte für Wasser von 20° ein, so ist

$$0,558 = 0,998\ 824 \left(4,072 \cdot 1 - \frac{3,518}{1} \right).$$

Wie ersichtlich, beträgt in diesem Falle der negative Teil in der Klammer etwa 6 mal so viel 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 als die zur Überwindung der Zähigkeit erforderliche Arbeit.

Infolgedessen ist die Auslaufzeit des Wassers auf diesem Apparat etwa 7 mal so groß, als 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 ¹⁾. Oberhalb E = 10 kann deshalb die vereinfachte Formel

$$(\eta) = s \cdot 4,072 \cdot E$$

zur Berechnung dienen.

Nach Holde (s. S. 21) ist zu den so gefundenen spezifischen Zähigkeiten noch eine Korrektur von + 4,2 % hinzuzufügen.

2. Das Lamansky-Nobelsche Viskosimeter ²⁾

(Fig. 19 a u. b) wird in Rußland bisweilen neben dem Englerschen Viskosimeter benutzt.

Das metallene Ausflußgefäß A trägt unten den als Ausflußröhren dienenden Metallpfropfen D, dessen Öffnung durch den mit Holzspitze versehenen Metallstab M verschließbar ist. Als Erhitzungsbad dient das Wasserbad B, welches durch die im Dampfkesselchen C entwickelten Wasserdämpfe erhitzt werden kann. Zur gleichmäßigen Verteilung der Temperatur im Bad dient der Rührer H (Fig. 19b).

Nach Füllung des Gefäßes A mit Öl und Erreichung konstanter Temperatur läßt man durch Lüften des Stiftes das Öl 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 s (Fehler ± 1) beträgt. Die Länge des Ausflußröhrchens soll genau 10 mm betragen.

Die Versuche werden in der Regel bei + 50° ausgeführt. Als Viskosität gilt der Quotient zwischen Ausflußzeit von 100 cm³ Öl und 100 cm³ Wasser von 50°.

Die Mängel des L.N. Viskosimeters bestehen in der umständlichen Reinigung und Bedienung des Apparates und in der großen zu den Versuchen nötigen Ölmenge (400 cm³); s. die Bemerkungen über

¹⁾ Diese Ermittlungen erklären die von mir vor 30 Jahren festgestellte Tatsache, daß die auf Rüböl als Einheit bezogenen, nach Engler und Traube bestimmten relativen Zähigkeiten ziemlich gut übereinstimmen. Holde.

²⁾ Wischin und Singer, Chem. Umsch. 4, 89 und 243 (1897).

Abkürzung der Versuche nach Engler S. 29. Dagegen läßt sich wegen der konstanten Druckhöhe aus der Ausflußzeit eines

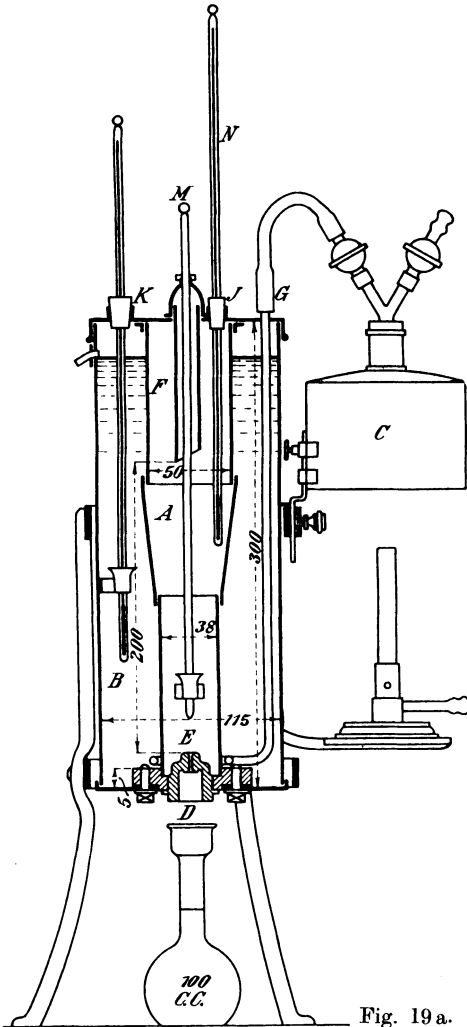


Fig. 19 a.

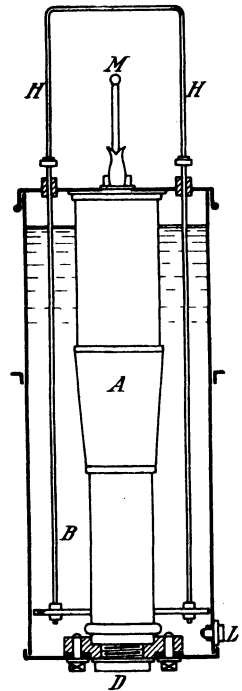


Fig. 19 b.

Fig. 19 a u. b. Lamansky-Nobel-Viskosimeter.

beliebigen kleineren Volumens ohne weiteres die Ausflußzeit der vorgeschriebenen 100 cm³ berechnen.

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

Zähfl. L.N.	
Engler	1,13—1,18,
für zähflüssige Maschinenöle und für Zylinderöle	1,20—1,26.

3. Das Redwoodsche Viskosimeter (Fig. 20)

nimmt in England annähernd dieselbe Stellung ein wie das Englersche Viskosimeter in Deutschland, nur schien die Sicherheit

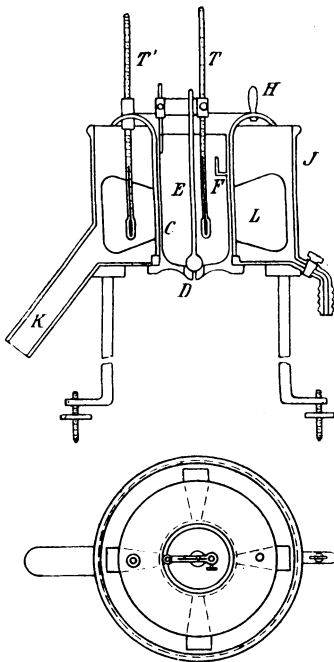


Fig. 20. Redwood-Viskosimeter.

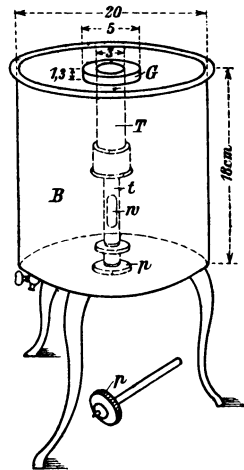


Fig. 21. Saybolt-Viskosimeter.

der Herstellung von Apparaten mit genau gleichen Abmessungen vor dem Krieg nicht so weit gefördert zu sein wie in Deutschland beim Englerschen Apparat.

Es besteht aus einem kupfernen, versilberten Ölbehälter C, etwa 47,63 mm im Durchmesser und 88,90 mm hoch. Der Boden dieses Zylinders trägt ein Achatauslaufrohr, dessen becherförmige

Vertiefung mittels eines Stiftes E verschlossen werden kann. Die Temperatur der Flüssigkeit wird mit Hilfe der Flügel L, die durch die Handhabe H in Bewegung gesetzt werden, gleichmäßig verteilt.

Versuchsausführung: Der Mantel J wird für Temperaturen bis zu 95° mit Wasser, bei höheren Temperaturen mit einem geeigneten Mineralöl gefüllt. Das zu prüfende Öl, das filtriert, getrocknet und auf dieselbe Temperatur gebracht worden ist, wird bis zur Marke F eingefüllt. Ein enghalsiger 50 cm^3 -Kolben wird unter das Ausflußrohr in ein Gefäß mit einer Flüssigkeit von der Temperatur des Öls gestellt. Alsdann wird der Stift E in die Höhe gezogen und die Zeit der Füllung des Kolbens bis zur 50 cm^3 -Marke beobachtet.

4. Saybolt-Viskosimeter

(Fig. 21) wird in Amerika sehr viel verwendet.

Das 8 cm lange und 3 cm weite Messingrohr T von etwa 66 cm^3 Inhalt setzt sich fort in ein inneres Rohr t, in dem sich zwei gegen-

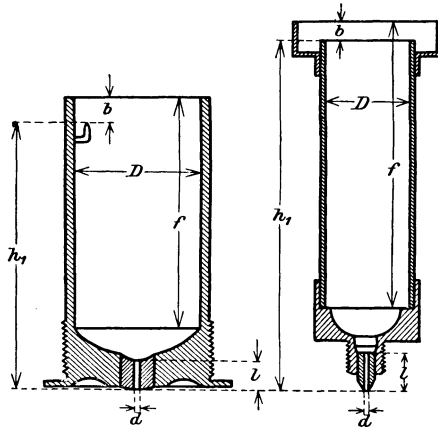


Fig. 22. Ölgefäß des Redwood-Viskosimeters.

Fig. 23. Ölgefäß des Saybolt-Viskosimeters.

überliegende Fenster w befinden. t ist in dem Teil p eingeschraubt, welcher ein Mundstück mit der Öffnung von $1,75 \text{ mm}$ Durchmesser trägt. Der innere Teil von p besitzt eine Erweiterung zur Einsetzung eines Verschlußstöpsels; das obere Ende von T trägt einen Kranz von Löchern, die in die Galerie G führen. Der ganze Apparat ist eingebettet in ein Wasserbad B, das zwei mit w korrespondierende Fenster trägt.

Der Apparat wird bei p zunächst 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.

Wie neuere Untersuchungen von W. Meißner gezeigt haben, weisen die verschiedenen im Gebrauch befindlichen Saybolt-apparate gegeneinander manchmal Unterschiede auf, weshalb die auf einem Apparat gefundenen Werte nicht auf alle anderen übertragbar sind.

Die wesentlichsten Teile des Redwoodschen und Saybolt-schen Apparates sind in Fig. 22 und Fig. 23 schematisch im Querschnitt dargestellt. Die in den Figuren eingezeichneten, mit Buchstaben versehenen Maße haben bei den von Meißner¹⁾ untersuchten Apparaten folgende Größe:

Tabelle 3.

Dimensionen für	Redwood-	Saybolt-sches
	sches Viskosi- meter cm	Universal- Viskosimeter cm
Durchmesser des Ausflußgefäßes D	4,655—4,691	2,968
Anfängliche Druckhöhe h_1	9,328—9,615	12,688
Länge des Ausflußröhrchens. l	0,986—1,023	1,411
Mittlerer Durchmesser desselben d	0,158—0,163	0,178
Aus den Figuren ersichtliche Dimensionen	b	0,900
	f	8,64

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

Die Ausflußzeiten τ_r des Redwoodschen Apparates und τ_s des Saybolt-Viskosimeters 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 4% , für τ_s bis 2% .

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

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

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

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

Vergleichung bei verschiedenen Temperaturen hat ergeben, daß das Verhältnis von Redwoodgrad zu Englergrad bei 20° 1,038 bis 1,109 beträgt, bei 50° 1,148 bis 1,180. Das Verhältnis von Redwoodgrad zu Englergrad nimmt bei steigendem Englergrad bis etwa $E = 15$ zu und wird dann wieder etwas kleiner.

5. Metallviskosimeter von Holde.

Das Englersche Viskosimeter hat trotz der seit seinem Bestehen zahlreich daran vorgenommenen Verbesserungen noch erhebliche, z. T. durch die Abmessungen bedingte Mängel, die

man bisher aus Gewohnheitsgründen in Kauf genommen hat. Die Mängel liegen in der ungeeigneten wärmetechnischen Anordnung, z. B. dem sehr breiten Ölgefäß, das die Temperatureinstellung erschwert, der unbequemen langwierigen Einstellung des Ölniveaus auf die 3 Markenspitzen, welche bei Wiederholungsversuchen, Übergang zu Versuchen bei höheren Temperaturen erneut Öffnen des Apparates und Neueinstellung auf die Markenspitzen erfordert. In dem nachfolgend beschriebenen Metallviskosimeter sind die jahrzehntelangen Erfahrungen des Verf. bei technischen Zähigkeitsbestim-

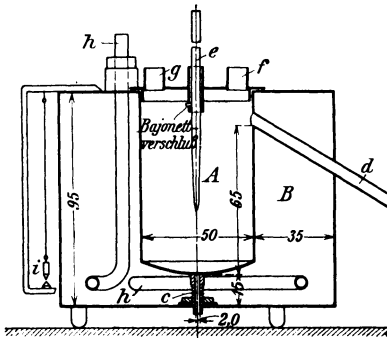


Fig. 24.

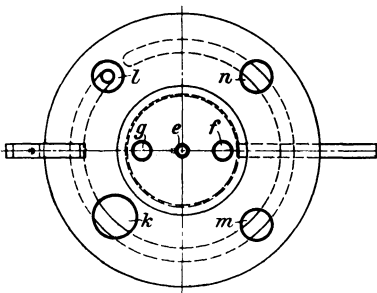


Fig. 25. Metallviskosimeter von Holde (Querschnitt und Grundriß).

mungen so verwertet, daß die Mängel des Englerapparates tunlichst vermieden sind. Der Apparat stellt ein Versuchsmodell

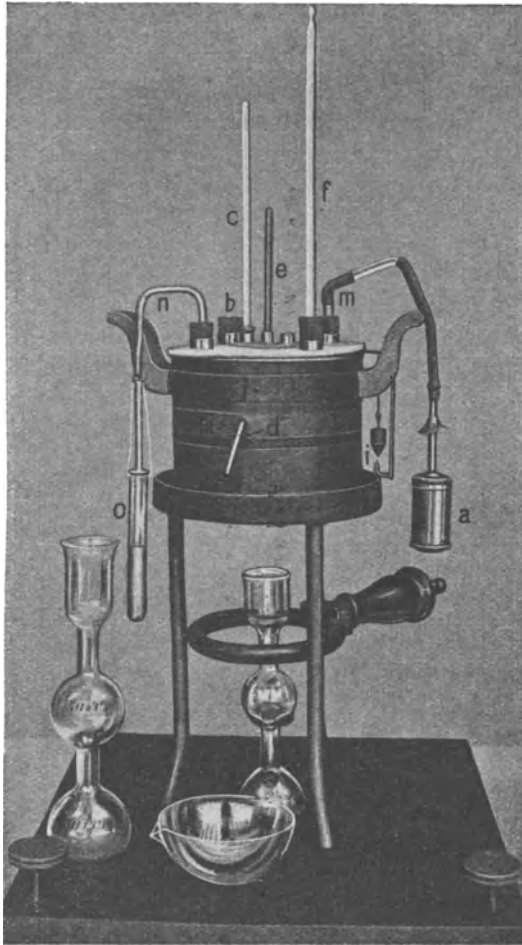


Fig. 26. Metallviskosimeter von Holde¹⁾.

(Verfertiger Mechaniker Richard Heiser-Lichterfelde) dar, welches sich bewährt hat, aber, da es während des Krieges entstanden ist, weiterer Nachprüfung bedarf.

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

Fig. 24 und Fig. 25 stellen die schematischen Querschnitte und Aufsichten, Fig. 26 die Gesamtansicht (s. a. Fig. 93, S. 259) dar.

Das Ölgefäß ist über halb so schmal, das Bad aber breiter, die Ausflußhöhe (80 mm) höher als beim Englerapparat. Die Auffüllung des Öles bis zu den Markenspitzen ist durch das Überlaufrohr d ersetzt, wodurch erhebliche manuelle und wärmetechnische Vorteile erzielt sind. Der Kranzrührer h (Fig. 24—25) gestattet durch das Handgebläse a Rühren mit Luft im Wasserbad B. Für Versuche bei 100° dient, da alsdann mit siedendem Wasser in B gearbeitet wird, der schon früher erwähnte Druckregler n o. Dieser beruht darauf, daß durch das Quecksilber im Gefäß o, durch welches der Dampf aus B hindurchgehen muß, ein kleiner Überdruck entsteht, dessen Höhe man je nach dem herrschenden Barometerstand einstellt. Man erhält wegen der Wärmeausstrahlungen in A nur 100°, wenn das Wasser in B etwas über 100° siedet. Die Einfüllung des Öles in A geschieht mittels eines Trichters durch die Tülle im Deckel.

Es werden die Ausflußzeiten von 25 und 50 oder 50 und 100 cm³ Öl oder bei sehr dünnen Ölen nur von 100 cm³ unter Benutzung der abgebildeten Meßkolben bestimmt, je nachdem

Tabelle 4.
Vergleichung von Englergraden, spez. und absol.

I Öl Nr.	II Spez. Gewicht × 10 ⁴ bei					III Englergrad				IV Spez. Zähigkeit (bezogen auf Wasser von 0° = 1) (η) berechnet aus III			
	15°	20°	25°	50°	100°	20°	25°	50°	100°	20°	25°	50°	100°
	a	8227	8193	—	—	—	1,26	—	—	—	1,916	—	—
b	9094	9060	—	8856	—	16,4	—	3,72	—	60,39	—	12,59	—
c	9023	8989	—	8785	—	19,7	—	3,96	—	71,95	—	13,39	—
d	9084	9050	9016	8846	—	41,4	28,8	6,44	—	152,5	105,6	22,72	—
e	9256	9222	—	9018	8678	53,6	—	7,24	1,71	200,7	—	26,15	4,27
f	9193	—	—	—	8615	—	—	—	4,46	—	—	—	14,97

das zu prüfende Öl dickerflüssig oder dünnerflüssig oder sehr dünnflüssig ist. sec. 100/50 cm³ = 2,65; sec. 100/25 cm³ = 5,91.

In Tab. 4 sind vergleichende, mit 6 verschiedenen zähflüssigen Ölen auf vorstehend beschriebenem Viskosimeter, sowie auf dem Englerapparat und dem Kapillarviskosimeter (S. 11) ausgeführte Versuche zusammengestellt. Wenn man nach diesen Versuchen die Ausflußzeiten (s) auf dem neuen Viskosimeter als Ordinaten, die absoluten Zähigkeiten $[\eta]$ als Abszissen aufträgt, so bilden die Treffpunkte der nach vorstehender Tabelle vorgenommenen Ordinaten- und Abszisseneintragungen eine gerade Linie, von der nur sehr kleine Abweichungen im Anfang stattfinden.

Für die Beziehungen zwischen s (sec/100 cm³ Hold e), E und $[\eta]$ hat K. Scheel die folgenden Gleichungen (s. a. Nachträge):

$E = 0,114 + 0,015714 \cdot s$ und $[\eta] \cdot 10^2 = -2,73 + 0,110704 s$ ermittelt, die es gestatten, die Werte von $[\eta]$ bzw. $[\eta] \cdot 10^2$, d. h. (η) bez. auf Wasser von 20°, und E mit einer für technische Zwecke ausreichenden Genauigkeit (Fehler bei $[\eta] > 0,24$ maximal 2,4 bis + 2,7% gegenüber dem wirklichen $[\eta]$) zu berechnen. Bei dünneren Ölen ($[\eta] = 0,04$ bis 0,22), wie sie als Schmieröle aber kaum in Frage kommen, betragen die Abweichungen + 5 bis - 12%

Zähigkeiten mit Ausflußzeiten nach Hold e.

V				VI Spez. Zähigkeit (bez. auf Wasser von $\eta = 1$) (bestimmt nach Traube- Ubbelohde)	VII				VIII			
Spez. Zähigkeit (bezogen auf Wasser von $\eta = 1$) (η) + 4,2% (korrigiert nach Hold e)					Absolute Zähigkeit $[\eta]$ (berechnet aus V durch Multiplikation mit 0,01797)				Ausflußzeit s von 100 cm ³ auf dem Hold e- Apparat sec			
20°	25°	50°	100°	20°	20°	25°	50°	100°	20°	25°	50°	100°
1,996	—	—	—	1,78	0,0359	—	—	—	62,0	—	—	—
62,93	—	13,12	—	64,9	1,131	—	0,236	—	1019	—	223	—
74,97	—	13,94	—	74,9	1,347	—	0,251	—	1247	—	257	—
158,9	110,0	23,67	—	156,7	2,86	1,98	0,425	—	2642	1819	414	—
209,1	—	27,24	4,44	212,4	3,76	—	0,490	0,080	3397	—	470	92,7
—	—	—	15,60	—	—	—	—	0,2803	—	—	—	278

gegenüber dem wirklichen $[\eta]$. Auch die Ubbelohdesche Umrechnungsformel zur Berechnung von (η) aus E ist, wie oben gezeigt wurde, für sehr dünnflüssige Öle fehlerhafter als bei zäherflüssigen Ölen.

6. 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 (Viskosität als Ordinaten, Prozentgehalt als Abszissen 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.

Es entsteht oft die Aufgabe, ein Öl von bestimmter Zähigkeit aus 2 Ölen von bekannter Zähigkeit zusammenzumischen. Um den empirischen Weg, auf den man bisher angewiesen war, zu vermeiden, hat F. Schulz²⁾ auf Grund von Versuchen die Konstanten bzw. Formeln ermittelt, mit deren Hilfe die zur Mischung und Erzielung einer gewünschten Zähigkeit erforderlichen Prozentsätze der beiden Öle nach seiner Meinung sich berechnen ließen.

Die von Schulz aufgestellten Formeln für die Berechnung der Zähigkeit von Gemischen mit 5—95 Vol-% des viskoserer Öles haben sich aber bei der Nachprüfung von verschiedenen Seiten als völlig unzuverlässig erwiesen.

Berechnet man z. B. für ein Gemisch von je 50 T. eines Öles vom Englergrad 12,7 und 9,5 den Englergrad G_{50} nach der Formel von Schulz, so ergibt sich G_{50} zu 13,1, also größer als der Englergrad des viskoserer Öles! Für die Mischung von je 50 T. eines Öles vom Englergrad 19,7 und 16,4 ergab sich nach der Schulz-

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

²⁾ Chem. Umsch. 16, 297 (1909).

schen Formel der Englergrad 22,3; der Versuch ergab aber den Englergrad 18,8 oder $[\eta] = 69,02$; nach der bloßen Mischungsregel hätte sich 18,05 als Englergrad berechnet.

IV. Oberflächenspannung.

(Kapillaritätskonstante.)

Die Oberflächenspannung (α) spielt bei der Wirkung der Schmiermittel¹⁾ zwischen den Gleitflächen (siehe S. 45 Fußnote und S. 242), des Aufstiegs von Schmierölen und Leuchtölen in den Dochten (siehe S. 195), bei der Beruhigung der Meereswellen durch Öl, beim Schäumen der Seife (siehe VII. Kapitel) eine Rolle. Wenn auch Bestimmungen der Oberflächenspannung (Kapillarität) im allgemeinen bei der technischen Analyse der Fette und Öle sowie der ihnen verwandten Stoffe zu deren Unterscheidung bisher nicht herangezogen werden konnten, weil die Unterschiede in den Oberflächenspannungen der einzelnen Typen von fetten Ölen usw. zu gering sind, so sei doch kurz auf die Definition und Ermittlung dieser Größe für die erwähnten besonderen technologischen Bedarfsfälle eingegangen.

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

K. Arndt²⁾ definiert die Oberflächenspannung wie folgt: Jede Flüssigkeitsmenge strebt, 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 anschauliche, an den Seifenblasen geübte Darstellung der einer Vergrößerung der Oberfläche entgegenstehenden Kraft einer Flüssigkeit gibt Zehnder³⁾: Die noch nicht ganz zur fertigen Kugel geschlossene Seifenblase versucht, solange sie sich nicht als Kugel von dem Blasrohr abgelöst hat, die Luft zurückzutreiben.

¹⁾ Ubbelohde, Petroleum 7, 773 (1911/12); s. a. Fußnote S. 45.

²⁾ l. c. S. 512 ff.

³⁾ Grundriß der Physik 1914, II. Aufl., S. 58. Verl. der H. Lauppischen Buchhandlung, Tübingen.

Dies zeigt sich, wenn man die zurückweichende Luft durch das Mundstück des Blasrohrs auf eine Kerzenflamme einwirken und diese dadurch erlöschen läßt. Bei der fertigen Seifenblase ist die Luft in dieser durch die Oberflächenspannung der Flüssigkeit stark gepreßt, weshalb beim Platzen der Blase kleinste Flüssigkeitsteilchen nach allen Seiten fortgeschleudert werden.

Da die Vergrößerung der Oberfläche einer Flüssigkeit dem Bestreben der Flüssigkeit, die geringste Oberfläche — Kugelgestalt — anzunehmen, entgegensteht, ist zur Überwindung der Kugeloberfläche bzw. der diese bedingenden Oberflächenspannung eine gewisse Kraft erforderlich (Freundlich ¹⁾). Nach der obigen Formel:

$$\text{Oberflächenenergie} = a \cdot \omega$$

ist $a = \text{Oberflächenenergie/Oberfläche}$,

d. h. = der pro Flächeneinheit gerechneten Oberflächenenergie.

Eine frei schwebende Flüssigkeitsmenge, auf die keine äußeren Kräfte wirken, wird also stets Kugelgestalt annehmen, wie z. B. ein Tropfen eines in wässrigem Alkohol nicht löslichen Öles, der in einem wässrigen Alkohol vom spez. Gewicht des Öles als Kugel schwebt ²⁾, da die abwärts ziehende Kraft der Erdschwere aufgehoben ist, oder mehrere solcher Tropfen vereinigen sich dementsprechend stets zu einer Kugel, wenn nicht auseinander-treibende, z. B. elektrische Kräfte der Kugelbildung entgegenwirken.

Methoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung ³⁾.

a) Für die Grenzfläche Flüssigkeit/Gas.

In Frage kommen hier:

1. die Methode der schwingenden Strahlen,
2. „ „ „ „ Tropfen (Lenard),
3. „ „ „ Ermittlung der Oberflächenwellen (L. Matthiessen ⁴⁾, Grunmach ⁵⁾).

¹⁾ Kapillarchemie 1909, S. 4. Akad. Verlagsgesellschaft m. b. H.

²⁾ Siehe die spezifischen Gewichtsbestimmungen kleiner Ölmengen nach diesem Verfahren S. 5.

³⁾ Freundlich, l. c. S. 14 ff.

⁴⁾ Wied. Ann. 38, 118 (1889).

⁵⁾ Drud. Ann. 3, 659 (1900); 4, 367 (1901); 6, 559 (1901); 9, 1261 (1902).

Letztere Methode beruht auf der Messung der durch eine schwingende Stimmgabel auf der zu prüfenden Flüssigkeit erzeugten Wellen.

b) Für feste Grenzflächen.

Von den Meßmethoden zur Bestimmung der Oberflächenspannung, bei denen diese festen Oberflächen gegenüber geprüft wird, sind am bekanntesten:

1. die Messung der Oberflächenkrümmung (Helmholtz-König),
2. die Bestimmung des Tropfengewichts oder der Tropfenzahl,
3. die gebräuchlichste, die Methode der Messung der kapillaren Steighöhe und
4. mittels der Mohrschen Wage (Wilhelmy).

Die für feste Grenzflächen in Betracht kommenden Methoden sind dadurch weniger einfach, daß bei ihnen die Benetzung der festen Flächen zu berücksichtigen ist.

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 bestimmbar Randwinkel ¹⁾.

1. Bestimmung der Oberflächenkrümmung (Helmholtz-König); je größer a , um so größer die Krümmung.

Freundlich ²⁾ rechnet die Methode noch zu denjenigen der Gruppe a, weil Berührung der Flüssigkeit mit festen Flächen nur an dem scharfen Rand des Rohrendes stattfindet, in dem sich die Flüssigkeit befindet.

Die Methode erfordert aber umständliche Berechnungen.

¹⁾ Diese Betrachtungen sind z. B. wichtig für die Beurteilung der Brauchbarkeit ölfreier Schmierölersatzstoffe, denen es zwar nicht an der erforderlichen Viskosität, 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.

²⁾ l. c. S. 20.

Grundsätzlich von dieser Methode kaum verschieden ist diejenige von Quincke, bei welcher die Maße großer flacher, auf ebener Unterlage ruhender Tropfen bestimmt werden.

Die Berechnung ist auch verwickelt.

2. Tropfenmethoden ¹⁾.

a) Bestimmung des Tropfengewichts.

Die Tropfenmethoden beruhen auf der Tatsache, daß ein an einer horizontalen Kreisfläche gebildeter Tropfen abreißt, wenn sein Gewicht = dem Produkt aus der Oberflächenspannung und 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 Kapillare 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.

Diese Grenze wird aber nur unter besonderen Umständen erreicht, da, wie gesagt, abfallende Tropfen stets kleiner sind.



Fig. 27a.

Man läßt nach Kohlrausch die Flüssigkeit aus einer vertikal stehenden, unten eben geschliffenen und daselbst sehr gut benetzten Kapillarröhre mit dicker Wandung sehr langsam austropfen und wägt eine gezählte Menge von Tropfen. Beträgt das Gewicht des einzelnen Tropfens m mg und der äußere Halbmesser der Röhre r mm, so ist $a = m/(r \cdot \Phi)$.

Der Korrektionsfaktor Φ leitet sich aus einer in Kohlrausch angegebenen Tabelle ab.

Wenn man aber das Tropfenmundstück wie in Fig. 27a formt und unten auf Hochglanz poliert, so ist das Gewicht des abgefallenen Tropfens sehr genau definiert und proportional der Oberflächenspannung.

¹⁾ 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, II. T., S. 1701 ff., sowie Ostwald-Luther, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physiko-chemischer Messungen, III. Aufl., 1910, S. 237.

stens 4—5 Sekunden beträgt. Mit Hilfe einer Skala, die auf der Röhre oberhalb und unterhalb der Kugel eingeritzt ist, kann man noch Bruchteile eines Tropfens bis auf 0,05 Tropfen = 0,5 Dezitropfen schätzen, indem man durch einen Vorversuch bestimmt, wieviel Skalenteile oben und unten einem Tropfen entsprechen. Um scharf abzulesen, hält man, solange die Flüssigkeit sich auf der Skala fortbewegt, einen Finger oben auf die Öffnung, um beim Beginn des Versuches — indessen nur dann — den Abfluß zu verlangsamen. Die Abtropffläche muß völlig frei von Fett sein und vollkommen benetzt werden; es dürfen sich keine größeren Luftblasen im Tropfen bilden. Die Abtropfgeschwindigkeit, welche durch die Kapillarröhre reguliert wird, darf nicht zu groß sein, da sie andernfalls die Tropfengröße nicht unwesentlich beeinflusst. Keinesfalls sollen mehr als höchstens 20 Tropfen in der Minute sich loslösen. Es ist ratsam, für Flüssigkeiten von sehr verschiedener Oberflächenspannung verschiedene Stalagmometer zu verwenden. (Es werden von der Firma Fr. Köhler Etais mit drei Stalagmometern abgegeben, unter denen sich ein gerades Stalagmometer befindet wie das (S) der Fig. 27b, für zähe Flüssigkeiten, während die beiden anderen rechtwinklig gebogenen Apparate sich nur durch die Größe des Flüssigkeitsvolumens unterscheiden. Hat man genügend Flüssigkeit zur Verfügung und wünscht man eine möglichst große Genauigkeit, so gelangt das Stalagmometer mit größtem Volumen zur Verwendung.) Die Tropfenzahl für Wasser bei einer bestimmten Temperatur ist auf jedem Apparat eingraviert. Da mit zunehmender Temperatur, mit der Abnahme der Oberflächenspannung die Tropfenzahl etwas vergrößert wird, so ist es ratsam, den Apparat im Thermostaten bei konstanter Temperatur zu montieren, wie es die Fig. 27b zeigt.

Indessen wird auf je 100 Wassertropfen die Zunahme der Tropfenzahl bei einer Steigerung der Zimmertemperatur um 5° nur etwa 1 Tropfen betragen. Mithin kann man die Untersuchungen auch ohne Thermostaten vornehmen, in welchem Falle die Temperaturkorrektion im allgemeinen nur sehr gering ist. Die erforderlichenfalls filtrierte Flüssigkeit wird mittelst des Mundes oder eines Gummiballes emporgesaugt; dann läßt man sie ausfließen, und zählt einfach die Zahl der Tropfen, welche in dem abgegrenzten Volumen enthalten sind. Bei Untersuchungen, für die keine große Genauigkeit verlangt wird, kann man die Flüssigkeit infolge des eigenen Gewichtes ausfließen lassen. In diesem Falle nimmt aber in dem Maße, wie das Niveau der Flüssigkeit in der Röhre niedriger wird, der Druck, der sie ausfließen läßt, ab. Will man also eine größere Genauigkeit erreichen, so muß man das Stalagmometer mit einem Druckapparat verbinden (wie in Fig. 39 von L. Asher¹⁾).

Bei dem Traubesehen Apparat werden, wie schon gesagt, nicht die Tropfen gewogen, sondern die Zahl der Tropfen wird gezählt. Wenn Z die Tropfenzahl bei 15° für die zu untersuchende Flüssigkeit und Z_w die Tropfenzahl des Wassers bei derselben

¹⁾ Neuberger, loc. cit. S. 1560, s. a. L. Asher in Tigerstedts Handbuch der physiologischen Methodik I, II, 223 (Leipzig 1907).

Temperatur sind, so ist die in mg/mm gemessene Konstante der Oberflächenspannung

$$\sigma_{15}^0 = 7,30 d \cdot Z_w/Z \text{ Zentimetergramme}$$

oder

$$= 7158,4 d Z_w/Z \text{ Erg,}$$

worin d das spezifische Gewicht der betreffenden Flüssigkeit bei 15^0 bedeutet.

c) Die Methode der kapillaren Steighöhe.

Diese gebräuchlichste Methode¹⁾ kann nur bei nicht besonders viskosen Flüssigkeiten, also nicht bei den meisten Schmierölen, benutzt werden, weil die Zähigkeit dann störend auf die Steighöhe wirkt. Für diesen Fall benutzt man die Tropfenmethode b. Bei Methode c mißt man die Höhe, bis zu welcher die Flüssigkeit in einer Kapillare über das äußere Niveau in einem weiteren Gefäß steigt. Ist r der Radius der Kapillare, h die Steighöhe und d das spezifische Gewicht der Flüssigkeit, so ist, unter der Voraussetzung daß letztere die Kapillare völlig benetzt, die Oberflächenspannung

$$\alpha = h \cdot r \cdot d/2.$$

Nur in diesem Falle wirkt die Oberflächenspannung entgegen der Schwere senkrecht nach oben, und zwar am inneren Röhrenumfang $2 r \pi$. Dieser kapillare Zug $2 r \pi \cdot \alpha$ hält dem Gewichte der emporgestiegenen Flüssigkeitssäule $r^2 \cdot \pi \cdot h \cdot d$ das Gleichgewicht. Es ist also

$$r^2 \pi \cdot h \cdot d = 2 r \pi \alpha$$

oder

$$\alpha = h \cdot r d/2.$$

Je nachdem die Flüssigkeit an Luft oder an ein anderes Gas oder an eine zweite Flüssigkeit grenzt, ist α verschieden groß.

Die folgende Tabelle zeigt die Oberflächenspannungen α einer Reihe von Flüssigkeiten gegen Luft oder den eigenen gesättigten Dampf.

¹⁾ Ausführung s. K. Arndt, l. c. S. 513 ff, Kohlrausch, 12. Aufl., S. 259 ff., Ostwald-Luther, S. 233 ff.

Tabelle 5.
 Werte der Oberflächenspannung.
 (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	„ „ „
Aceton	20	—	23	„ „ „
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)
Benzol	20	2,97	28,8	„ (Volkmann)
Hexan L	68,1	—	13,6	„ (Schiff)
„ D	8,2	—	18,54	„ (Dutoitu, Friderick)
Petroleum L (d = 0,8467)	25	—	26,4	„ (Frankenheim)
„ „	0	—	28,9	„ „
„ „	50	—	24,2	„ „
Paraffin L (geschmolzen)	54	—	30,56	Tropfen (Quincke)
russ. Petroleum (d = 0,822) L	18	—	30,5	Kapillarwellen (Grunmach)
amer. Mineralöl (d = 0,756) L	18	—	32,3	Steighöhe „
	18	—	29,4	Kapillarwellen „
	18	—	30,4	Steighöhe „
Olivenöl L	15	—	35,6	„ (Brunner)
„	20	—	35,4	„ „
„	25	—	34,9	„ „
„	30	—	34,4	„ „
„	20	—	34,5	Tropfen (Sieg)
Quecksilber	15	—	436	Im Vakuum (Stöckle)

Aus vorstehender Tabelle ergibt sich, daß die Oberflächenspannung mit steigender Temperatur fällt, bei Wasser am größten von allen Flüssigkeiten (abgesehen von Quecksilber) ist, und daß die Oberflächenspannung der Mineralöle sich derjenigen der fetten Öle nähert. Bei Glycerin steht α derjenigen von Wasser am nächsten. Die Aufhebung der störenden Emulsionsbildungen

durch Alkoholzusatz beim Trennen von Seifenlösungen und petrolätherischen Lösungen, die Verringerung der Schaumbildung von Seifenlösungen durch Zusatz von Alkohol ist auf die geringe Oberflächenspannung des letzteren zurückzuführen.

V. Erstarrungseigenschaften flüssiger Öle.

Als Gemische verschiedener Einzelbestandteile, von denen die flüssigen bzw. geschmolzenen Anteile sehr zur Überkältung neigen, zeigen die fetten Öle und Mineralöle keinen scharfen Übergangspunkt vom flüssigen zum festen Aggregatzustand, vielmehr werden sie beim Abkühlen allmählich dickflüssiger, um schließlich ganz zu erstarren. Die Erstarrungsgrenze schwankt ganz erheblich bei fetten Ölen je nach dem Gehalt an festen Glyceriden, bei Mineralölen nach der Höhe des Paraffingehalts. Bei engeren Gefäßen beeinflusst auch die Kapillarität das Ergebnis der Prüfung, weshalb die Gefäßabmessungen genau vereinbart werden müssen.

a) Vorbehandlung. Wasserhaltige Öle sind vor dem Versuch durch Schütteln mit Chlorkalzium und Filtrieren zu entwässern, da wasserhaltige, unter 0° erstarrende Öle leicht unterkühlt werden.

Von schweren Mineralölen sind stets Proben im ursprünglichen unerhitzten Zustand und nach vorherigem 10 min langen Erwärmen auf 50° und darauffolgendem $\frac{1}{2}$ stündigen Abkühlen im Wasserbad von 20° auf sog. Kältepunkt zu prüfen, weil sich die Erstarrungsgrenzen mit der Vorbehandlung der Öle oft erheblich verschieben.

b) Kühldauer. Wegen der langsamen Ausscheidung der festen Bestandteile, sowie wegen der schlechten Wärmeleitung der Öle sind die Proben in den für die Prüfung benutzten Reagenzgläsern 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 (im vorliegenden Fall 15 mm, in speziellen Fällen, s. S. 264, auch 6 mm) haben müssen.

c) Konstanthaltung der Temperatur. Die Öle müssen zur Feststellung ihrer Erstarrungseigenschaften während der Abkühlung auf konstanter Temperatur gehalten werden; dies geschieht durch Salzlösungen von nachstehend angegebener Zusammensetzung, die durch Mischungen von etwa 1 T. Viehsalz und 2 T. feingestoßenem Eis oder Schnee (-21°) zum langsamen Gefrieren gebracht werden und so lange auf der Temperatur der jeweiligen Gefrierpunkte bleiben, als noch genügend feste Phase neben der flüssigen vorhanden ist.

Gefrierpunkt 0°	in 100 T. Wasser	Eis
„ — 3°	„ „ „ „	13 T. Kalisalpeter
„ — 4°	„ „ „ „	13 T. „ „ , 2 T. Kochsalz
„ — 5°	„ „ „ „	13 T. „ „ , 3,3 T. „
„ — 8,7	„ „ „ „	35,8 T. Chlorbarium
„ — 10°	„ „ „ „	22,5 T. Chlorkalium
„ — 14°	„ „ „ „	20 T. Salmiak
„ — 15 bis — 15,4°	„ „ „ „	25 T. „ „

Temperaturen von -20 bis -21° hält man durch Mischung von Viehsalz und Eis (2: 1) in Gefäß b (Fig. 29) konstant, wobei die Mischung wiederholt zu ergänzen ist. Noch tiefere Temperaturen (bis -60°) erhält man durch Einbringen von fester Kohlensäure in Spiritus. Die Temperaturen werden in der Salzlösung an geprüften Thermometern abgelesen, die Zehntelgrade zu schätzen gestatten.



Fig. 28. Vorprober für die Kälteprüfung.

d) Einfluß der Bewegung. Auf die Erstarrungsgrenze der Öle ist das Rühren von Einfluß. Während das Gefrieren von Mineralölen durch Rühren infolge Zerstörung der netzförmigen Paraffin- und Pechausscheidungen verzögert wird, scheiden sich in manchen fetten Ölen, insbesondere Cruciferenölen, die festen Glyceride beim Rühren der Proben eher aus. Deshalb sind von fetten Ölen eine Probe unter Vermeidung von Bewegung, eine zweite unter mehrfachem kurzen Umrühren mit einem Glasstab abzukühlen; das gleiche gilt für Gemische von Mineralölen mit fetten Ölen. Bei reinen Mineralölen ist Bewegung während des Abkühlens zu vermeiden.

e) Vorversuch. Da ohne ungefähre Kenntnis der Gefriergrenze des Öles längere umständliche Abkühlung auf verschiedene Kältegrade erforderlich wäre, prüft man zunächst im Vorversuch (nach Fig. 28) in einer Mischung von Eis und Viehsalz unter momentanem Herausnehmen des Probeglasses aus der Kältemischung und Neigung des Glases auf Konsistenz und äußere Beschaffenheit. Öle, die zu starker Überkältung neigen, wie Rüböle, werden freilich bei dieser kurzen Abkühlung nicht bei ihrem Erstarrungspunkt fest.

f) Hauptversuch. 1. Beim Reagenzglasverfahren¹⁾ (Fig. 29) wird durch den bloßen Augenschein durch Neigen des Glases nach 1stünd. 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 Eis-Salz-Mischung mit einem aus 2 Hälften bestehenden ringförmigen hölzernen Deckel bedeckt

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

ist. Überkältung 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 *d e f g* (Fig. 29), 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 dünnsalbenartig.

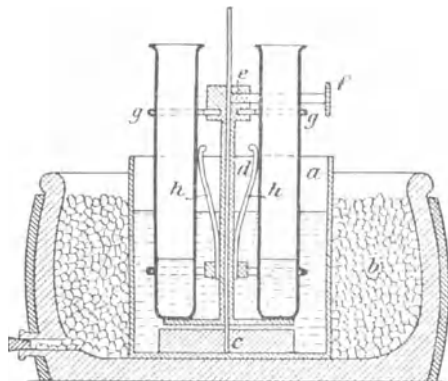


Fig. 29. Apparat zur Kälteprüfung.

2. Über die zahlenmäßige, für Mineralöle in Betracht kommende Bestimmung des Fließvermögens in der Kälte s. S. 264.

VI. Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt, Tropfpunkt

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

a) Schmelzpunkt.

Die festen Fette, Paraffin, Zeresin u. dgl. haben als kompliziert zusammengesetzte Gemische keinen so scharf 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. Kapillarrohrmethode. Von dem aufgeschmolzenen und während des Erstarrens gut durchgerührten Material werden an verschiedenen Stellen kleine Teilchen entnommen und mit einem Glasfaden in ein dünnwandiges, unten zugeschmolzenes, etwa 1 mm weites Kapillarrohr gestopft. Das mindestens 24 h bei Zimmerwärme belassene Röhrchen (Fette zeigen häufig unmittelbar nach voraufgegangenem Schmelzen Erniedrigung des Schmelzpunktes) wird an der Quecksilberkugel eines Thermometers befestigt in einem Luftbad (Reagenzglas von 2—3 cm Weite) in einem mit Wasser 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 ist der Punkt, bei welchem die Masse vollkommen durchsichtig wird.

2. Schmelzpunkt nach Krämer-Sarnow für Pecher, Asphalte u. dgl. s. S. 369.

b) Erstarrungspunkt.

Da der Schmelzpunkt bei Fetten, Paraffin usw., wie oben erwähnt, infolge ihres chemischen Charakters oft nicht eng begrenzt ist, benutzt man zur Charakterisierung der Stoffe häufig den Erstarrungspunkt, d. h. denjenigen scharf begrenzten Punkt,

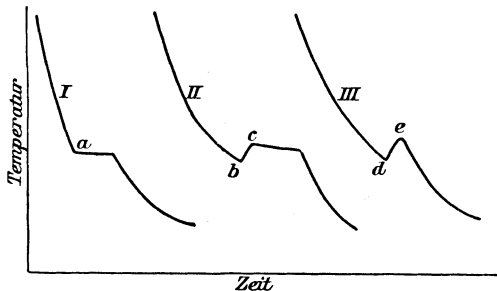


Fig. 30. Erstarrungskurven.

bei welchem die sich abkühlende Masse infolge der freiwerdenden latenten Schmelzwärme längere Zeit ihre Temperatur beibehält. Und zwar können hierbei 3 Fälle eintreten (vgl. Fig. 30):

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

II. 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);

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

Verfahren von Shukoff¹⁾ (Fig. 31) ist sowohl für Fette wie für Paraffin anwendbar.

30—40 g der zu prüfenden Masse werden im Gefäß a geschmolzen. Sobald die Temperatur der Masse auf etwa 5° oberhalb des Erstarrungspunktes gesunken ist, wird der Apparat stark und regelmäßig geschüttelt, bis der Inhalt deutlich trübe und undurchsichtig geworden ist. Dann wird ohne Schütteln jede halbe Min. beobachtet, bei welchem Punkt das Thermometer stehen bleibt, oder bis zu welchem höchsten Punkt es nach dem Stehenbleiben ansteigt.

Die nur für die Bestimmung des Erstarrungspunktes von Paraffin ausgearbeiteten Methoden siehe S. 352, die für Fette s. VI. Kapitel.

c) Tropfpunkt.

Bei Stoffen, die sich, wie z. B. die konsistenten Fette (s. S. 311), beim Schmelzen entmischen und hierbei teilweise in Mineralöl und Kalkseife zerfallen, oder bei Pechen, deren schwarze Färbung die Beobachtung eines Schmelzpunktes nicht zuläßt, aber auch zur Prüfung von Vaseline benutzt man zur Kennzeichnung der Schmelzbarkeit den Tropfpunkt, d. h. denjenigen Wärmegrad, bei welchem die auf die Quecksilberkugel eines Thermometers aufgetragene Masse unter ihrem Eigengewicht abtropft, in der Anordnung von Ubbelohde²⁾.

Der Apparat³⁾ (Fig. 32) 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.

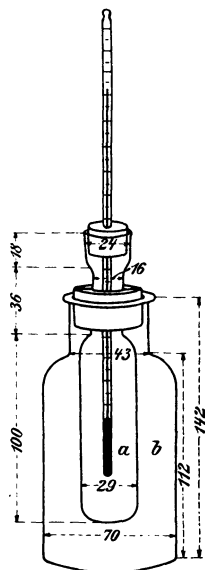


Fig. 31. Shukoff-Apparat.

¹⁾ Chem. Ztg. 25, Nr. 95 (1901).

²⁾ Mitteilungen 22, 203 (1904).

³⁾ Von der Firma Bleckmann & Burger, Berlin, Auguststr. 3a geliefert, gesetzlich geschützt.

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, Zeresin, Pech usw.), welche beim Einstecken des Apparates leicht Zerschneiden verursachen 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 Reagenzrohr 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, sogen. Kalypsolzfette, die über 100° , manchmal erst gegen 200° schmelzen, erhitzt man statt in einem Wasserbad in einem Bad von Paraffinöl. 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.

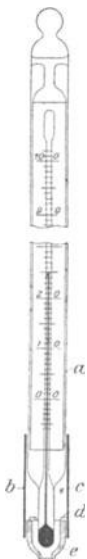


Fig. 32. Tropfpunktsapparat nach Ubbelohde.

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 $+0,5^{\circ}$ anzubringen; diese wird jedoch aus praktischen Gründen vernachlässigt.

VII. Flammpunkt.

Mineralschmieröle und andere brennbare Öle und Fette entwickeln schon unterhalb des Siedebeginns an der Oberfläche geringe Mengen brennbarer Dämpfe, die sich bei Annäherung einer Flamme entzünden. 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. 166.

1. Der Pensky-Martens-Apparat

a) mit Gasheizung¹⁾ (Querschnitt Fig. 33a, Grundriß des Deckels Fig. 33b) gestattet wegen der Anordnung der Erhitzung, der automatisch geregelten Führung der Zündflamme und der deutlichen

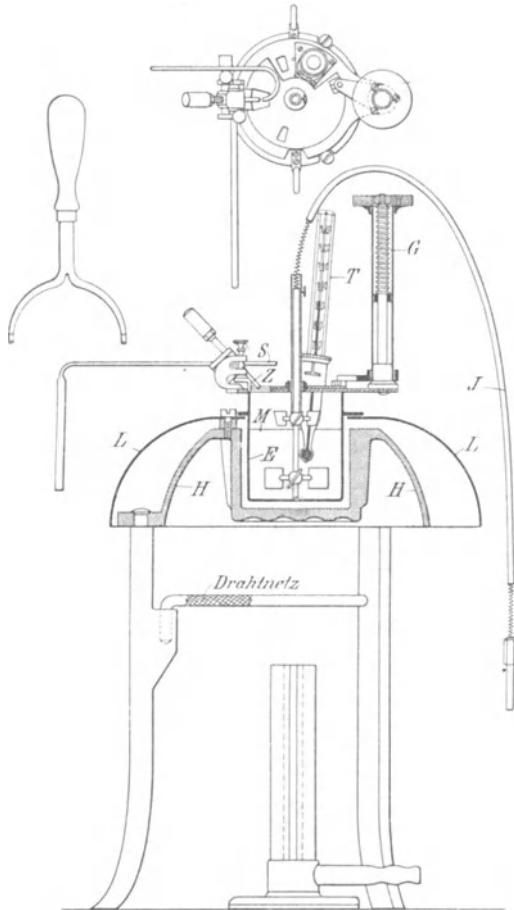


Fig. 33 a u. b. Flammpunktsprober nach Pensky-Martens.

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

Beobachtung der Entflammung sichereres Arbeiten als die offenen Prober. Bei letzteren wird auch die Dampfansammlung über der Oberfläche der Öle in einem nicht ganz zugfreien Raum leicht gestört. Ein Vorzug des Penskyschen Probers ist ferner die Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit den auf dem Abelschen Prober (S. 198) gewonnenen Resultaten bei niedriger entflammbaren Ölen. Eigentümlich und bisweilen störend ist beim Pensky-Prober die große Empfindlichkeit seiner Angaben gegenüber kleinen, technisch wenig belangreichen Mengen leicht flüchtiger Dämpfe.

Die Ölprobe wird in das Gefäß E bis zur 35 mm hohen Marke M eingefüllt und durch den Dreibrenner erhitzt. E ist durch eine Luftschicht von dem Eisenkörper H getrennt. Etwas Asbestpappe schützt den Messingmantel L vor zu starker Wärmeabgabe. Von 100° an (Temperaturanstieg in 1 min 6—10°) wird beständig der Handrührer J bewegt. Bei unter 120° liegendem Flammpunkt wird von 80° an gerührt und von 100° an das Zündflämmchen eingetaucht, jedoch kommt bei Schmierölen so niedriger Flammpunkt selten vor. Von 120° an wird bei fortgesetztem Erhitzen des Öles (Temperaturanstieg 4—6°) das durch Gas oder Rüböl gespeiste, etwa 2—3 mm lange Zündflämmchen Z durch Drehen des Griffes G zunächst von 2° zu 2° und später, wenn das Zündflämmchen beim Eintauchen größer erscheint, von Grad zu Grad etwa 2 s lang unter Aussetzen des Rührens in den Dampfraum des Gefäßes E getaucht, bis deutliches Aufflammen der Dämpfe eintritt. Diese Temperatur, bei welcher die Korrektur für den herausragenden Quecksilberfaden und etwaige Fehler des Thermometers zu berücksichtigen sind, ist der Flammpunkt. Nach dem Aufflammen erlischt zuweilen das Zündflämmchen, weshalb neben Z ein Sicherheitsflämmchen S angeordnet ist. Beim Wiedereintauchen von Z braucht sich das Aufflammen nicht sofort zu wiederholen, da sich erst durch weiteres Erwärmen neue entflammbare Dampfmen gen ansammeln. Man arbeitet zweckmäßig an einem Platz mit gedämpfter Beleuchtung.

Die Flammpunkte dürfen bei Wiederholungsversuchen im allgemeinen nur um höchstens 3° differieren; in der Regel genügen zur Mittelbildung 2 Wiederholungsversuche, nur in Zweifelsfällen ist ein dritter oder vierter Versuch auszuführen.

Wesentlich höher können die Unterschiede in den Wiederholungsversuchen bei Gemischen mit viel fettem Öl oder bei reinen fetten Ölen ausfallen, weil die Fette beim Erhitzen sich ungleichmäßig zersetzen und verschiedene Mengen brennbarer Gase bei Wiederholungsversuchen entwickeln. Mit Fett gemischte Heißdampfzylinderöle, die in der Regel bis 5, selten bis 12 % tierisches Fett enthalten und der besseren Schmierwirkung wegen vielfach den reinen Mineralölen vorgezogen werden, zeigen gewöhnlich keine wesentlichen Unterschiede bei der Wiederholung der Flammpunktsbestimmung. Die Flammpunkte von Mineralölgemischen ergeben ähnliche Abweichungen von den durch die Mischungsregel berechneten nach unten, wie dies für die Viskosität von Ölgemischen angegeben worden ist (S. 42). Bei Zusatz kleinerer Mengen eines leicht entflammbaren Öles zu einem

schwerer entflammbar sind die Flammpunktserniedrigungen sehr bedeutend (s. S. 62).

Einmal zum Versuch benutztes Öl ist nicht immer als einwandfrei für Wiederholungsversuche anzusehen, da sich der Flammpunkt durch Abgabe von Dämpfen etwas erhöht haben kann.

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

Wasserhaltige Öle werden unmittelbar auf dem Penskyschen Apparat geprüft, wenn während der Prüfung die Zündflamme nicht häufig erlischt; sonst sind sie vor den Versuchen durch Schütteln mit Chlorkalzium und nachheriges Filtrieren zu entwässern.

1b) Elektrisch geheizter Pensky-Prober¹⁾ hat sich infolge sehr bequemer Handhabung und Regulierung des Temperaturanstiegs gut bewährt.

2. Im Abelschen Prober

werden Petroleum, Benzin, sowie andere leicht entflammbare Stoffe, wie Terpentinöl, Benzol u. dgl. geprüft. Versuchsausführung siehe S. 166 u. 198.

3. Im offenen Tiegel nach Marcusson²⁾.

Der Apparat wird benutzt:

a) für Eisenbahnwagenöle (nach den Lieferungsbedingungen der Eisenbahnbehörden, Fig. 34).

Das Öl wird im 4 cm hohen, 4 cm weiten Porzellantiegel a bis zu einer 1 cm unter dem Tiegelrand angebrachten Marke aufgefüllt; der Tiegel steht im Einsatz h der halbkugelförmigen, 18 cm breiten Blechschale b und wird auf der darunter liegenden 1,5 cm hohen Sandschicht erhitzt, in welche der Tiegel aber nicht eingehüllt werden darf. Am Rande der Schale ist ein kurzes Rohr i befestigt, in das ein Bolzen k genau eingepaßt ist. Das Rohr 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 versehen.

Durch die mechanische Führung des Zündrohrs nähert sich die Flamme den inneren Tiegelwandungen nur auf 10 mm, wodurch zu frühes Entflammen

¹⁾ Zu beziehen von den Vereinigten Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin NW., Scharnhorststraße oder von Sommer & Runge, Berlin-Friedenau, Bennigsenstraße.

²⁾ Desgl., von letzterer Firma auch mit elektrischer Heizung ausgerüstet.

des Öls infolge von Überhitzung der Wandung vermieden wird. Beim Erhitzen auf ca. 153° (mittlerer fp 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 2,0 mm entfernt sein, damit die Flammenspitze dem Öl vorschriftsmäßig auf 2—3 mm genähert ist.

Um die strahlende Hitze des Brenners abzuhalten und die Erhitzung leichter zu regeln, empfiehlt es sich, den Dreifuß zum großen Teil mit Asbest-

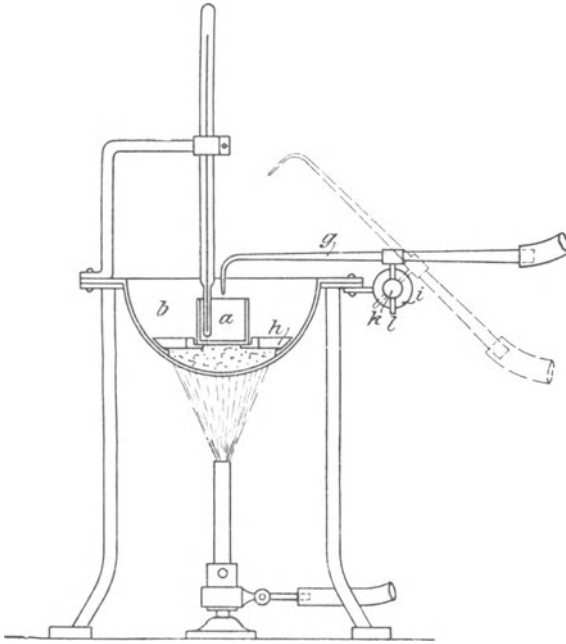


Fig. 34. Flammpunktsprüfer für Eisenbahnwagenöle nach Marcusson.

pappe zu umgeben und einen Regulierbrenner mit Skala zu verwenden. Um 100° ist langsamer zu erhitzen (Temperaturanstieg von 120° ab pro min nicht mehr als 3—4 $^{\circ}$). 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 s über dem Tiegel befindet.

Diese Vorrichtung ist nur für die Bestimmung des Flammpunktes von Eisenbahnwagenachsenölen, die in der Regel zwischen

150 und 160° entflammen, zu benutzen, da es für höher entflammbare Öle, wenn der Tiegel nicht ganz in das Sandbad gebettet wird, zu schwierig ist, den erforderlichen Temperaturanstieg von 3—4° pro Minute zu erzielen.

b) Zur Bestimmung des Flammpunktes von Maschinen- und Zylinderölen (Fig. 35).

Die Tiegel von 4×4 cm Größe sind mit 2 Strichmarken, 10 und 15 mm vom oberen Rande entfernt, versehen, und zwar werden Maschinenöle bis

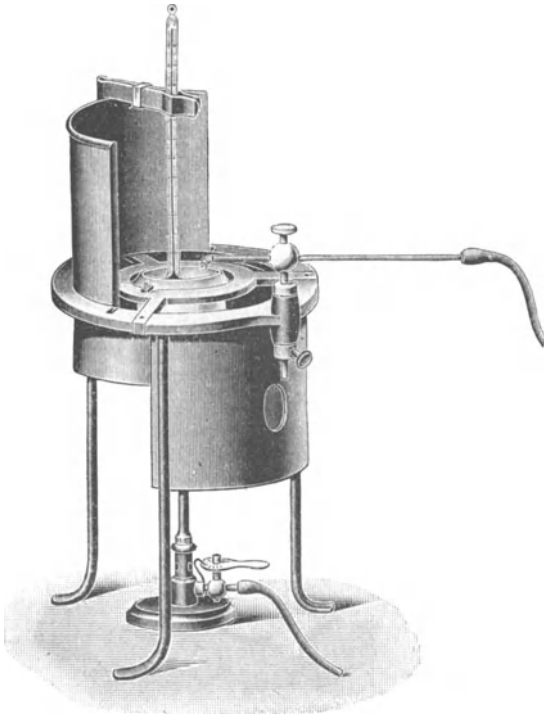


Fig. 35. Flammpunktprüfer für Maschinen- und Zylinderöle nach Marcussou.

zur oberen, Zylinderöle nur bis zur unteren Strichmarke aufgefüllt, da sie infolge stärkerer Ausdehnung bei dem notwendigen höheren Erhitzen 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 unter-

halb 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.

4. Unterschiede zwischen Flammpunkten im Pensky-Apparat und im offenen Tiegel.

Da die aus den Mineralölen entwickelten Dämpfe bei der Prüfung im offenen Tiegel durch die Luftströmungen von der Oberfläche des Öles ungleichmäßig und mehr fortgeführt werden als in dem nur vorübergehend wenig geöffneten Pensky-Martenschen Prober, so fallen die im ersten gefundenen Flammpunkte durchweg höher aus als im Penskyschen Apparat, und zwar bei normal zusammengesetzten Mineralschmierölen je nach der Höhe des Flammpunktes um 5 bis 40°.

Bei Ölen, welche geringe Mengen leichtflüchtiger, z. B. benzin- oder petroleumartiger Kohlenwasserstoffe enthalten, finden sich weit höhere Unterschiede (140° und darüber). Nach Versuchen des Verf. wird der fp einzelner im Pensky-Apparat bei 180°, im offenen Tiegel bei 200° entflammender Mineralöle durch Zusatz von 0,5 % Benzin, welche die Zähigkeit um 8 % verringern, im Pensky-Apparat auf unter 80° herabgedrückt, während der Flammpunkt im offenen Tiegel unverändert bleibt. Andere niedriger entflammbare Öle (zwischen 160 und 180° im offenen Tiegel) zeigen auch im offenen Tiegel nach Zusatz von 0,5 % Benzin starke Herabsetzung des fp. Nach späteren Versuchen von F. Schwarz drückt bereits ein Zusatz von $\frac{1}{10}$ % Benzin zu einem fettfreien Dampfzylinderöl den Flammpunkt im Pensky-Apparat 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 annähernd vergleichbar, wenn der benutzte Apparat genannt ist.

VIII. Brennpunkt.

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 fp im offenen Tiegel, Fig. 35, oder im Pensky-Apparat 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 Zündflamme darf nur 1—2 s bei der Prüfung dem Öl genähert werden und dieses nicht berühren, da durch Überhitzung des Öles zu niedrige Zahlen erhalten werden.

Der Brennpunkt liegt höher als der Flammpunkt; die Differenz kann 20—60° betragen, gegenüber dem fp im Pensky auch 100° und darüber.

IX. Wärmetechnische Prüfungen.

a) Spezifische Wärme.

(Literatur: Graefe, Petrol. 2, 521 [1906/07].)

Zur Bestimmung der Heizflächen in Reservoiren, in denen Öle oder Destillate usw. zur Abtrennung von Wasser vor ihrer Absendung erhitzt werden sollen, ist die Kenntnis der spezifischen Wärme der Ölfüllungen erforderlich. Die Heizflächen werden aus der Menge und spez. Wärme des Öles, sowie dem Wärmeübertragungskoeffizienten des Metalls, aus dem der Heizkörper (Eisen) besteht, berechnet. Bei der Paraffingewinnung wird aus der zu verarbeitenden Menge paraffinhaltigen Öls, der spez. Wärme des abzukühlenden Öls, der Stärke der Abkühlung und der Erstarrungswärme des Paraffins (nach Graefe 39 kcal pro kg) die Größe der Kühlmaschinen ermittelt.

1. Bestimmung nach Graefe durch Verbrennung von Substanzen von bekannter Verbrennungswärme (getrocknete Absorptionsblöcke aus reiner Zellulose von Schleicher & Schüll mit einem Verbrennungswert von 4175 cal, nach Langbein 4185 cal; zu verwenden 0,41—0,43 g), in der Hempelschen Kalorimeterbombe, deren Kalorimetergefäß statt mit Wasser mit dem zu prüfenden Öl gefüllt ist¹⁾ (s. a. S. 72).

Beispiel: Braunkohlenteerbenzin.

Spez. Gew. 0,810 (Kp. = 132—195°).

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

Also 0,4085 · 4175 cal = 1710 cal angewandt.

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

¹⁾ Langbein, Z. angew. Chem. 13, 1227, 1259 (1900).

Graefe ermittelte nach diesem Verfahren folgende spez. Wärmen: Öle aus Braunkohlenteer (Solaröl) 0,419, Gasöl 0,416, Paraffinöl (Kp. 220—300°) 0,433; Benzol 0,438, Deutsches Petroleum 0,452, Schweres Paraffinöl 0,453, Wietzer Erdöl 0,403, amerikan. Benzin 0,487, galizisches Leuchtöl 0,473, russisches Leuchtöl 0,451, amerikanisches Leuchtöl 0,455.

Dasselbe Prinzip benutzten A. Scheller und V. Gheorgiu¹⁾; durch Verbrennung von Naphthalin bestimmten sie die spezifische Wärme rumänischer Öle zu 0,457—0,484.

2. Bestimmung auf elektrischem Wege²⁾ beruht darauf, ein bestimmtes Quantum Öl durch einen elektrischen Strom

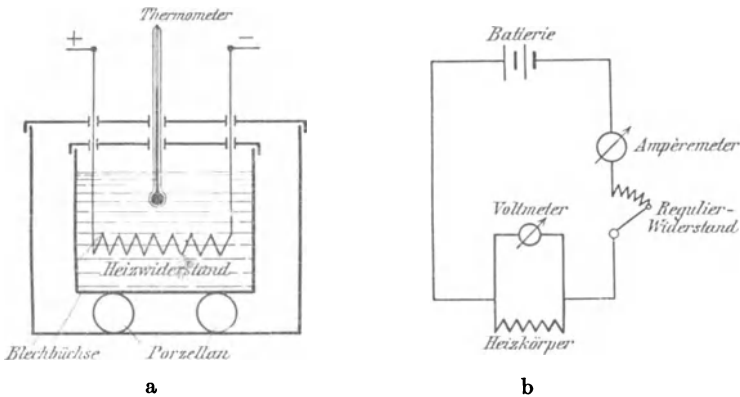


Fig. 36 a u. b. Apparat zur Bestimmung der spez. Wärme.

von bekannter Intensität eine bestimmte Zeit lang zu erwärmen und die Temperaturerhöhung zu messen.

Durch das in einer blanken Blechbüchse (Fig. 36a) befindliche Öl schiebt man einen Strom mittels eines spiralig gewundenen Nickelbandes, das bei Temperaturschwankungen seinen Leitungswiderstand nur äußerst wenig ändert. Eine mechanische Rührvorrichtung befördert den Wärmeaustausch im Öl. Die Versuchsanordnung und die Einrichtung des Apparates geht aus den nebenstehenden Skizzen Fig. 36a und 36b hervor.

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 s erzeugte Wärmemenge ist gleich $0,239 \cdot I^2 R$

¹⁾ Petrol. 8, 533 (1912/13).

²⁾ Kohlrausch, 1910, S. 197.

cal, diese muß gleich sein der vom Öl aufgenommenen Wärmemenge; es ergibt sich also für die Berechnung die Formel

$$(m \cdot c + w) t = 0,239 \cdot I^2 R \cdot z$$

$$c = 0,239 \cdot \frac{I^2 R \cdot z}{m \cdot t} - \frac{w}{m}$$

Spez. Wärme von Erdölen s. S. 132, von Paraffin s. S. 352, Fettsäuren, Fetten und Wachsen s. VI. Kapitel.

Die Physikalisch-Technische Reichsanstalt ermittelte die spez. Wärme von Petroleumfraktionen zu 0,49—0,55, von Spindelöl zu 0,46, von Fraktionen 201—295⁰ aus schwerem Wietzer Erdöl (spez. Gew. 0,934) zu 0,48—0,49, von schweren Residuen und Zylinderölen (spez. Gew. 0,958—0,964) zu 0,48—0,50.

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

Nach N. Karawajew ¹⁾ zeigen Destillate von verschiedenem spez. Gewicht bei gleicher Temperatur keine erheblichen Unterschiede in den spez. Wärmen, sie steigen aber mit steigender Temperatur stark an, z. B. von 0,48 bei 100⁰ auf 0,60 bei 400⁰, und zwar ist innerhalb dieser Grenzen die spez. Wärme eine lineare Funktion der Temperatur. Die Zunahme der Wärmekapazität ist direkt proportional der Temperaturerhöhung:

$$C_m = A + a (t - 100),$$

worin C_m die mittlere spezifische Wärme, A die spezifische Wärme bei 100⁰, und a einen für den größten Teil der Erdölprodukte 0,000 38—0,000 39 betragenden Koeffizienten bedeutet.

b) 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. 228), bei der Verwendung graphithaltiger Schmieröle (s. S. 320), bei der Abkühlungsdauer der öligen Destillationsrückstände in der Technik, bei Feststellung der Erstarrungsgrenzen u. dgl.

1. Definition: Das Wärmeleitvermögen ist die Wärmemenge, welche in der Zeiteinheit durch den Querschnitt 1 cm²

¹⁾ Petrol. 9, 1114 (1913/14).

hindurchfließt, wenn senkrecht zu diesem Querschnitt auf 1 cm das Temperaturgefälle 1° herrscht.

2. Bestimmung der Wärmeleitung nach Weber ¹⁾ erfolgt durch Ermittlung des Temperaturverlaufs in einer dünnen Flüssigkeitsschicht, die sich zwischen zwei Kupferplatten von Zimmerwärme befindet, von denen die untere dann auf 0° abgekühlt wird.

3. Werte des Wärmeleitvermögens ²⁾:

$$K = [\text{cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot \text{Grad}]$$

Tabelle 6.

Material	Wärmeleitvermögen	Material	Wärmeleitvermögen
Petroleum	0,000355—0,000382	Benzol	0,000333
Paraffinöl	0,000346	Toluol	0,000307—0,000349
Zylinderschmieröl	0,000290	Xylol	0,000343
Vaseline	0,00044	Naphthalin	0,00095
Paraffin (Sm. 50,4 ^o)	0,000473	Wasser	0,00120—0,00158
Olivenöl	0,000392	Glyzerin	0,000613—0,000748
Sesamöl	0,000395	Graphit	0,0117
Rizinusöl	0,000425	Retortenkohle	0,0103
		Steinkohle	0,000297—0,00043

c) Verdampfungswärme (r).

Die Bestimmung dieser Konstante wird bei der Einrichtung des Destillationsbetriebes für Feststellung der Heizanlagen, der Kühlergrößen und der Kühlwassermengen nötig, wenn nicht, wie es meistens der Fall ist, nach Erfahrungsgrundlagen gearbeitet wird. Die „Verdampfungswärme“ bedeutet diejenige Wärmemenge, welche zur Überführung von 1 kg der zu prüfenden Flüssigkeit von der Siedetemperatur in 1 kg Dampf von der gleichen Temperatur erforderlich ist. Unter „totaler Verdampfungswärme“ versteht man die Wärmemenge, die man 1 kg Flüssigkeit von Zimmer-

¹⁾ Wiedem. Ann. 10, 668, 11, 345 (1880); Kohlrausch, 12. Aufl. 1914, 219.

²⁾ Landolt-Börnstein-Roth, S. 739—741.

wärme zuführen muß, um sie in Dampf von der Temperatur des Siedepunktes zu verwandeln.

1. Bestimmung nach v. Syniewski¹⁾, verbessert in der Physikalisch-Techn. Reichsanstalt (Fig. 37).

Die im Kolben A aus etwa $\frac{1}{2}$ l des zu untersuchenden Öls entwickelten Dämpfe gelangen durch a b nach dem doppelwandigen Gefäße c und von dort unter dem Glockenstopfen z hinweg in das mit einer Metallrohrschlange e versehene, in das Kalorimeterwasser 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. Hierdurch wird eine

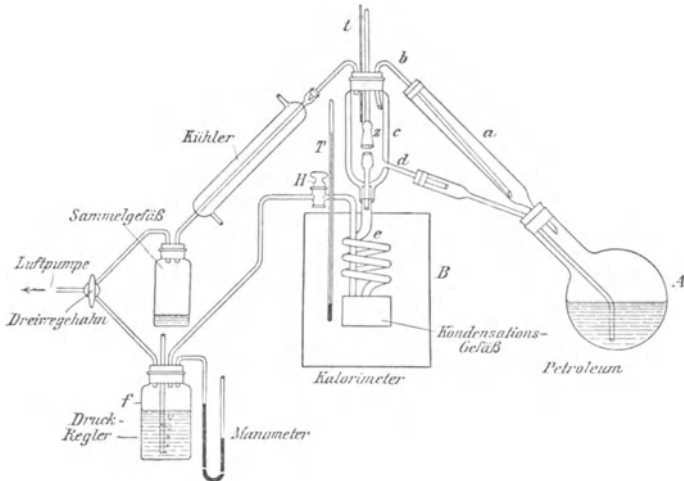


Fig. 37. Apparat zur Bestimmung der Verdampfungswärme nach v. Syniewski.

vorzeitige Kondensation wirksam verhindert. Das schräg abgeschliffene Ende von b liegt an der Wandung von c an, um einer Tropfenbildung, die leicht ein Hinüberschleudern von bereits verdichteter Flüssigkeit in das Kalorimeter zur Folge hat, vorzubeugen. Vor Beginn der kalorimetrischen Messung hält man das Kondensationsgefäß durch den Stopfen z geschlossen, bis alle Teile des Apparates, besonders das Gefäß c, hinreichend vorgewärmt sind, und die in ihm kondensierte Flüssigkeit durch das Rohr d gleichmäßig abfließt. Will man die Verdampfungswärme einer höheren als der zuerst übergelassenen 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 Kalorimeters treten, wo sie ihre Wärme an etwa 1200 g Wasser abgeben. Um eine hinreichende Menge

¹⁾ Z. angew. Chem. 11, 621 (1898).

Dämpfe in den Kühler oder in das Kalorimeter zu bringen, muß man sie mit einem geringen, wenige mm Quecksilber betragenden Unterdruck hindurchsaugen. Zu dem Zwecke kann eine Wasserstrahlpumpe mit Hilfe des Dreiweghahnes entweder an den Kühler oder an das Kondensationsgefäß angeschlossen werden. 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 der Stopfen *z* und unmittelbar darauf der Hahn *H* geöffnet.

Die Temperaturen des Wassers und der Dämpfe werden durch die Thermometer *T* und *t* gemessen. Man läßt die Dämpfe aus *A* so lange in das Kalorimeter übergehen, bis die Temperatur in *c* um etwa 20° angestiegen ist. Dann wird das Evakuieren eingestellt, der Zutritt zum Kalorimeter mittels *z* verschlossen, der ganze Destillationsapparat vom Kalorimeter entfernt und die Menge der überdestillierten Fraktion durch Wägung des zugestopften und gut abgetrockneten Kondensationsgefäßes ermittelt.

Die von der P.T.R. ermittelten totalen Verdampfungswärmen wurden bei den auf S. 65 genannten Erdölprodukten zu 130—190 cal ermittelt.

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

2. Bestimmung nach Graefe ¹⁾. Die Verdampfungswärme wird hierbei aus dem Molekulargewicht und den Siedegrenzen rechnerisch ermittelt. Trouton hat für chemisch einheitliche Körper festgestellt, daß bei äquimolekularen Mengen der Quotient aus Verdampfungswärme und abs. Siedetemperatur (*T*) eine Konstante ist, und zwar etwa = 20. Man kann die Troutonsche Formel auch auf Mineralöle anwenden, wenn man für Molekulargewicht und Siedepunkt mittlere Größen bestimmt. Es ist dann die Verdampfungswärme:

$$W = 20 T/M.$$

Das mittlere Molekulargewicht eines Öles wird durch Auflösen einer bestimmten Menge (*o*) in einer gewogenen Menge (*s*) technischer Stearin-

¹⁾ Petrol. 5, 569 (1909/10).

säure, deren Gefrierpunktskonstante k durch einen Vorversuch mit einem Körper von bekanntem Molekulargewicht festgestellt wurde, und Messen der Gefrierpunktserniedrigung t ermittelt; dann ist

$$M = 0.100 \cdot k/s \cdot t.$$

So ergaben sich folgende mittlere Molekulargewichte:

Tabelle 7.

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. 138 ff.) und die Siedegrenzen von 10 zu 10 % 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 = $216^{\circ} \text{C} = 489^{\circ} \text{abs. T.}$

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. Da bei diesem Öl die Erwärmung bis auf den Siedepunkt fast ebenso viel Wärme verbraucht wie die eigentliche Überführung in Dampfform (bei anderen Ölen ist dies Verhältnis noch ungünstiger), so geht hieraus unmittelbar die große Bedeutung der Vorwärmung der Öle vor dem Destillationsvorgang hervor.

d) Schmelzwärme.

1. Definition.

Schmelzwärme ist diejenige Wärmemenge, welche zur Überführung von 1 kg fester Substanz von der Temperatur des Schmelzpunktes in den geschmolzenen Zustand erforderlich ist.

2. Technische Bedeutung.

Die Kenntnis der Schmelzwärme ist von Wichtigkeit für die Beurteilung der beim Aufschmelzen von Paraffin, Zeresin, Talg, Wachs usw. erforderlichen Wärmemengen. Sie wird auch gelegentlich herangezogen, um wichtige Beziehungen zu anderen technischen Eigenschaften von Erdölprodukten zu prüfen ¹⁾.

3. Bestimmung ²⁾.

a) Direkte Ermittlung. Eine geschmolzene Menge m des Körpers von der Temperatur t wird in das Eiskalorimeter 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 $Q = 80 M/m - ct + (c - c') \tau$. 80 ist die Schmelzwärme des Eises.

b) 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

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

v. Kozicki und St. v. Pilat ermittelten nach letzterer Methode die spez. Wärme von Paraffinen vom Erstarrungspunkt e_p 52,2—65,3^o und fanden sie steigend mit dem e_p zu 38,9—43,9 cal. Weitere Angaben über Schmelzwärme von Paraffin usw. s. S. 354.

e) Heizwertbestimmung.

Bearbeitet von Dr. Richard Kempf.

Kohlenwasserstofföle (Mineralöle, Teeröle usw.) werden teils mittelbar als Heizstoff in Dampfkesselanlagen („Heizöle“; vgl. S. 235), teils unmittelbar als Treibmittel in Explosions- und Preßluftmotoren (Dieselmotoren) als Kraftquelle benutzt („Treiböle“; vgl. S. 232 ff.). Für die Beurteilung des praktischen Wertes dieser

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

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

Öle ist vor allem die Kenntnis der in ihnen vorhandenen nutzbaren chemischen Energie, d. h. ihres Heizwertes notwendig.

1. Theoretische Grundlage der Heizwertbestimmung.

Unter „Heizwert“ versteht man diejenige in Kalorien (cal) ausgedrückte Wärmemenge, welche von 1 g des Brennstoffs bei dessen vollständiger Verbrennung zu Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd und dampfförmigem Wasser geliefert wird ¹⁾ (1 cal = derjenigen Wärmemenge, welche zur Erhöhung der Temperatur der Gewichtseinheit Wasser (1 g) bei 15° um 1° aufzuwenden ist).

Der in Kalorien ausgedrückte Heizwert eines Öles gibt an, wieviel Liter Wasser von Zimmertemperatur im besten Falle ²⁾ beim Verbrennen von 1 kg des Brennstoffs um 1° erwärmt werden.

Man bestimmt den Heizwert durch Verbrennung von etwa 1 g der Substanz (genau gewogen) in der kalorimetrischen Bombe mit komprimiertem Sauerstoff bei etwa 25 Atmosphären Druck und Messung der hierbei freiwerdenden Wärmemenge. Diese entspricht aber noch nicht unmittelbar dem Heizwert. Denn bei der angegebenen Arbeitsweise entsteht bei schwefelhaltigen Ölen nicht, wie bei der Verbrennung an freier Luft, gasförmiges Schwefeldioxyd, sondern verdünnte Schwefelsäure, und nicht dampfförmiges, sondern flüssiges Wasser, und ferner verbrennt der eiserne Zünddraht mit. Von der in der Bombe erzeugten Wärmemenge sind daher noch verschiedene Abzüge zu machen, um den Heizwert des Probematerials zu berechnen. (s. S. 77—79).

2. Apparatur und Arbeitsweise.

Für die Bestimmung der Verbrennungswärme sind verschiedene Apparaturen in Gebrauch. Im folgenden sei die von

¹⁾ Sogenannter „unterer Heizwert“ (W) im Gegensatz zum „oberen Heizwert“ (V), der sich auf flüssiges Wasser bezieht und mit der „Verbrennungswärme“ gleichbedeutend ist. Die Beziehung der beiden Werte untereinander ergibt sich aus der folgenden Gleichung, in der F und H den Prozentgehalt des Brennstoffs an hygroskopischer Feuchtigkeit und an disponiblen Wasserstoff bedeutet: $W = V - 6(F + 9H)$. Hierbei wird durch $F + 9H$ das bei der Liebigschen Elementaranalyse auftretende Gesamtwasser ausgedrückt. Für die im allgemeinen wasserfreien Öle wird $W = V - 54H$.

²⁾ D. h. bei verlustloser Umwandlung der chemischen Energie in Wärmeenergie.

Kroeker verbesserte Berthelot-Mahlersche Kalorimeterbombe in der Ausführung von Jul. Peters, Berlin N.W., (Figg. 38 und 39) beschrieben, die sich für wissenschaftliche und technische Zwecke sehr gut bewährt hat ¹⁾.

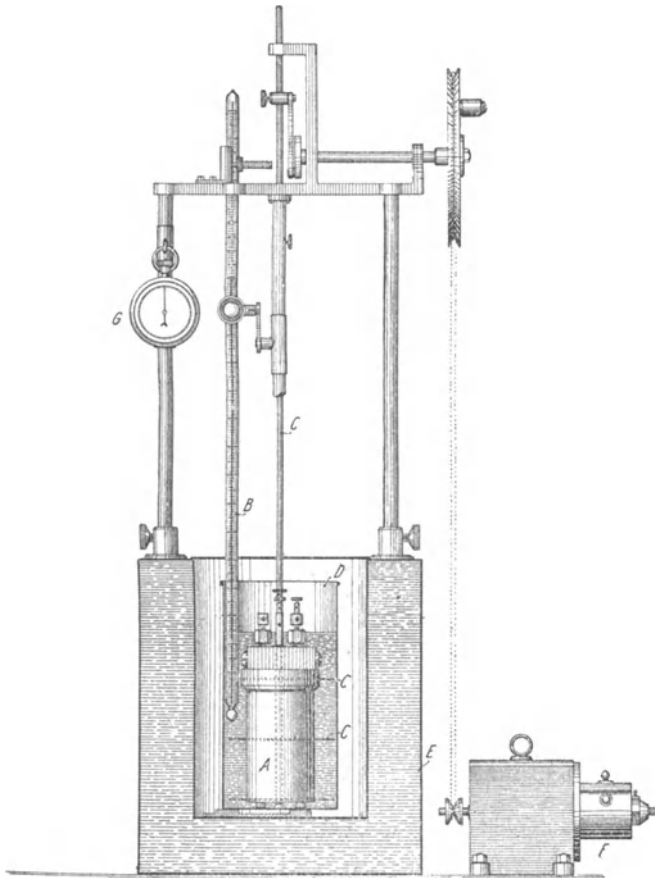


Fig. 38. Kalorimeter mit Berthelot-Mahlerscher Bombe.

Das Kalorimeter (Fig. 38) besteht aus der innen emaillierten oder platinieren Verbrennungsbombe A, einem in $\frac{1}{50}$ oder $\frac{1}{100}^{\circ}$ geteilten Thermo-

¹⁾ Siehe z. B.: F. W. Hinrichsen und S. Taczak, Mitteilungen **30**, 456 (1912) und **32**, 291 (1914); vgl. a. Hinrichsen, Das Materialprüfungswesen, S. 388.

meter B, das mit der Lupe noch 0,001⁰ zu schätzen gestattet, dem Rührer C, dem eigentlichen Kalorimetergefäß D und einem aus Eichenholz oder einem doppelwandigen, mit Wasser gefüllten kupfernen Kessel bestehenden Isoliermantel E. Die Bombe (Fig. 39) besteht aus einem vernickelten, 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. Beide Kanäle sind durch die Ventilschrauben 4 und 5 verschließbar. Will man die in der Bombe befindliche Luft 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 Platinkästchen 9 befindliche Substanz und das Kästchen berührt. 10 und 11 sind kleine Schrauben zum Festklemmen des elektrischen Leitungsdrahtes.

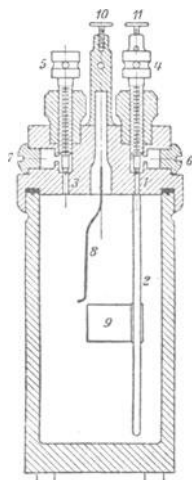


Fig. 39. Berthelot-Mahlersche Bombe.

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 Platinkästchen mit dem in das Öl tauchenden Zünddraht in die Bombe gesetzt, diese verschlossen und aus einem der käuflichen Stahlzylinder — zweckmäßig unter Benutzung eines Hochdruck-Reduzierventils¹⁾ — mit Sauerstoff von 20—25 Atm. gefüllt. Man setzt sie dann in das Kalorimetergefäß, das mit einer gewogenen Menge Wasser (2000—2200 g) von Zimmerwärme gefüllt ist. Man 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 Kalorimeter gestanden hat, wird das durch Elektromotor F oder Wasserturbine betriebene Rührwerk in Gang gesetzt (etwa 60 Umdrehungen der Exzentriseibe in 1 min.) und

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

die Temperatur jede Min. abgelesen. Wenn die Temperatur konstant ist, oder die Temperaturschwankungen während 9 min. konstant sind, (sogen.

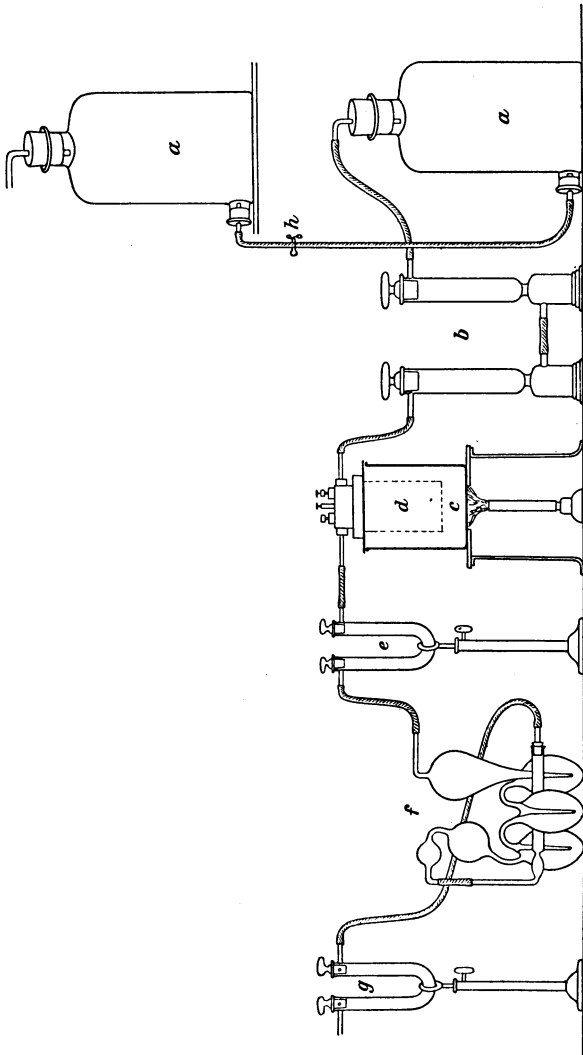


Fig. 40. Wasserbestimmung nach dem kalorimetrischen Versuch.

Vorversuch) wird der elektrische Strom von 8—10 V geschlossen. Hierdurch gerät der Zünddraht ins Glühen; dieser leitet alsbald die Verbrennung ein, welche in der Atmosphäre des komprimierten Sauerstoffs

eine vollständige ist. Das Thermometer, das wie im Vorversuch von Min. zu Min. unter beständigem Klopfen mit einem auf einen Glasstab aufgesetzten Gummistopfen abgelesen wird, beginnt nun sehr schnell zu steigen (Hauptversuch). Das 2—3 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 Wasserdampf, der auf Zimmerwärme abgekühlt wird, gibt hierbei und bei seiner Kondensation zu flüssigem Wasser Wärme an das Kalorimeterwasser ab, weshalb der aus der Ablesung direkt berechnete Heizwert zu hoch ausfallen würde. Deshalb schließt sich an die Prüfung immer eine quantitative Bestimmung des Verbrennungswassers an. Zu diesem Zwecke verbindet man Kanal 3 der Bombe mit einem genau gewogenen Chlorkalziumrohr 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 (Fig. 40).

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 Gelatinekapsel („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.

3. Berechnungsweise bei der kalorimetrischen Heizwertbestimmung.

a) Der Wasserwert des Kalorimeters.

Um aus dem beobachteten Temperaturanstieg des Kalorimeterwassers die bei der Verbrennung des Öls frei gewordene Wärmemenge berechnen zu können, muß man die Wärmemenge kennen, die dem im Kalorimeter

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

befindlichen Wasser zugeführt werden muß, um seine Temperatur um 1° zu erhöhen. Die bei der Verbrennung erzeugte Wärmemenge wird nun teils vom Kalorimeterwasser, teils vom Kalorimeter selbst (Bombe, Rührer, Wassergefäß, Thermometer) aufgenommen. Die vom Wasser allein pro Grad Temperaturerhöhung aufgenommene Wärmemenge ergibt sich gemäß der Definition der Wärmeeinheit ohne weiteres aus seiner Gewichtsmenge. Dagegen wird die Wärmemenge, die nötig ist, die Temperatur der übrigen Bestandteile des Kalorimeters um je 1° zu erhöhen, am besten für jede Apparatur besonders experimentell durch empirische Eichung bestimmt. Die so ermittelte, ebenfalls in Kalorien ausgedrückte Wärmemenge bezeichnet die der Apparatur kalorimetrisch äquivalente Menge Wasser und wird daher kurz der Wasserwert des Kalorimeters genannt.

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

Die bequemste Methode zur Bestimmung des Wasserwerts besteht darin, eine gewogene Menge Substanz, deren Verbrennungswärme bekannt ist, in Kalorimeter 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 Benzoëssäure (6325 cal) oder Rohrzucker (3952 cal).

Beispiel ²⁾:

Einwage (Benzoëssäure)	0,8200 g
Verbrannter Zünddraht (= Einwage, abzüglich der unverbrannt gebliebenen Teile des Drahts)	0,0190 g
Gewicht des Wassers im Kalorimetergefäß	2000 g
Beobachtete Temperaturerhöhung des Kalorimeterwassers.	2,201 ^o
Berichtigung wegen Wärmeaustausch (u') ³⁾	0,009 ^o
Mithin berichtigte Temperaturerhöhung	2,210 ^o
Erzeugte Wärmemenge durch Benzoëssäure	6325 · 0,82 = 5186,5 cal
Erzeugte Wärmemenge durch Eisendraht	1600 · 0,019 = 30,4 „
Erzeugte Wärmemenge insgesamt	5216,9 cal
Mithin die durch jeden Grad Temperaturerhöhung angezeigte Wärmemenge	5216,9 : 2,210 2360,6 „
Vom Wasser im Kalorimeter aufgenommene Wärme	2000 „
Wasserwert des Apparates 2360,6—2000	360,6 g

¹⁾ nach der Berichtigung; siehe den folgenden Abschnitt β .

²⁾ Die praktische Ausführung der Eichung ist dieselbe wie bei der eigentlichen Heizwertbestimmung.

³⁾ Siehe S. 77.

β) Berichtigung wegen Wärmeaustausches.

Die bei kalorimetrischen Messungen beobachtete Temperaturerhöhung des Kalorimeterwassers bedarf wegen des Wärmeaustausches des Kalorimeters mit seiner Umgebung einer kleinen Korrektur. Die Ermittlung der Korrektionsgröße (u') geschieht am einfachsten in folgender Weise. Es bezeichne:

- 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 den gleichen Wert im Nachversuch,
- a eine von der Größe des Apparates usw. abhängige Konstante (Abkühlungskonstante des ganzen Kalorimeters).

Dann ist die „berechnete Außentemperatur“ am Umfang des Kalorimeters während der kalorimetrischen Messung $u_0 = \frac{\Delta_2 \cdot u_1 + \Delta_1 \cdot u_2}{\Delta_1 + \Delta_2}$

$$\text{und die „Abkühlungskonstante“ } a = \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{u_2 - u_1}$$

Man bestimmt nun die Differenzen der einzelnen im Hauptversuch minutlich festgestellten Temperaturen gegenüber der berechneten Außentemperatur (u_0) und berechnet das arithmetische Mittel je zweier aufeinanderfolgender Temperaturdifferenzen ¹⁾. Die Summe aller dieser arithmetischen Mittel (s), mit der oben erwähnten Abkühlungskonstante a multipliziert, ergibt die Korrektionsgröße u' , welche zu der beobachteten Temperaturerhöhung ($u_2 - u_1$) zu addieren ist. Diese sehr einfach und rasch zum Ziele führende, von Mecklenburg vorgeschlagene Berechnungsart, die an dem unten gegebenen Zahlenbeispiel (S. 80) veranschaulicht wird, stellt eine wesentliche Vereinfachung des im Kgl. Materialprüfungsamt bisher üblich gewesenen graphischen Verfahrens ²⁾ dar und ergibt außerdem noch etwas genauere Werte als dieses (siehe S. 78). Bei Anwendung der graphischen Berechnungsweise trägt man die Zeit in Minuten als Abszissen, die Differenzen der Hauptversuchstemperaturen gegenüber der berechneten Außentemperatur als Ordinaten in ein Koordinatensystem mit u_0 als Nulllinie ein und berechnet die Differenz der beiden Flächen $F_2 - F_1$ (vgl. Fig. 41).

Die beiden Flächen F_2 und F_1 setzen sich aus Trapezen und je einem Dreieck zusammen. Zur Ermittlung der Flächeninhalte von F_2 und F_1 muß man daher die Inhalte der einzelnen Trapeze ($J = (a + b)h/2$, worin $h = 1$) und des Dreiecks ($J = 1/2 g h$) addieren. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß die Berechnung des Inhalts der Trapeze identisch ist mit dem nach dem neuen Verfahren vorgeschlagenen Berechnen des arithmetischen Mittels je zweier benachbarten Temperaturdifferenzen, und es bleibt nur noch der Beweis zu erbringen übrig, daß auch die Differenz der Flächeninhalte der beiden Dreiecke nach der neuen Berechnungsweise richtig erhalten wird.

¹⁾ 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.

²⁾ Vgl. F. W. Hinrichsen und S. Taczak, Mitteilungen 30, 460 (1912).

An Hand der beistehenden Fig. 41a ergibt sich die Differenz der Inhalte der beiden Dreiecke (A — B) zu $\frac{1}{2}fc - \frac{1}{2}ed$, während man nach dem neuen Verfahren für diesen Ausdruck einfach $\frac{1}{2}(c-d)$ in Rechnung setzt. Es ist also zu beweisen, daß

$$\frac{1}{2}fc - \frac{1}{2}ed = \frac{1}{2}(c-d) \text{ ist.}$$

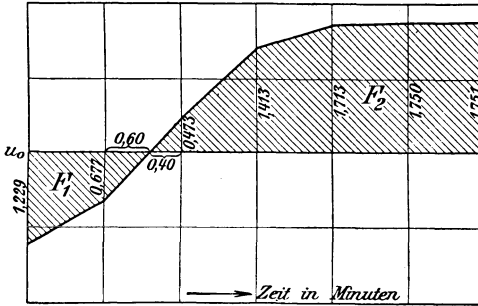


Fig 41 Graphische Ermittlung der Temperaturkorrekturen wegen Wärmeaustauschs.

Daß dies wirklich zutrifft, ergibt sich aus der folgenden Überlegung. Wegen Ähnlichkeit der Dreiecke A und B verhält sich $e/d = f/c$, und es ist $ec = fd$. Man kann nun die linke Seite der obigen Gleichung (da $f = 1 - e$ ist) in dieser Weise umformen:

$$\frac{1}{2}(c - ce - ed) \text{ und darin für } ec \text{ } fd \text{ einsetzen:}$$

$$\frac{1}{2}(c - fd - ed) \text{ oder } = \frac{1}{2}(c - d[e + f]).$$

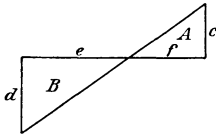


Fig. 41a.

Nun ist aber $e + f = 1$, woraus sich ergibt, daß die der gemachten Annahme zugrunde liegende obige Gleichung zu Recht besteht.

In Wirklichkeit wird man trotzdem nach den beiden Rechenmethoden etwas verschiedene Werte erhalten, aber der Grund hierfür ist allein darin zu suchen, daß sich bei Anwendung des graphischen Verfahrens der Berührungspunkt der Linien e und f zeichnerisch in dem üblichen Maßstabe nicht scharf genug ermitteln läßt (vgl. Fig. 41).

γ) Abzüge wegen Verbrennung des eisernen Zünddrahts und wegen Umwandlung der schwefligen Säure in verdünnte Schwefelsäure.

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

Von dieser in der Bombe freigewordenen Wärmemenge sind nun aus den oben dargelegten Gründen die folgenden Abzüge zu machen:

Zunächst ist die Wärmemenge abzuziehen, 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.

Ferner ist, da der Heizwert stets auf gasförmiges Schwefeldioxyd bezogen wird (s. o.), von der erhaltenen Wärmemenge die Differenz zwischen den Wärmetönungen für die Bildung von Schwefeldioxyd und verdünnter Schwefelsäure abzuziehen. Um die Menge dieser letzteren zu bestimmen, spült man die Bombe, wie bereits erwähnt, nach der Heizwertbestimmung quantitativ mit heißem Wasser aus und titriert dieses nach dem Erkalten unter Anwendung von Methylorange mit 0,1 N.-Kalilauge. Die verbrauchten cm^3 der Lauge, multipliziert mit 3,6, ergeben den notwendigen Abzug in Kalorien. Zur genaueren Bestimmung der bei der Verbrennung gebildeten Schwefelsäure empfiehlt es sich, diese in bekannter Weise durch Fällen mit Baryumchlorid gewichtsanalytisch zu bestimmen. Denn infolge der Anwesenheit von Luft in der Bombe und von Stickstoff in dem komprimierten Sauerstoff des Handels bildet sich stets — auch bei stickstofffreiem Öl — etwas Salpetersäure, die bei dem titrimetrischen Verfahren fälschlicherweise mitbestimmt wird. Der hierdurch verursachte Fehler fällt bei der Ermittlung des in Rede stehenden Wärmeabzugs nicht merklich ins Gewicht, wohl aber kommt er in Betracht, wenn es sich um die Elementaranalyse eines Öls handelt und sein Schwefelgehalt durch Verbrennung in der kalorimetrischen Bombe bestimmt werden soll (vgl. S. 111).

δ) Abzug für Wasserverdampfung.

Die so korrigierte Verbrennungswärme rechnet man nun auf 1 g Einwage um und zieht davon aus den oben angegebenen Gründen die Wärmemenge ab, die notwendig ist, um das bei der Verbrennung von 1 g der Probe auftretende Wasser zu verdampfen. Man erhält diesen Korrektionsbetrag in Kalorien durch Multiplikation der in der Liebigschen Elementaranalyse ermittelten, in $\%$ ausgedrückten Menge Wasser mit 6.

4. Beispiel für die praktische Ausführung und die Berechnung einer kalorimetrischen Heizwertbestimmung.

Als Beispiel für die Berechnungsweise und für eine übersichtliche Zusammenstellung aller — teils beobachteter, teils berechneter — Werte diene die im folgenden mitgeteilte Bestimmung des Heizwerts eines Treiböls.

Tabelle 8.
Zahlenbeispiel für Ermittlung des Heizwertes.

Minuten	Vorversuch		Hauptversuch		Berechnung des für die „Berichtigung wegen Wärmeaustausches“ notwendigen Korrekturfaktors s		Nachversuch	
	Thermometerablesungen °C	Minutliche Änderung des Thermometerstandes °C	Thermometerablesungen °C	Thermometerablesungen °C	Differenzen der einzelnen Temperaturen des Hauptversuchs gegenüber der berechneten Außentemperatur (u ₀) °C	Berechnung der Summe der arithm. Mittel je zweier aufeinander folgenden 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	20,094	,734	10
6	,235	4					,723	11
7	,241	6	u ₂ - u ₁ =			- 1,057	,713	10
8	,247	6	4,529			19,037: 2 =	,703	10
9	u ₁ 18,251	0,004				9,519 (s)	22,693	0,010
		<u>Δ₁ = 0,004₇</u>						<u>Δ₂ = 0,009₇</u>

Berechnete Außentemperatur: $u_0 = \frac{\Delta_2 \cdot u_1 + \Delta_1 \cdot u_2}{\Delta_1 + \Delta_2} = 19,72_9$ °C.

Abkühlungskonstante des Apparates: $a = \frac{u_2 - u_1}{\Delta_1 + \Delta_2} = 0,003_2$ °C.

Berichtigung wegen Wärmeaustausches: $u' = a \cdot s = 0,03_9$ °C

Gewicht des angewandten Öls (Einwage) . e	1,0164 g
„ „ Eisendrahts, soweit dieser verbrannte z	0,0139 „
Gewicht des Wassers im Kalorimetergefäß a	2000 g
Wasserwert der Bombe b	328 „
a + b zusammen w	2328 g
Beobachteter Temperaturanstieg ($u_2 - u_1$; siehe oben)	4,529 °C
Berichtigung wegen des Wärmeaustausches (siehe oben) u'	0,030 „
Berichtigte Temperaturerhöhung $u_2 - u_1 + u'$	4,559 „
Erzeugte Wärmemenge . w ($u_2 - u_1 + u'$)	10 613,4 cal
Abzug für Zünddraht z. 1600	22,24
„ wegen Umwandlung der schwefligen Säure in verd. Schwefelsäure ¹⁾ n_s . 3,6	35,17
	Summe der Abzüge
	— 57,4 „
	„
Verbrennungswärme von e g der Probe . v_e	10 556,0 „
„ „ 1 „ „ „	
(„oberer Heizwert“) . . . $v = v_e/e$	10 385,7 „
Abzug für Wasserverdampfung ²⁾ % $H_2O \times 6$	632,8 „
Heizwert von 1 g der Probe („unterer Heizwert“)	<u>9752,9</u> „

5. Berechnung des angenäherten Heizwerts aus der chemischen Zusammensetzung.

Aus den Ergebnissen der Elementaranalyse läßt sich der sog. theoretische Heizwert eines Brennstoffs annähernd berechnen. Man verwendet dazu meist die Verbandsformel³⁾ (Dulong'sche Formel):

$$81 C + 290 (H - 0/8) + 25 S - 6 F.$$

In dieser Formel⁴⁾ bedeutet der Reihe nach C, H, O und S

¹⁾ Es wurden 9,77 cm³ 0,1 N.-Kallauge verbraucht: $n_s = 9,7$.

²⁾ Die Liebigsche Elementaranalyse ergab (86,28 % C und) 105,48 % H_2O .

³⁾ Vereinbart vom Internat. Verbands der „Dampfkessel-Überwachungsvereine“ u. des „Vereins deutscher Ingenieure“; vgl. F. Stohmann u. B. Kerl, Musspratts Enzyklop. Handbuch der Techn. Chemie, 4. Aufl. 1893, Bd. 4, S. 277.

⁴⁾ Vgl. auch W. Hopf, Dampfkessel- u. Maschinenbetrieb 1915, 313; 1916, 18 u. 52.

den Prozentgehalt des Öls an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel, F den Prozentgehalt an hygroskopischem Wasser. Der Sauerstoff wird nicht direkt bestimmt, sondern nach Ermittlung aller anderen Elemente aus der Differenz zu 100 berechnet. Der auf diese Weise berechnete Heizwert stimmt aber bei flüssigen Brennstoffen im allgemeinen sehr viel schlechter mit dem kalorimetrisch gefundenen Heizwert überein, als dies bei festen Brennstoffen der Fall zu sein pflegt. Mahler¹⁾ erhielt bei Mineralölen mit der Bombe stets niedrigere Werte als berechnet, ebenso Hopf²⁾. Auch bei der Brennstoffprüfung im Kgl. Materialprüfungsamt zu Berlin-Lichterfelde³⁾ traten starke Differenzen im gleichen Sinne auf, wie die folgende Tabelle 9 ergibt:

Tabelle 9.

Unterschiede berechneter und direkt bestimmter Heizwerte.

Bezeichnung des Brennstoffs	Heizwert	
	berechnet nach der Verbandsformel	kalorimetrisch bestimmt
Heizöl	10 630 cal	10 100 cal
Gasöl	10 757 „	10 230 „
Paraffinöl. . . .	10 332 „	9 870 „

Die Gründe dieser Unstimmigkeit und die Möglichkeit, sie durch Änderung der Formel zu beseitigen, behandeln eine ganze Reihe von Arbeiten, auf die hier nur verwiesen sei⁴⁾.

X. Optische Prüfungen.

a) **Drehung der Polarisationssebene.** Die optische Drehung von Ölen ist von Wert zur direkten Auffindung oder Bestätigung einer schon anderweitig festgestellten Verfälschung durch Harzöl, zum Nachweis der Identität verschiedener Proben, zur Unterscheidung der unverseifbaren Anteile von Wollfettölen oder technischem Olein (s. S. 696, 605) von Mineralölen. Mineralöle zeigen Rechtsdrehungen von 0 bis $1,2^\circ$, vereinzelt bis zu $+3,1^\circ$; die Drehung

¹⁾ P. Mahler, Compt. rend. **113**, 774 u. 862 (1891); vgl. F. Stohmann u. B. Kerl, a. a. O., S. 290.

²⁾ W. Hopf, a. a. O., S. 52.

³⁾ Vgl. F. W. Hinrichsen u. S. Taczak, Mitteilungen **32**, 303 (1914).

⁴⁾ Siehe z. B. Sherman u. Amend, J. Soc. chem. ind. 1912, 61.

ist im allgemeinen um so höher, je höher der Siedepunkt liegt. Über die Folgerungen aus der, wenn auch geringen, optischen Aktivität der Erdöle in bezug auf ihre Entstehung siehe S. 127 f. Harzöle drehen $30-44^\circ$, nach Demski-Morawski sogar bis zu 50° nach rechts. Von fetten Ölen dreht die Polarisationsebene in erheblichem Maße nur Sesamöl ($+3,1$ bis 9°) infolge des Gehalts an stark rechtsdrehendem Sesamin, Rizinusöl und die ihm nahe stehenden Öle ($+40,7$ bis 43°). Letztere, hauptsächlich die Glyceride von Oxysäuren enthaltende Öle besitzen asymmetrische Kohlenstoffatome; die Harzöle enthalten optisch aktive Terpenreste. Über die optische Aktivität von Terpentinöl siehe S. 443 ff. Mowrahfett hat die Drehung $+1,1^\circ$ infolge Gegenwart von $1,5\%$ eines unverseifbaren Stoffes von der Drehung $+34^\circ$.

Zur Ermittlung der optischen Drehung wird der einfache

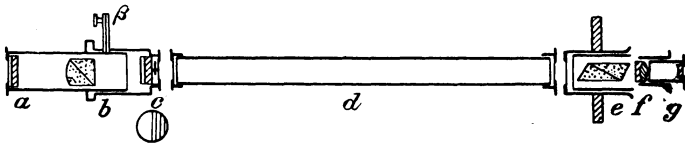


Fig. 42. Optische Einrichtung des Laurentschen Halbschattenapparats

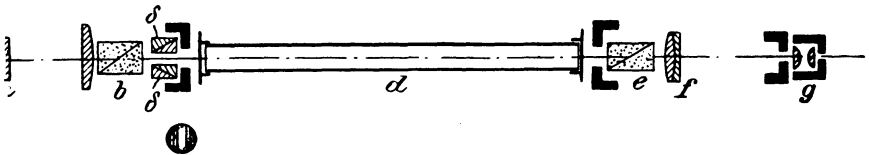


Fig. 43. Optische Einrichtung des Lippich-Landoltschen Polarisationsapparats.

Laurent'sche Halbschattenapparat oder der genauere und bequemere Ablesungen gestattende Apparat von Lippich-Landolt benutzt, deren wesentlichste optische Einrichtungen in Fig. 42 und 43 schematisch dargestellt sind.

Eine dünne aus einem Kristall 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 Fassung um einen kleinen Winkel zur Veränderung der Empfindlichkeit gedreht werden; ferner befindet sich im Laurent'schen Apparat (Fig. 42) ein rundes Diaphragma *c*, eine Glasplatte und eine dünne Quarzplatte enthaltend, welche letztere den Kreis zur Hälfte bedeckt. An

Stelle dieses Diaphragmas treten bei der Lippichschen Anordnung (Fig. 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 (Fig. 44) sind drehbar mittels des Hebels g für größere Verschiebungen und mittels der Schraube m für feine Einstellung. Die Schraube k dient

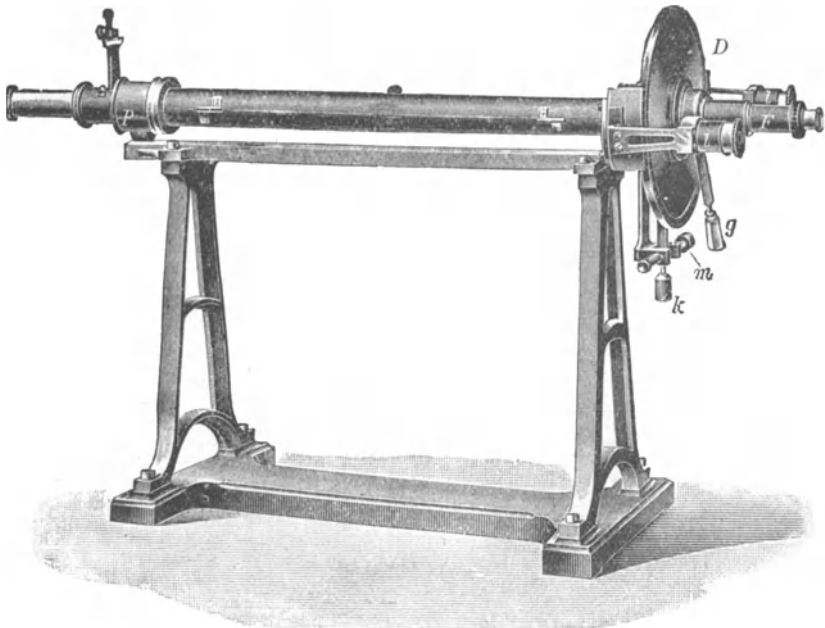


Fig. 44. Polarisationsapparat von Lippich-Landolt.

zum Festklemmen der Kreisscheibe D . 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 zusammen-

fällt; 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. Nach Beckmann¹⁾ liefert eine Natriumlampe, bei der eine Leuchtgas-Sauerstoffflamme durch elektrolytisch zersetzte Natronlauge gefärbt wird, nach C. Neuberger²⁾ eine Natriumnitritflamme ein ganz besonders intensives, für die Polarisation dunkler gefärbter Flüssigkeiten geeignetes Licht.

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

2. Bestimmung der Nullstellung (Beobachtung am besten im verdunkelten Zimmer). Als Nullstellung wird die Stellung der Nicols bezeichnet, bei der das Gesichtsfeld gleichmäßig erleuchtet erscheint. Die Null-Lage darf nicht mit einer Erscheinung verwechselt werden, die sich ergibt, wenn man den Kreis zu weit gedreht hat und dann aus der empfindlichen Region herausgekommen ist; es ist dann auch eine gewisse gleiche, aber auf allen Teilen größere Helligkeit vorhanden, die aber selbst bei einer Drehung von 10—15 und noch mehr Graden kaum verändert wird; es ist besonders auf den plötzlichen Übergang von hell und dunkel zu achten. Die Nullstellung des Apparates ergibt sich als Mittel einer Reihe von Ablesungen ohne Flüssigkeitsrohr.

3. Ermittlung des Ablenkungswinkels 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.

4. Bestimmung des Ablenkungswinkels bei dunklen Ölen. 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.

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

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

5. Berechnung der spezifischen Drehung $[\alpha]_D$ geschieht nach folgenden Formeln:

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

Es bedeutet:

$[\alpha]_D$ = spezifische Drehung,

α = abgelesener Drehungswinkel,

l = Länge der vom Lichte durchlaufenen Flüssigkeitsschicht in Dezimetern,

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, vgl. Abschnitt 4. 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.

b) Brechungskoeffizient. Zur Unterscheidung von Harzölen und Mineralölen, Terpentinölen und Benzin, Benzolen usw. (s. diese) sowie von Butter und Schweineschmalz, von Leinöl, Holzöl, kann der Brechungskoeffizient für sich oder in Verbindung mit anderen Untersuchungen zur Kennzeichnung der Öle dienen. Die Bestimmung läßt sich schnell und mit kleinen Stoffmengen ausführen.

Das Abbesche Refraktometer ¹⁾ (Fig. 45), dessen Prismen durch einen konstant temperierten Wasserstrom erwärmbar sind, oder das für die besonderen Zwecke der Butteruntersuchung konstruierte Butterrefraktometer von Zeiß, Jena, (Fig. 46) eignen sich sowohl für flüssige als auch für feste Fette. Auf beiden Apparaten wird mittelbar der Grenzwinkel der totalen Reflexion bei streifendem Lichteintritt gemessen.

1. Handhabung des Abbeschen Refraktometers (Fig. 45).

Die untere Prismenhälfte wird nach Lockerung des Triebs 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,

¹⁾ Zu beziehen von Zeiß, Jena.

bis die untere Hälfte des Gesichtsfeldes bis zum Schnittpunkte des Fadekreuzes dunkel erscheint. Mit Hilfe der Triebsschraube an der rechten Seite des Refraktometers ist die Grenzlinie zwischen hell und dunkel möglichst scharf einzustellen.

Der Brechungsindex wird auf dem Teilkreis an der linken Seite mit Hilfe einer Lupe abgelesen, wobei die vierte Dezimale zu schätzen ist. Die Stellung der am Objektivende befindlichen Trommel, welche durch die Tiefschraube bewegt wird, ist ebenfalls abzulesen, falls die Dispersion bestimmt werden soll.

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 Brechungsindex n_D des Stoffes für das Licht der Fraunhofer'schen Linie D und die Versuchstemperatur, welche mit zu vermerken ist. Die Temperaturkorrektur für Öle und Fette, Paraffin und Zeresin usw. beträgt im Mittel $-0,0004$ (d. h. für je 1° Temperaturzuwachs wird n_D um rund $0,0004$ kleiner); 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 2 dem gefundenen Brechungsindex entsprechende Werte A und B, so daß die Dispersion $n_F - n_C = A + B\zeta$ berechnet werden kann.

Reinigung nach Gebrauch: 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

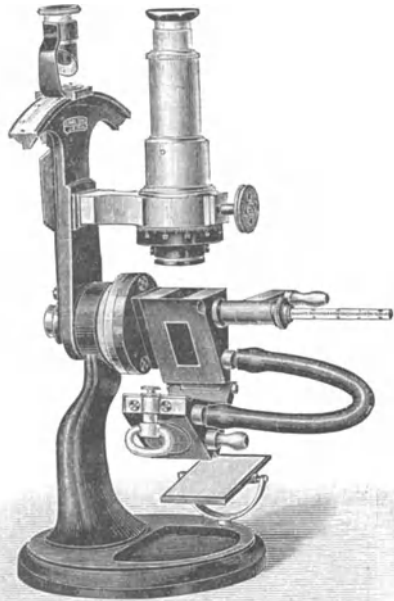


Fig. 45. Refraktometer von Abbe.

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.

2. Das Butterrefraktometer (s. Fig. 46) ist dem Abbeschen Refraktometer in der Konstruktion der heizbaren Prismen sehr ähnlich. Die Brechung des Lichtes wird jedoch nicht als Brechungsexponent an einem Teilkreise mit Zeiger abgelesen, sondern es wird nur die Lage der Grenze zwischen dem hellen und dem dunklen Teile des Gesichtsfeldes festgestellt auf einer in dem Fernrohr befindlichen empirischen Okularskala, welche von 0—100 eingeteilt ist. Diese Skalenablesung wird bei Butter-, Schmalzuntersuchungen usw. gewöhnlich direkt als Skalenteil des Zeißschen Butterrefraktometers (Sk.-T.) angegeben. Die zugehörigen Brechungsexponenten n_D können aus der folgenden Tab.

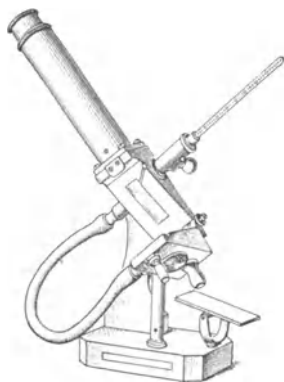


Fig. 46. Butterrefraktometer von Zeiß.

10 entnommen werden. Die abgelesenen Refraktometerzahlen sind bei Butteruntersuchungen auf 40° umzurechnen, 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.

Der für Butteruntersuchungen sehr bequeme Apparat hat nur den in der Tabelle angegebenen beschränkten Meßbereich, der für viele Stoffe nicht ausreicht. Überall da, wo das Refraktometer auch für andere Stoffe benutzt werden soll, ist deshalb die Anschaffung des Abbeschen Refraktometers mit heizbaren Prismen und Teilkreisablesung (s. Fig. 45) zu empfehlen, da sein sechsmal so großer Meßbereich von $n_D = 1,3—1,7$ reicht.

3. Die Heizvorrichtungen: Zur Erzeugung des für Prüfungen bei höherer Temperatur zum Erwärmen der Prismen

Tabelle 10.

Umrechnung von Skalenteilen des Butterrefraktometers in Brechungsponenten.

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	1,4846
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	1,4524	61	1,4666	82	1,4795	103	1,4912
20	1,4377	41	1,4531	62	1,4672	83	1,4801	104	1,4917

nötigen konstant temperierten Wasserstroms dient die in Fig. 47 (S. 90) gezeichnete Vorrichtung ¹⁾.

Von dem an der Wand aufzuhängenden Wasserkasten A fließt Wasser durch die kupferne Heizschlange und das Refraktometer zu dem stehenden Wasserkasten B. Da A und B infolge der Überlaufrohre konstante Niveaudifferenz haben, so ist der Wasserstrom und die Erhitzung desselben sehr gleichmäßig. Bis zu Temperaturen von 75° genügt eine Heizschlange, darüber hinaus sind zwei Heizschlangen zu verwenden, die jedoch nicht hintereinander, sondern nebeneinander anzuordnen sind.

Durch Regulierung der Flamme unter der Heizschlange gelingt es leicht, jede beliebige Temperatur einzustellen. Soll jedoch eine bestimmte Temperatur längere Zeit beibehalten werden, so muß in die Gasleitung ein Gasdruckregler eingeschaltet werden.

Für Bestimmungen bei 100° schickt man einen Wasserdampfstrom durch die Prismen.

¹⁾ Ubbelohde, Handbuch, Bd. I, S. 333.

Das in wissenschaftlichen Laboratorien noch viel gebrauchte Refraktometer von Pulfrich¹⁾, das auf Totalreflexion bei streifender Inzidenz

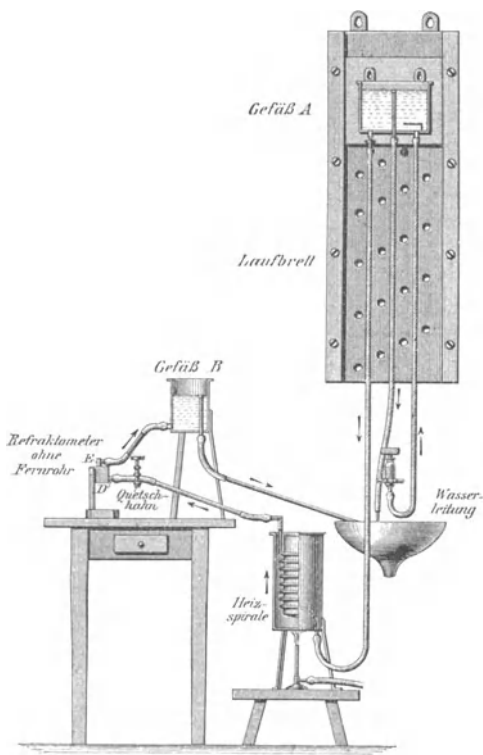


Fig. 47. Heizvorrichtung zum Refraktometer.

beruht, besitzt nicht die Handlichkeit des Abbeschen Refraktometers, weshalb für technische Prüfungen letzteres vorzuziehen ist.

XI. Elektrische Prüfungen.

Von den Prüfungen elektrischer Eigenschaften kommen bei Ölen folgende in Betracht:

a) Die Bestimmung des Leitvermögens für alle Öle, Fette, Wachse und festen Kohlenwasserstoffe. In reinem Zustande sind alle diese Öle mehr oder weniger gute Isolatoren, und sie werden

¹⁾ Benedikt-Ulzer, S. 98.

infolgedessen auch vielfach als solche, z. B. zu Kabelisolierungen, 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 herabsetzen, so ist diese Eigenschaft als Konstante zur Erkennung der verschiedenen Öle in Mischung miteinander nicht zu benutzen. Ihre Bestimmung kommt nur in besonderen Fällen in Betracht, z. B. bei Transformatorenölen, bei denen auf hohe Isolationsfähigkeit zu achten ist, 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.

b) Die Prüfung der elektrischen Erregbarkeit wird nur bei besonderen leicht flüchtigen und leicht flüssigen, feuergefährlichen Ölen, wie Benzin, Petroläther usw. und auch nur bei speziellen Anlässen vorgenommen, weil nur diese Öle beim Strömen durch enge Röhren unter Druck, z. B. beim Um- und Abfüllen in Tanks oder beim Bewegen von Wollstoffen in der Benzinwäscherei elektrisch erregt werden und dann bei Unterlassung von Vorsichtsmaßnahmen zu Brandgefahren Veranlassung geben. Diese Prüfungen werden unter Benzin S. 169 behandelt werden.

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

a) Elektrische Leitfähigkeit¹⁾.

1. Definition (G. Pfeleiderer): Die elektrische Leitfähigkeit eines Körpers ist gleich dem reziproken Wert seines Widerstandes

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

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 der Länge der Flüssigkeit bzw. des Leiters wächst und mit der 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 β und γ beschriebenen Methoden der Leitfähigkeitsbestimmung.

Bei Elektrolytlösungen, d. h. bei Lösungen dissoziierender Körper bezieht man das Leitvermögen als sog. „Äquivalentleitvermögen“ \mathcal{A} 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 bei nicht zersetzblichen Ölen, z. B. Benzin, die Leitfähigkeit infolge konvektiver Reinigung, indem die leitenden mechanischen Verunreinigungen nach den Polen wandern.

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

a) 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 eintauchende zylindrische Elektrode durch einen Hartgummiring *i* isoliert ist, eingefüllt (Fig. 48).

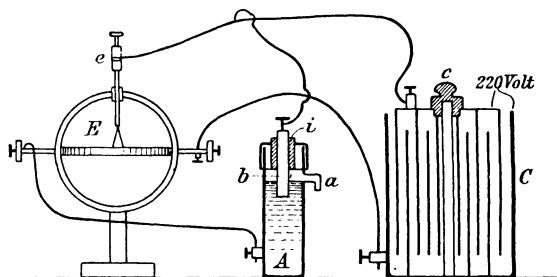


Fig. 48. Apparat zur Siemensschen Entlademethode.

Das geerdete stehende Gefäß besitzt ein kleines Überlaufrohr *a*, welches das Benzin stets in gleicher Höhe aufzufüllen gestattet. Die innere Elektrode *b* dieses Gefäßes wird gemäß dem Schema der Figur mit einem Luftplattenkondensator *C* von bekannter Kapazität ($C = 10^{-9}$ Farad) und einem Elektroskop *E* verbunden. Der Kondensator, dessen äußerer geerdeter Zylinder und die an ihm befestigten, konzentrisch angeordneten, zylindrischen Platten durch die Hartgummisolation *c* von dem inneren 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.

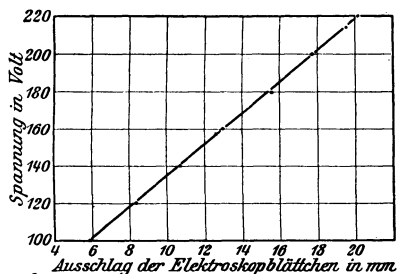


Fig. 49. Eichungskurve zur Siemensschen Entlademethode.

Aus diesen Ausschlägen werden nach einer empirisch für das Elektroskop vorher aufgestellten Kurve (Fig. 49) 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.

Die Berechnung gestaltet sich wie folgt:

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

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

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 Versuch nach dem Schema der Fig. 48, d. h. ohne Flüssigkeitsfüllung der Abfall der Spannung E_0' auf E_t' und aus diesem die Isolationsableitung des Apparates

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

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

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

Die unbekannte Widerstandskapazität c des Leitfähigkeitsgefäßes wird durch Messung des Widerstandes einer $n/1000$ KCl-Lösung von bekanntem Leitvermögen mittelst 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 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 Leitfähigkeitsgefäß A, das mit $n/1000$ wäßriger KCl-Lösung ($\kappa = 127,34 \cdot 10^{-6}$) gefüllt ist, gemäß

$$x/R = a/b$$

und $x = R \cdot a/b$, wenn x der gesuchte Widerstand in dem einen Stromzweig, R die bekannten $\Omega = 100\,000$ des eingeschalteten Rheostaten, a und b die bekannten Widerstände in den anderen Stromzweigen der Brücke 15 und 985 Ω sind, x zu $100\,000 \cdot 15/985 = 1526 \Omega$ gefunden worden, so ist die Widerstandskapazität des Gefäßes

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

Beispiel zur Berechnung des Leitvermögens eines Benzins (Normalbenzin Kahlbaum, spez. Gew. 695/705, Kp. 65–95°).

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.

Dann ist

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

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

Ganz besonders zu bemerken ist, daß die Leitfähigkeitsgefäße vielfach zu reinigen sind, so lange, bis wiederholte Bestimmungen annähernd einen gleich hohen Wert für κ ergeben.

Zwecks Vermeidung von fehlerhaften Leitfähigkeitsbestimmungen flüssiger Isolatoren ist sogar zu jeder Kontrolle der einzelnen Bestimmung nach der oben beschriebenen 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

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

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 β 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.

β) Bestimmung mittels Spiegelgalvanometer
(für $\kappa = 10^{-9}$ bis 10^{-12}).

Zur Bestimmung des Leitvermögens von Benzolen, von Mischungen von Benzin und Alkohol usw., welche nach der Kondensatormethode in der oben beschriebenen Anordnung nicht mehr genügend meßbare Zeiten des Spannungsabfalls ergeben, wird die Spiegelgalvanometer-Methode in folgender Anordnung benutzt:

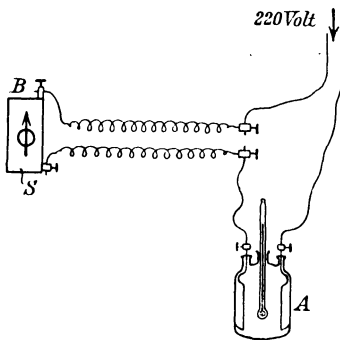


Fig. 50. Apparatschema der Spiegelgalvanometermethode.

Ein mit der zu prüfenden Flüssigkeit gefülltes Kohlrauschsches gläsernes Meßgefäß A werde gleichzeitig mit dem Spiegelgalvanometer BS in den Stromkreis einer 220 Voltleitung eingeschaltet (Fig. 50).

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

$$\kappa = 1/R \cdot e$$

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 Fig. 50 statt des Meßgefäßes ein bekannter Widerstand von 220 000 Ω und als Stromquelle ein Weston-Element ($E = 1,0187$ Volt, Widerstand 81 Ω) eingeschaltet wurde.

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

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

für 1 mm Ausschlag

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

Die Widerstandskapazität $c = 0,211$ des Meßgefäßes sei durch Eichung mit einer Flüssigkeit von bekanntem spezifischen Leitvermögen ($n/1000$ wäßriger 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:

$$\text{Nach } I = E/R$$

$$\text{und } R = c/\kappa$$

$$\text{ist } I = E \cdot \kappa/c.$$

$$\text{Gleichung b): } \kappa = I \cdot c/E$$

für 1 mm Ausschlag des Spiegelgalvanometers ist mithin nach a)

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

γ) Gewöhnliche Galvanometermethode für spez. Leitfähigkeiten der Größenordnung 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 Fig. 51 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 18 539 Ω und einen Skalenbereich von 150 Volt besitzt.

Nach $I = E/R$ berechnet sich für 1 Teilstrich $I = 1 \text{ (Volt)}/18\,539 \text{ (R)}$.

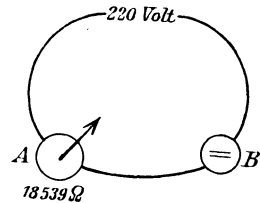


Fig. 51. Apparatanordnung für Galvanometermethode.

Ist der gesuchte Widerstand der Flüssigkeit R_x , so ist nach $I = E/R_x$ für 1 Teilstrich-Ausschlag $1/18\,539 = 220/(R_x + 18\,539)$
 oder $R_x = 18\,539(220 - 1) = 4,06 \cdot 10^6$.

Gleichung d): $\kappa \text{ spez.} = 0,21 \cdot 1/4,06 \cdot 10^3 = 0,52 \cdot 10^{-7}$.

Tabelle 11.

Elektrisches Leitvermögen κ verschiedener Stoffe¹⁾.

Material	°C	κ
Kohlenstoff amorph.	12	0,25
Graphit	0	7,9—38,5 · 10 ²
Diamant	15	0,21 · 10 ⁻¹⁴ bis 0,31 · 10 ⁻¹³
Bergkristall	273	0,28 · 10 ⁻⁶
Glimmer	20	0,11 · 10 ⁻¹⁵ bis 0,75 · 10 ⁻¹⁰
Hartgummi	20	0,49 · 10 ⁻¹⁵
Glas	20	0,20 · 10 ⁻¹³
Krist. Schwefel	69	0,254 · 10 ⁻¹⁵
Amorph. Schwefel	69	0,562 · 10 ⁻¹⁰
Paraffin	18,5	0,34 · 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 · 10 ⁻¹² bis 4 · 10 ⁻¹⁶ ²⁾
Mineralschmieröle	18	5,8 · 10 ⁻¹¹ bis 10 ⁻¹³ ²⁾
Anthracenöl	18	4,7 · 10 ⁻⁶ ²⁾
Dgl. von Phenolen befreit	18	3,5 · 10 ⁻⁹ ²⁾
Äthyläther, chemisch rein ³⁾	18	10 ⁻⁹ bis 10 ⁻¹⁰

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

b) Dielektrizitätskonstante⁴⁾.

(D)

Die Kraft K , welche zwei punktförmige Elektrizitätsquellen mit der Ladung e_1 und e_2 in der Entfernung r aufeinander ausüben,

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

2) Holde, Ber. loc. cit.

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

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

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 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, 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; daher soll hier nur auf die außerordentlich klare Darstellung der Methoden in der Bearbeitung von Euken ¹⁾ hingewiesen werden.

B. Chemische Prüfungen.

I. Säuregehalt.

a) Freie Mineralsäuren und Basen.

Freie Mineralsäure, deren Gegenwart auf mangelhafte Raffination der Öle zurückzuführen wäre, kommt äußerst selten vor, häufiger freies Alkali, und zwar bei Ölen, die zwecks Verdickung oder zur Erlangung von Emulsionsfähigkeit mit Alkaliseife versetzt waren, oder bei denen schlechte Auswaschung der Raffinationslaugen stattgefunden hat. Im letzteren Falle tritt die Reaktion auf freies Alkali im wäßrigen Auszug unmittelbar ein, im anderen

¹⁾ loc. cit.

Falle ist sie eine Folge der hydrolytischen Spaltung, welche die Seife bei Wasserzusatz erleidet.

1. Qualitativer Nachweis.

Etwa 100 cm³ Öl werden mit der gleichen bis doppelten Menge heißen destillierten Wassers im Scheidetrichter oder Kolben kräftig durchgeschüttelt, bis sich das Öl genügend im Wasser verteilt hat. Nach dem Absitzen filtriert man durch ein angefeuchtetes Faltenfilter und gibt zum Filtrat einige Tropfen Methylorange (Lösung von 0,3 g in 1 l Wasser). Bei Gegenwart von Mineralsäure tritt Rotfärbung ein.

Freies Alkali läßt sich in entsprechender Weise durch Phenolphthalein erkennen.

2. Quantitativer Nachweis

geschieht in analoger Weise wie der qualitative Nachweis, nur wird ein aliquoter Teil der angewandten Wassermenge nach Zusatz der entsprechenden Indikatoren mit $\frac{1}{10}$ N-Alkali oder -Säure titriert. Durch Umrechnung auf die Gesamtwassermenge läßt sich der Gehalt an Säure oder Alkali dann leicht berechnen.

b) Organische Säuren.

Organische Säuren finden sich in sehr kleinen Mengen in fast allen Erdölen und Erdöldestillaten als Naphthensäuren, 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 Naphthenkarbonsäuren schwankendes Molekulargewicht haben, so wählt man als Einheit bei Angabe des Säuregehalts die „Säurezahl“, d. h. die Anzahl mg KOH, die zur Neutralisation von 1 g Öl erforderlich sind, oder die ihr äquivalente Menge Ölsäure. Die Beziehung dieser Einheit zu den anderen noch im Gebrauch befindlichen Einheiten gestaltet sich folgendermaßen: 1 % SO₃ = Säurezahl 14 = 7,05 % Ölsäure. Die bisher vielfach benutzte Einheit „Schwefelsäureanhydrid“ hat oft zu störenden Mißverständnissen über die Natur der Säuren in den Ölen Veranlassung gegeben. Um dies zu vermeiden, ist die Einheit „Ölsäure“ oder „Säurezahl“ vorzuziehen. (Über Prüfung bei Teerölen s. S. 463.)

1. Versuchsausführung bei hellfarbigen Ölen. Das für die Versuche notwendige Lösungsgemisch (2 Teile Benzol und 1 Teil Alkohol) wird mit etwa 2 cm³ einer 2 %igen alkoholischen Lösung von Alkaliblauf 6 B und tropfenweise mit $\frac{1}{10}$ N-Lauge versetzt, bis die Färbung in ein deutliches Rot umschlägt. Mit diesem so neutralisierten Gemisch sind vor der Titration des Öles auch Kolben und Pipette auszuspülen. Durch die in den zweimal durchbohrten Korken A (Fig. 52) eingefügte, von der Hahnbohrung bis zur

Marke a 10 cm³ fassende Kugelpipette B werden in den Erlenmeyerkolben C (ungefähr 200 cm³ Inhalt) 10 cm³ Öl eingefüllt und der Rest des Öles mit dem von Loebell¹⁾ angegebenen Lösungsgemisch in den Kolben gespült, wozu etwa 75 cm³ Flüssigkeit notwendig sind. Hierauf wird nach Zusatz von 2 cm³ Alkaliblaulösung aus einer Bürette $\frac{1}{10}$ N-alkoholische Natronlauge (96 % Alkohol) zugegeben, 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.

Hat man häufig Öle auf Säuregehalt zu prüfen, so empfiehlt es sich, eine nach Holde graduierte Bürette zu benutzen, welche die Prozentgehalte an freier Säure, berechnet als Säurezahl oder Ölsäure, bei Anwendung von 10 cm³ Öl und genau $\frac{1}{10}$ N-Natronlauge, unmittelbar abzulesen gestattet. Die Einteilung beruht darauf, daß bei einem mittleren spez. Gewicht der Öle von 0,915 der Raum von 3,25 cm³ 1 % Ölsäure entspricht.

Hat man nicht 10 cm³ Öl angewendet, oder ist das spez. Gewicht des Öls wesentlich von 0,915 verschieden, so ermittelt man den Säuregehalt x, als % Ölsäure berechnet, bei Benutzung der gewöhnlichen in cm³ geteilten Bürette nach der Formel

$$x = \frac{\text{Anzahl cm}^3 \text{ Lauge} \times \text{Titer, ausgedrückt in mg Ölsäure} \times 100}{\text{angewandte Ölmenge in g}}$$

z. B. 5,65 g Öl verbrauchen 3,20 cm³ $\frac{1}{10}$ N-Lauge (1 cm³ = 5,611 mg KOH = 28,2 mg Ölsäure).

$$\% \text{ Ölsäure} = \frac{3,20 \cdot 0,0282 \cdot 100}{5,65} = 1,6 \% \text{ Ölsäure.}$$

Öle, welche weniger als 0,07 % (ber. als Ölsäure, entsprechend Säurezahl 0,14) Säure enthalten, werden als säurefrei bezeichnet.

2. Versuchsausführung bei dunkelfarbigen Ölen. 20 cm³ Öl werden in einem mit Glasstopfen verschlossenen Meßzylinder mit 40 cm³ neutralisiertem abs. Alkohol (bei dicken Ölen unter Erwärmung) gut durchgeschüttelt. Nach über Nacht erfolgter Trennung der Flüssigkeiten wird die Hälfte der alkoholischen Schicht abgossen, mit neutralisiertem abs. Alkohol

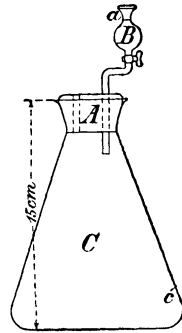


Fig. 52.

¹⁾ Chem.-Ztg. 35, 276 (1911).

verdünnt und nach Zusatz von 2 cm³ Alkaliblau 6 B mit $\frac{1}{10}$ N-alkoholischer Natronlauge (Alkohol 96 %ig) unter Benutzung oben beschriebener Bürette titriert. Beträgt der gefundene Säuregehalt über 0,21 % (ber. als Ölsäure), so muß noch mehrfach nach Abgießen des in dem Zylinder verbliebenen Alkoholrestes mit 40 cm³ Alkohol geschüttelt und von neuem titriert werden. Die Summe der bei sämtlichen Titrierungen gefundenen Säuregehalte entspricht der vorhandenen Säuremenge.

Man kann auch, wo $\pm 0,07$ % Fehlergrenze erlaubt ist, statt mehrere Ausschüttelungen vorzunehmen, die nachfolgenden für bestimmte Werte des Säuregehaltes der 1. Ausschüttelung empirisch ermittelten Korrekturen für die zweite und folgenden Ausschüttelungen in Rechnung bringen.

Tabelle 12.

Korrekturen für Säurebestimmungen von dunklen Mineralölen.

1. Ausschüttelung	0,106—0,176	0,190	0,204	0,212	0,226	0,233	0,282	0,332	0,381
Korrektion . . .	0,035	0,042	0,049	0,056	0,063	0,071	0,078	0,085	0,092
1. Ausschüttelung	0,437	0,486	0,515	0,543	0,571	0,600	0,627	0,642	0,655
Korrektion . . .	0,099	0,106	0,113	0,120	0,127	0,134	0,141	0,148	0,155
1. Ausschüttelung	0,670	0,685	0,698	0,720	0,740	0,762	0,790	0,811	0,853
Korrektion . . .	0,162	0,169	0,176	0,183	0,190	0,197	0,204	0,212	0,219
1. Ausschüttelung	0,895	0,938	0,980	1,022	1,038	1,049	1,063	1,079	1,092
Korrektion . . .	0,226	0,233	0,240	0,247	0,259	0,282	0,296	0,317	0,331
1. Ausschüttelung	1,108	1,120	1,135	1,149	1,162	1,178	1,191	1,206	1,220
Korrektion . . .	0,352	0,366	0,388	0,402	0,423	0,437	0,458	0,472	0,493
1. Ausschüttelung	1,232	1,248	1,262						
Korrektion . . .	0,507	0,528	0,543						

Beträgt der Säuregehalt der 1. Ausschüttelung mehr als 1,4 % (ber. als Ölsäure), dann ist eine 2. und ev. 3. Ausschüttelung vorzunehmen.

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

3. Versuchsausführung bei festen Fetten. Von festen Fetten, bei denen das Abmessen von 10 cm³ bei Zimmerwärme unmöglich ist, wägt man 5 oder 10 g Substanz ab, löst in neutralem Benzol-Alkohol und titriert mit $\frac{1}{10}$ N-Lauge unter Verwendung einer in cm³ geteilten Bürette (oder der in Säurezahl geteilten Bürette bei Abwägung von 9,14 g Fett).

Über die Säurebestimmung bei seifenhaltigen Ölen siehe S. 316, 343 f., bei Harzen siehe S. 667.

4. Unterscheidung von Naphthensäure und Fettsäure: α) Nach Davidsohn¹⁾ durch die Löslichkeit der Erdalkalisalze der Naphthensäuren in heißem Wasser. Die als Alkaliseife nach Spitz und Hönig (s. S. 286) von dem

¹⁾ Seifensiederztg. 36, Nr. 51/52 (1909).

Öl getrennte Säure wird in Wasser gelöst, mit 10 %iger Magnesiumchlorid-lösung 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.

β) Nach Marcusson¹⁾ geben Leinölsäuren auch wie Naphthensäuren wasserlösliche Magnesiumsalze, doch geben Naphthensäuren mit dem gleichen Vol. konz. Schwefelsäure und $\frac{1}{2}$ Vol. 40 proz. wässer. Formaldehyd in Äther schwerlösliche Formolite, während die Umwandlungsprodukte der Fettsäuren sich in Äther lösen. Ferner haben technische Naphthensäuren niedrigere Jodzahl, nach Waller 5,5–30,7 und V.-Z. 87–157, und höheres spez. Gewicht (0,963/998) als Fettsäuren (s. S. 344 f.).

II. Wassergehalt.

Die rohen Erdöle enthalten fast immer mechanisch beigemengtes Wasser, dessen Absetzen besonders bei dicken Ölen sehr lange Zeit dauert, da der Durchmesser der Wassertropfchen oft äußerst gering ist. Gleichzeitig vermögen die Öle Wasser, freilich in verschwindenden Mengen, zu lösen, wie durch eine Arbeit von Groschuff²⁾ gezeigt wurde. Diese Fragen spielen vor allem eine Rolle bei Transformatorenölen, die bereits durch geringen Wassergehalt an Isolationsfähigkeit einbüßen. 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; feuchtes Petroleum oder Paraffinöl gibt gar keine oder kaum merkliche Blaufärbung. Um ein hoohsiedendes 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 Vacuum zu destillieren; letztere Operation ist bei Transformatorenölen nicht angängig, da bereits bei gewöhnlicher Temperatur Veränderungen des Öls eintreten. Die in Öl gelösten Wassermengen betragen nach Groschuff (g Wasser in 100 g Lösung):

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

Transformatorenöl löst etwa 3–5mal so viel Wasser wie reines Paraffinöl oder Petroleum und nur etwa $\frac{1}{3}$ so viel wie Benzol.

¹⁾ Z. angew. Chem. 30, 288 ff. (1917); s. a. Chem. Umsch. 15, 165 (1908).

²⁾ Z. Elektrochem., 17, 348 (1911).

a) Qualitative Prüfung.

Nach Holde werden einige cm^3 Öl im Reagenzglas, dessen Wände mit dem Öl benetzt sind, durch ein kleines Bad von Paraffinum liquidum, unter Umrühren mit einem Thermometer auf $150\text{--}160^\circ$, bei dunklen Ölen auf 180° erhitzt. Selbst Spuren von Wasser verraten sich dabei durch Emulsionsbildung an den Wandungen des Glases und gelindes Schäumen an der Oberfläche des Öls. Bei stärkerem Wassergehalt beobachtet man auch das als „Stoßen“ bezeichnete Geräusch. Sind nur Spuren Wasser zugegen, so bleibt häufig eine oder die andere der drei Erscheinungen aus.

b) Quantitative Bestimmung.

1. Eine gewogene Menge Öl (100 g, bei wasserreichen Ölen entsprechend weniger) wird unter Vorlegung eines graduierten, unten eng ausgezogenen Zylinders nach Hofmann-Marcusson im Ölbad mit Xylol, das vorher

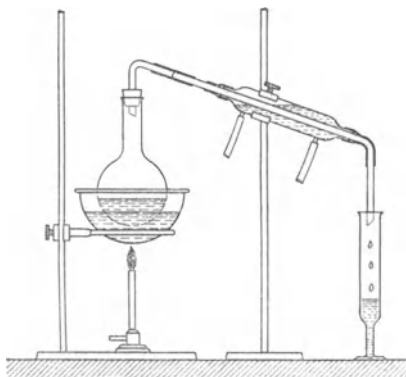


Fig. 53. Destillationsapparat zur Wasserbestimmung nach Hofmann-Marcusson.

durch Schütteln mit Wasser gesättigt wurde, unter Zugabe von Bimssteinstückchen destilliert, bis etwa $80\text{--}90\text{ cm}^3$ übergegangen sind. 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 dünnen Glasstabe nach kurzem Erwärmen der Vorlage und Wiederabkühlen auf Zimmerwärme direkt abgelesen (Fig. 53).

2. Für Fabrikbetriebe hat sich folgendes Verfahren seiner Bequemlichkeit und schnellen Ausführbarkeit halber bewährt: Man benutzt nach Wielezynski¹⁾ zur Abscheidung des Wassers von dem Öl Zentrifugen (Fig. 54), bei dickeren Ölen unter Verwendung eines mit Dampf geheizten Blechmantels oder eines Verdünnungsmittels (z. B. Benzol). In birnenförmigen, graduierten, unten stark verjüngten und oben verschließbaren

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

Glasgefäßen (Fig. 55) werden 50 cm^3 des Öls in Mischung mit 50 cm^3 Benzin oder Benzol 2 min lang im Zentrifugalapparat mit einer Geschwindigkeit von 2—3000 Umdrehungen in der Min. behandelt und dann die abgechiedene Wasser- und Schmutzmenge in Prozenten abgelesen. Zu be-

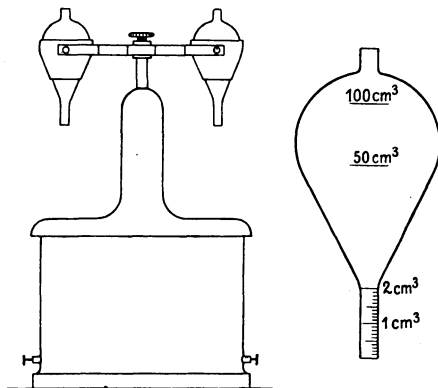


Fig. 54. Zentrifuge zur Wasserbestimmung.

Fig. 55.

rücksichtigen ist nämlich, daß außer Wasser auch mechanische Verunreinigungen beim Zentrifugieren abgechieden werden.

III. Mechanische Verunreinigungen und Salze.

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

a) **Qualitative Prüfung** erfolgt durch Behandeln des Öls mit Benzol, in welchem sowohl die ölartigen wie die asphaltischen Bestandteile löslich sind. 1 cm^3 des gut durchgeschüttelten Öls wird im Reagenzglas mit 40 cm^3 Benzol gut gemischt einige Stunden der Ruhe überlassen. Man beobachtet durch vorsichtiges Neigen des Glases, ob sich ein Niederschlag abgesetzt hat.

b) **Quantitative Bestimmung:** 5—10 g der zuvor schwach erwärmten und gut gemischten Probe werden in $100\text{--}200\text{ cm}^3$ Benzol gelöst, über Nacht der Ruhe überlassen und durch ein bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Filter filtriert; dieses wird mit Benzol gewaschen, bei 105° getrocknet und gewogen. Man erhält so die Menge der mechanischen Verunreinigungen und Salze. Wird das Filter jetzt mit Wasser gewaschen, bei 105° abermals getrocknet und gewogen, so ergibt die Gewichts-differenz die vorhandenen Salze. Im Öl suspendierte Pech- und Asphaltteile werden hierbei nicht mitbestimmt, da sie in Benzol löslich sind.

Ist eine größere Ölprobe auf mechanische Verunreinigungen, insbesondere auf Sand zu prüfen, so gießt man 500 g des durchgeschüttelten

Öls zur Entfernung gröberer Verunreinigungen durch ein feines Drahtsieb, erwärmt das gesiebte Öl im Wasserbad, läßt über Nacht absetzen und dekantiert die Hauptmenge am nächsten Tage. Den Rest löst man in Benzin bzw. Benzol auf, filtriert durch ein gewogenes Filter ab und wäscht das Filter mit Benzol ölfrei. Auf dem bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Filter finden sich die feineren mechanischen Verunreinigungen, besonders der für Schmieröl recht schädliche Sand.

IV. Aschengehalt.

Die Bestimmung interessiert bei der Untersuchung der verschiedensten hier in Frage kommenden Erzeugnisse; sie gibt z. B. bei Petroleum einen Anhalt für Gegenwart von naphthen-sauren und sulfosauren Salzen, die die Leuchtfähigkeit beeinflussen, bei Schmierölen kennzeichnet sie die Sorgfalt der Raffination, besonders Spuren Seife, die Emulgierung der Schmieröle mit Kondenswasser veranlassen. Schließlich gibt sie auch ein Kriterium bei Prüfung von Pechen, da Naturasphalte gewöhnlich erhebliche Mengen von Aschenbestandteilen aufweisen, während z. B. Erdölpeche frei davon sind.

a) Aschengehalt leicht flüchtiger Öle.

Man destilliert aus einer Retorte, durch deren Tubus man allmählich mittelst Scheidetrichters das filtrierte Öl, z. B. Petroleum, zugibt, etwa 1 l unter qualitativer, ev. quantitativer Berücksichtigung des Filterrückstandes, bis schließlich noch 20—40 cm³ Öl zurückbleiben. Diese bringt man in eine tarierte Platinschale, spült mit Benzin nach und verdampft und verascht den in der Schale verbleibenden Rückstand. Die Asche wird in Gewichtsprozenten angegeben.

b) Aschengehalt schwer flüchtiger Öle und Peches.

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 mit kleiner Flamme verbrannt, bis nur noch kohlige Teile zugegen sind; diese werden verascht, bei schwer verbrennlicher Kohle durch vorsichtiges Überleiten von Sauerstoff, und der Aschenrückstand gewogen.

Bei hellen Ölen kann die Gefahr, daß bei zu lebhafter Verbrennung Aschenteilchen mit fortgerissen werden, auf folgende Weise vermieden werden:

Man senkt in das Öl als Docht ein zusammengerolltes aschefreies Filter von 9 cm Durchmesser bis auf den Boden ein, läßt es sich mit Öl vollsaugen und zündet es an. Zweckmäßig wird das Filter durch einen Platindraht

mit Schlinge, der quer über dem Tiegel liegt, in der Mitte festgehalten. Das Öl brennt in 3—4h, ohne Beaufsichtigung erforderlich zu machen, fast vollkommen herunter. Zuletzt wird der geringe Rückstand unter direkter Erhitzung des Tiegels vollkommen verascht.

Auch wasserhaltige Öle, die bei Erhitzung überschäumen, können leicht nach diesem Verfahren verascht werden. Dunkle asphaltartige Öle lassen sich in der zuletzt beschriebenen Weise nicht abbrennen, da das Filter sehr bald verkohlt und die Flamme erlischt.

V. Gehalt an Leim und anderen wasserlöslichen Stoffen.

Tierischer Leim, von schlecht geleimten Fässern in das Öl übergehend, findet sich nur gelegentlich in Ölen in sehr geringen Mengen. Außerdem kommen von wasserlöslichen Stoffen noch in Frage Alkaliseife (s. S. 283) und von mangelhafter Raffination herrührende Salze.

100 g Öl werden 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 (60 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. 100). 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 stickstoffhaltiger organischer Substanz, in 1—2 cm³ Wasser gelöst, mit konz. Gerbsäurelösung gelblichweißen Niederschlag oder Trübung. Auch Alkohol fällt aus der wäßrigen Lösung den Leim aus.

Schwefelsaures Natron, welches zuweilen Trübwerden oder das sog. „Brechen“ der Mineralöle veranlaßt, kann im wäßrigen Auszug durch Bariumchlorid usw. nachgewiesen werden.

VI. Gehalt an Entscheidungs- und Parfümierungsstoffen.

Entscheidungsmittel haben den Zweck, die bei sämtlichen hellen Mineralölen auftretende Fluoreszenz zu verdecken und sie dadurch äußerlich den fetten Ölen ähnlicher zu machen (s. z. B. S. 237). Als Entscheidungsmittel kommen α -Nitronaphthalin, C₁₀H₇NO₂, oder auch gelbe öllösliche Anilinfarben, die sich oft

schon durch ihre auffallende Tönung verraten, in Betracht. Die entschleimten Mineralöle dunkeln beim Stehen nach.

Die Verdeckung unliebsamer und scharfer Gerüche geschieht meist durch das an seinem Bittermandelölgeruch erkennbare Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$. In manchen Fällen werden auch ätherische Öle, wie Zitronell- und Rosmarinöl, benutzt. Die zugesetzte Menge solcher Stoffe ist meist so gering, daß von einer quantitativen Bestimmung Abstand genommen wird.

Das fast geruchlose Nitronaphthalin wird, wie folgt, nachgewiesen:

a) Vorprobe: Die mit Nitronaphthalin, Nitrobenzol versetzten Öle und Fette ($1-2\text{ cm}^3$) geben nach kurzem Kochen ($1/2-1 1/2\text{ min}$) mit $2-3\text{ cm}^3$ konz. etwa 2 N-alkoholischer 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.

b) Hauptprobe wird bei positivem Ausfall der Vorprobe ausgeführt; sie beruht auf der gänzlichen Reduktion des Nitronaphthalins durch naszierenden Wasserstoff zu α -Naphthylamin.

Einige cm^3 Öl werden im Erlenmeyerkolben durch $5-10\text{ min}$ langes Erhitzen mit Zinn und Salzsäure reduziert; Einbringen eines Platindrahtes in die kochende Säure befördert die Gasentwicklung. Die salzsaure Lösung, Zinnchlorür und salzsaures Naphthylamin, wird 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 $10-20\text{ cm}^3$ Äther tüchtig durchgeschüttelt. α -Naphthylamin (bei Anwesenheit erheblicher Mengen Naphthylamin scheidet sich dieses z. T. in Substanz weiß ab) 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 purpurrote Färbung an, während das Filtrat eine schöne violette Färbung zeigt.

VII. Gehalt an verseifbaren und unverseifbaren Ölen.

a) Gehalt an fettem Öl.

Fette Öle werden in flüssigen oder leicht schmelzbaren Mineralölen nach Lux an der Seifenbildung beim Erhitzen mit Natrium oder festem Natriumhydrat erkannt.

Nach Holde und Ruhemann werden je 3—4 cm³ Öl im Reagenzglas mit Natrium bzw. Natriumhydroxyd $\frac{1}{4}$ h im Ölbad (helle Öle auf etwa 230°, dunkle Öle und Zylinderöle auf etwa 250°) erhitzt.

In hellen Maschinenölen sind bereits $\frac{1}{2}$ ‰, in dunklen Mineralölen bis zu 2 ‰ fettes Öl nach dem Erkalten der erhitzten Proben am Gelatinieren oder Auftreten von Seifenschaum an der Öloberfläche zu erkennen. In Zylinderölen geben sich bis zu 1 ‰ fettes Öl nach dem Erkalten der erhitzten Proben durch flockigen, reichlich mit Blasen durchsetzten Seifenschaum an der Öloberfläche kund.

Der Kontrollversuch mit Natrium erübrigt sich, wenn es genügt, bis zu 1 bzw. 2 ‰ herab Zusätze von fettem Öl nachzuweisen.

Gelatinieren kann auch ohne Schaumbildung eintreten, wenn Harz oder Naphthensäuren vorhanden sind (s. S. 393). In einem derartigen Fall sind nach Versuchen von Schwarz und Marcusson¹⁾ die Säuren nach Spitz und Hönig (siehe S. 286) abzuscheiden und durch Jodzähl, Verseifungszahl, Benzinlöslichkeit und Schwefelgehalt näher zu charakterisieren.

Quantitative Bestimmung siehe S. 285.

b) Gehalt an unverseifbarem Öl.

Reine fette Öle und feste Fette geben beim Kochen mit $\frac{1}{2}$ N-alkoholischem Kali Seifenlösungen, welche auf Zusatz von Wasser klar bleiben. Bei Gegenwart hochsiedender Mineralöle, Harzöle und Teeröle zeigen sich entweder bereits in der mit alkoholischem Kali gekochten Flüssigkeit unverseifte Öltröpfchen, oder die Lösung nimmt auf Zusatz von Wasser milchige Trübung an.

Auch mineralölfreie Firnisse, welche mit Sikkativ hergestellt sind, geben bei der qualitativen Verseifungsprobe Trübungen infolge Bildung von Blei- und Manganhydroxyden. Diese feinflockigen Ausscheidungen sind jedoch bei einiger Übung leicht von den durch Mineralöl verursachten Trübungen zu unterscheiden. Man kann sich übrigens von diesen anorganischen Hydroxyden dadurch unabhängig machen, daß man den Firnis vor der Prüfung auf unverseifbares Öl mit verd. Salpetersäure behandelt und die Nitrate auswäscht.

¹⁾ Mitteilungen 27, 17 (1909).

6—8 Tropfen Öl werden 2 min mit 5 cm³ $\frac{1}{2}$ N-alkoholischer Kalilauge im Reagenzglas gekocht. Zu der Seifenlösung wird allmählich destilliertes Wasser ($\frac{1}{2}$ —15 cm³) hinzugefügt und beobachtet, ob die Lösung klar bleibt oder eine bleibende bzw. bei größerem Wasserzusatz verschwindende Trübung entsteht.

Mineralschmieröl verrät sich fast durchweg bei einem Zusatz bis zu 1 % herab, nur in wenigen Fällen ist die Grenze der Nachweisbarkeit 1,25%. Leichte Mineralöle sind infolge ihrer besseren Löslichkeit in der wässerig-alkoholischen Seifenlösung nicht mit gleicher Sicherheit nachzuweisen. So können noch 10 % Petroleum übersehen werden. Für Harzöl ist die Grenze der Nachweisbarkeit 12 %, für Braunkohlenteeröl 3 %.

Paraffin läßt sich nach diesem Verfahren in Schmalz, Talg usw. in Mengen von 0,3—0,4 % noch bequem nachweisen¹⁾. Die unverseifbaren, in flüssigen Wachsen (Spermazetöl, Haifischtran) 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⁾.

VIII. Gehalt an Schwefel, Chlor und Stickstoff.

Auf Gegenwart von Schwefel, Chlor und Stickstoff wird qualitativ und quantitativ nach den bekannten organisch-analytischen Verfahren geprüft. In der Regel kommen aber diese Prüfungen bei technischen Öluntersuchungen nicht in Betracht, weil das doch nur spurenweise Auftreten des einen oder anderen dieser Stoffe die Brauchbarkeit der Öle in keiner Weise beeinträchtigt. Dagegen ist es für besondere Fälle, z. B. auch bei wissenschaftlichen Untersuchungen, geboten, den einen oder anderen jener Körper qualitativ oder quantitativ zu bestimmen.

a) **Qualitative Probe.** 1—2 g Öl werden mit einem erbsengroßen Stückchen metallischem Natrium 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 Bleiazetat gibt die schwach essigsäure 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 Stickstoff-

¹⁾ H. Dunlop, *The Analyst* **34**, 524.

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

mengen 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 geschmolzenen 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.

b) Quantitative Bestimmung von Stickstoff in Ölen und Fetten erfolgt wie bei sonstigen organischen flüssigen bzw. festen Substanzen nach der Methode von Dumas oder Kjeldahl.

c) Quantitative Bestimmung von Schwefel.

1. Die in allen Fällen anwendbare, aber kostspieligere Apparate erfordernde als die unter 2—4 beschriebene Schwefelbestimmung mit der Mahlerschen Kalorimeterbombe führt man nach Lohmann¹⁾ folgendermaßen aus:

Aus einem Wägglas tröpfelt man 1—1,5 g der Ölprobe in das Platinschälchen der Mahlerschen Bombe (Fig. 39, S. 73), verschließt diese und füllt mit reinem Sauerstoff; man benötigt für Benzin 10 Atm., für Leuchtöl 15, für Gasöl 18, für Schmier- und Rohöle 20, für Asphalt, Koks und Kohle 25 Atm. Nach erfolgter elektrischer Zündung (8 V, 2 A) werden die Verbrennungsgase in eine Lösung von 2 g reinem Natriumkarbonat 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 heiß mit Wasser nachgewaschen. In dem mit Salzsäure angesäuerten, von Kohlensäure befreiten Filtrat wird die Schwefelsäure in üblicher Weise mit Bariumchlorid gefällt. Mindestens 0,01 g Bariumsulfat sind zur Wägung zu bringen, also entsprechende Probemengen anwenden!

2. Die Schwefelbestimmung nach Rothe ist im Kgl. Materialprüfungsamt an benzinfreien Ölen erprobt und bewährt befunden.

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

¹⁾ Chem.-Ztg. 35, 1119 (1911).

der Kolben $1\frac{1}{2}$ —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 cm^3 starker Salpetersäure hinzugesetzt und noch etwa $\frac{1}{4}$ 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 cm^3 Salzsäure (1,124) unter Kochen soweit als angängig, gelöst. Nach Verdünnung mit 20—30 cm^3 dest. Wasser wird im Filtrat die Schwefelsäure mit Bariumchlorid in der üblichen Weise gefällt.

3. Verfahren nach Hempel-Graefe, verbessert von Marcussou und Döscher¹⁾ ist zunächst für Asphalte u. dgl. ausge-

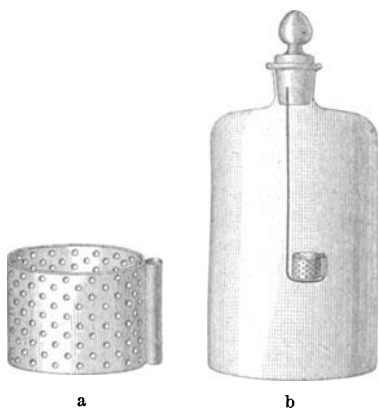


Fig. 56 a u. b. Apparat zur Schwefelbestimmung nach Hempel-Graefe.

arbeitet, eignet sich aber auch für Öle. Das Verfahren beruht auf der Verbrennung der Substanz in einer Sauerstoffatmosphäre und Absorption des entstandenen Schwefeldioxyds durch Natronlauge; Oxydation durch Brom zu Schwefelsäure und Fällung als Bariumsulfat.

In einem an den Seitenwänden mit 0,5 mm weiten Löchern versehenen Platinkästchen (Fig. 56a) werden auf etwas Watte, die mit wenig fein gepulvertem Salpeter bestreut ist, etwa 0,3 g Substanz, wiederum mit wenig Salpeter und mit wenig Watte überdeckt. Inzwischen hat man die mit destilliertem Wasser beschickte 6—7 l fassende Flasche (Fig. 56b) in der üblichen Weise mit Sauerstoff gefüllt, nach Eingießen von 100 cm^3 einer 10% igen wässrigen Lösung von reinstem Natriumhydrat mit einem Korkstopfen verschlossen und mit einem Sicherheitsdrahtnetz umgeben. In die Glasflasche ist ein Stopfen eingeschliffen, 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 Stehen des Reaktionsproduktes

¹⁾ Chem.-Ztg. 34, 417 (1910).

spült man den Inhalt quantitativ in ein Becherglas, erhitzt mit 2 bis 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 Eschka-Rothe¹⁾ ist besonders für Schwefelbestimmungen in Kohle ausgearbeitet, eignet sich aber auch für viele der hier in Betracht kommenden Stoffe, in Rußland viel mit gutem Erfolg verwendet, hat den Vorzug, daß die Benutzung von gasförmigem Sauerstoff entbehrlich wird.

1 g Substanz wird mit 1,5 g eines Gemisches von 2 Tl. MgO und 1 Tl. 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 Becherglase 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.

d) **Quantitative Bestimmung des Chlors.** 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 quantitative Prüfungen erforderlichen Vorsichtsmaßregeln behandelt; das gefällte Chlorsilber wird zur Wägung gebracht.

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 Kalziumoxyd 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.

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

Zweites Kapitel.

Erdöl und seine Verarbeitungsprodukte.

A. Rohes Erdöl (Rohpetroleum)¹⁾.

I. Vorkommen, Verarbeitung und Verwendung.

Das in verschiedenen Ländern gewonnene Erdöl ist meistens dunkelbläulichgrün, dunkelbraun bis tief braunschwarz gefärbt, vereinzelt aber auch, z. B. in Pennsylvania, hellgelb bis rötlichbraun und wechselt auch in der Konsistenz von leichtpetroleumartig bis zu dickteerig, bei hohem Paraffingehalt sogar salbenartig. Am häufigsten sind zwei Haupttypen von Erdölen, nämlich 1. 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 2. naphthenärmere, paraffinreichere Öle mit 3—8% Paraffin, welche gewöhnlich auch erhebliche Mengen Benzin, Leuchtpetroleum und dünnflüssigere, das Paraffin begleitende Schmierölfractionen enthalten (z. B. pennsylvanisches, galizisches Öl von Boryslaw und Tustanowice, leichtes Wietzer und Elsasser Öl). Es gibt aber auch Zwischen-

¹⁾ Rohpetroleum sowie das mit diesem gleichzeitig vielfach an die Erdoberfläche gelangende hauptsächlich aus Methan bestehende Erdgas oder Naturgas, ferner auch Naturasphalt, Bergteer usw. werden mit vielen anderen als Ersatzstoffe für letztere dienenden künstlichen Stoffen in der Technik meistens als Bitumen bezeichnet. Eine wissenschaftliche, den neuen Erkenntnissen über die Erdölbildung entsprechende Klassifizierung des Bitumens hat C. Engler (Petrol. 7, 400 [1911/12]) gegeben. Eine mehr die technischen Verhältnisse berücksichtigende Übersicht über die wissenschaftlichen Begriffsfeststellungen auf diesem Gebiete ist S. 367 angeführt.

stufen, z. B. enthält Bustenari-Öl trotz sehr geringen Paraffingehalts erhebliche Mengen Benzin (25 %). Nach Mabery fallen kalifornische, Wyoming- und viele Kansasöle nicht unter diese Klassifikation.

Das am Ostabhange der Anden sich findende argentinische Erdöl ähnelt dem russischen durch Reichtum an Naphthenen und Schmierölen (69—91 %), mäßig großen Gehalt an Leuchtöl (9—31 %) und minimalen Gehalt an Paraffin und Schwefel (letzterer 0,07—0,16, vereinzelt bis 0,85%). Spez. Gew. dieser Öle schwankt zwischen 0,898—0,957, der Flammpunkt entsprechend dem Mangel an Benzin zwischen 40° und 90°¹⁾.

In Bakuöl wurden z. B. 0,2, in Grosnyöl 4,6, in Erdöl von Bibi-Eibat 4,9, in pennsylvanischem 11,5% Benzin, in rumänischem Campina-Öl 3,4% bis 120° siedendes Benzin gefunden, aus Campina-Öl wurden 25% bis 150° siedende Anteile (Benzin) und 35 bzw. 45% Leuchtöl gewonnen. Der Destillationsrückstand enthält bei Bustenari-Öl 0,5, bei Campina-Öl 18% Paraffin.

Das Erdöl wird durch Destillation auf leichte und schwere Benzine, welche je nach Siedegrenze als Lösungsmittel, Treibstoffe für Motoren, Terpentinersatz benutzt werden, höher siedendes Leuchtöl und über 300° siedende Schmieröle und Paraffine verarbeitet. Durch Raffination mittels konzentrierter Schwefelsäure oder durch Filtration über Fullererde werden die Destillate gereinigt.

Die Verwendung nicht genügend reiner konzentrierter Schwefelsäure zur Raffination von Erdölprodukten hat wiederholt im Betriebe zu Kalamitäten geführt. Deshalb empfiehlt F. Schulz²⁾ die Säure auf ihr Verhalten zu Leuchtpetroleum, wobei keine Verfärbung des Petroleums stattfinden darf, auf Gehalt an Selen, Salpetersäure und salpetriger Säure, von denen besonders die letztere selbst in sehr kleinen Mengen (unter 0,01%) Petroleum verfärbt, zu prüfen.

In Deutschland wird Erdöl zur Zeit in der Provinz Hannover bei Wietze, Obershagen bei Peine und Pechelbronn im Elsaß gewonnen.

Die paraffinreicheren Öle des Elsaß eignen sich zur Herstellung von Benzin, Leuchtöl, leicht erstarrenden Schmierölen,

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

²⁾ Chem.Umsch. 20, 82 (1913).

Putzölen, Gasölen, Paraffin und Asphalt. Schweres Wietzer Öl (spez. Gew. über 0,94) enthält etwa 10% Petroleum, der Rest ist 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 paraffinhaltig. Eine zusammenfassende Beschreibung der hannoverschen Erdöle, wobei besonders auf die geologische Bedeutung der Allerlinie hingewiesen wird, gibt Offermann¹⁾; die neuesten von diesem Verfasser mitgeteilten Analysen dieser Öle sind in nachfolgender Tabelle 13 zusammengestellt.

Tabelle
Übersicht über die Eigenschaften

	Wietze-Steinförder		Hänigsen-
	Schweröl	Leichtöl	Schweröl
Spez. Gewicht bei 20°	0,943—0,952	0,880—0,882	0,938—0,948
Flammpunkt (offener Tiegel)	102—128	26—27	58—61
Englergrad bei 20°	109,5—227	5,02—5,63	61,3—101,09
Kältepunkt (U-rohr S. 264)	—15° 1—3 mm	—3° 1—5 mm	—20° 3—13 mm
Benzinunlös. Asphalt %	1,05—1,17	0,26—0,28	0
Siedebeginn °C	232—257°	100—118	160—224
Es destillieren ²⁾ bis 150° %	—	2,0— 2,5	—
„ „ „ 250° %	0—2,0	16,5—17,5	2,0— 9,0
„ „ „ 275° %	2,8—5,5	22,5—23,5	7,5—13,5
„ „ „ 300° %	8,5—12,0	30,0—31,5	12,5—19,3
„ „ „ 325° %	14,5—19,5	37,5—38,5	19,0—25,0
„ „ „ 350° %	31,5—34,0	49,5—51,0	31,0—40,5

Die Weltproduktion an Erdöl im Jahre 1913 ist in nachfolgender Tabelle 14³⁾ angegeben. Hiernach hat sich die im Jahre 1905 etwa 26 Mill. Tonnen betragende Gesamtproduktion in dieser Zeit nahezu verdoppelt.

¹⁾ Das nordwestdeutsche Erdölvorkommen. Verl. Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1917.

²⁾ Im zollamtlichen Metallapparat (S. 141) ermittelt.

³⁾ Petrol. 9, 746 (1913/14).

Während des Krieges ist bis 1916 die Produktion in Galizien auf etwa die Hälfte gesunken. Die rumänischen Bohranlagen, Reservoirs und Fabriken sind im vorigen Jahre vor dem Einzuge der Truppen der Mittelmächte von den Engländern unter Leitung des Militärattachés Thompson nahezu so radikal zerstört worden, daß die Erdölproduktion fast auf Null zurückgegangen war. Inzwischen sind die Anlagen unter deutscher Leitung soweit wieder hergestellt worden, daß bereits Ende August d. J. die Förderung 250 Waggons pro Tag betrug.

Von Java, Borneo und Sumatra wurden vor dem Krieg große Mengen Benzin nach Deutschland für Motorenzwecke und sehr hoch siedende Benzine als Terpentinersatz eingeführt.

13.

hannoverscher Erdöle.

Obershagener		Ölheimer		
Mittelöl	Leichtöl	Schweröl	Mittelöl	Leichtöl
0,920—0,922	0,917	0,916	0,909	0,849
30—40	28	71	71	unter + 10
29,46—30,6	23,26	26,6	17,6	1,95
—20° 14—18 mm	—20 1 mm	—20° 20 mm	—20° 12 mm	—20° 8 mm
0	0	0	0	0
125—132	161	211	200	76
1,0	—	—	—	18,5
13,0	14,0	5,5	9,0	38,5
17,5	19,5	11,0	18,5	43,0
22,5—23,0	26,0	17,5	22,5	49,5
28,5—29,0	31,5	25,0	34,0	54,0
41,0—41,5	42,5	35,5	44,5	63,0

Amerikanische, galizische und rumänische Erdöle bestimmter Herkunft bilden das Hauptmaterial für die Herstellung von gutem Kerzenparaffin, von Leuchtpetroleum und Petroleumbenzin. Die aus solchen Erdölen hergestellten Schmieröle haben im allgemeinen einen wesentlich näher zu 0° liegenden Erstarrungspunkt als russische Öle. Einige galizische Öle, z. B. von Grosno, sowie ein großer Teil der rumänischen Öle, nämlich Bustenari-, Moreni- und Tintea-Öl, die zusammen etwa 70% der rumänischen Pro-

Tabelle 14.

Erdölgewinnung	1913	
	Tonnen	%
Vereinigte Staaten . . .	32 314 440	63,63
Mexiko	3 000 000	5,90
Rußland	9 246 942	18,20
Rumänien	1 885 384	3,72
Galizien	1 087 286	2,14
Niederländisch-Indien .	1 534 223	3,02
Britisch-Indien	1 000 000	1,97
Japan	250 000	0,49
Deutschland	130 000	0,25
Andere Länder	350 000	0,68
Welterdölgewinnung . .	50 798 275	100,00

duktion ausmachen, liefern ebenfalls kältebeständige, viskose, genügend hoch entflammende Schmieröle für Maschinen, Eisenbahnwagen usw. Für Dampfzylinderschmierung haben sich die sehr schwerflüssigen oder salbenartigen, meistens durch Fullererde filtrierten amerikanischen Zylinderöle in erster Linie bewährt (siehe „Mineralschmieröle“ S. 238 u. ff.). Aus Erdöl werden ferner Motorentreiböle, Transformatorenöle, Vaseline, Heizöl (Masut), Goudron, Asphalt, Elektrodenkoke usw. gewonnen.

II. Chemische Zusammensetzung.

Die rohen Erdöle bestehen, abgesehen von den in ihnen vorkommenden verharzten sauerstoff- und schwefelhaltigen, stickstoffhaltigen und sulfidartigen Stoffen (S. 124 u. 144 ff.), vorwiegend aus verschiedenen hoch siedenden Kohlenwasserstoffen der Paraffin- und Naphthenreihe, von denen sich die leichteren nicht, die schwereren teilweise in konz. Schwefelsäure lösen. Doch finden sich auch aromatische Kohlenwasserstoffe — Benzol und höhere Homologe — in verschiedenen Erdölen. Besonders große Mengen schwerer, hauptsächlich aromatischer Kohlenwasserstoffe enthalten kalifornische, Texas- und Ohioöle sowie die rumänischen Rohpetrole; so wurden in rumänischem Erdöl von Campina-Baicoiu 33, von Bustenari 48% schwere, durch rauchende Schwefelsäure lösbare Bestandteile gefunden, die jetzt nach einem patentierten Verfahren von Edeleanu durch flüssige schweflige Säure abgetrennt werden können. Die chemische Natur der viskosen Schmieröl-

Paraffinen im allgemeinen näher als den Benzolkohlenwasserstoffen. Konz. Salpetersäure erzeugt aus Hexanaphthen Adipinsäure, aus Pentamethylen Glutarsäure. Zelinsky gelang es, hoch siedende Naphthene, nämlich Zykloekosan $C_{20}H_{40}$ und Zyklotessarakontan $C_{40}H_{80}$, Schm. 118° , vom Methyl ester der Sebazinsäure ausgehend, synthetisch zu erhalten.

Aus den Erdölen sind nach Richardson¹⁾ durch nacheinander folgende Behandlung mit Benzin und kaltem Tetrachlorkohlenstoff Asphaltene abscheidbar; 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 nach Untersuchungen Marcussons²⁾ zyklische (wahrscheinlich polyzyklische) Verbindungen darstellen. 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. Nach Untersuchungen desselben Autors liegt Sauerstoff und Schwefel in diesen Stoffen in Brückenbindung vor; die Verbindungen sind ungesättigter Natur.

Die Kohlenwasserstoffe des schwefel- und stickstoffreichen Texasöls bestehen nach Mabery hauptsächlich aus Kohlenwasserstoffen der Reihe C_nH_{2n-2} , deren Grundstoff ein doppelter Polymethylenring ist³⁾. 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. Nach G. Krämer und W. Böttcher⁴⁾ kommen im indifferenten Teil von Ölheimer Erdöl weit mehr Naphthene vor als in demjenigen des Tegernseer und Pechelbronner Öls. In galizischen und rumänischen Ölen finden sich auch merkliche Mengen Karbure. 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 merkaptan- und sulfidartig gebundener Schwefel (letzterer besonders reichlich im Texas- und Ohiorohöl) und sauerstoff- und schwefelhaltige helle und dunkle

¹⁾ Proceedings Soc. of Test. Mat. 6 (1906).

²⁾ Chem.-Ztg. 39, 581, 613 (1915).

³⁾ J. Amer. Chem. Soc. 23, 264 (1901).

⁴⁾ Ber. 20, 595 (1887).

asphaltähnliche Harze. Merkaptane sind, so weit bekannt, in amerikanischen Ölen nicht enthalten. Bei pennsylvanischem Erdöl lösten sich von den über 200° siedenden Anteilen 35% in konz. Schwefelsäure. Dies entspricht Maberys Resultaten, der in den über 200° siedenden Anteilen der Öle von Pennsylvania, Ohio und Kanada Fettkohlenwasserstoffe bis zu $C_{20}H_{44}$ fand, daneben aber auch Glieder der Gruppe C_nH_{2n} und C_nH_{2n-2} bis zu $C_{28}H_{54}$. Diese Kohlenwasserstoffe waren im Gegensatz zu den über 50° schmelzenden der Reihe C_nH_{2n+2} noch bei -10° flüssig¹⁾. Krämer und Spilker fanden die Zusammensetzung eines Bakuinschmieröls, das sie mit konz. Schwefelsäure sorgfältig gereinigt hatten, zu 87% C und 13% H, d. h. entsprechend der Formel $C_{20}H_{36} = C_nH_{2n-4}$; sie nehmen an, daß je 2 Moleküle polymeres Decylen $(C_{10}H_{20})_2$ in 2 Moleküle der hydrierten Verbindung $C_{10}H_{22}$ und $C_{20}H_{36}$ übergehen²⁾.

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—14,8, der Sauerstoffgehalt von 0,1—6,9, der Stickstoffgehalt von 0,02—1,1, der Schwefelgehalt von 0,01—2,2%.

Im nachfolgenden seien einige zuverlässig erscheinende Elementaranalysen von Erdölen verschiedener Herkunft mitgeteilt:

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
Baumont, 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.
Bustenari (Prahowa)	86,30	13,32	—	0,18	—	Tanascu.

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 28, 165 (1902).

²⁾ Ber. 36, 645 (1903).

Einige der mit Sicherheit in Erdölen nachgewiesenen Paraffinkohlenwasserstoffe sind mit ihren Konstanten in nachfolgender Tabelle 16 zusammengestellt:

Tabelle 16.

Eigenschaften der gesättigten Kohlenwasserstoffe der Erdöle.

	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	} bei 760 mm	0,7006	„ 0°	
Oktan (C ₈ H ₁₈)	125,5		0,7188	„ 0°	
Nonan (C ₉ H ₂₀)	149,5		— 51	0,7330	„ 0°
Decan (C ₁₀ H ₂₂)	173		— 32	0,7456	„ 0°
Undecan (C ₁₁ H ₂₄)	194,5		— 26,5	0,7745	} bei dem Schmelz- punkt
Dodecan (C ₁₂ H ₂₆)	214		— 12	0,7731	
Tridecan (C ₁₃ H ₂₈)	234		— 6,2	0,7755	
Tetradecan (C ₁₄ H ₃₀)	252,5		+ 5,5	0,7758	
Pentadecan (C ₁₅ H ₃₂)	270,5		+ 10	0,7758	
Hexadecan (C ₁₆ H ₃₄)	287,5		+ 18	0,7754	
Heptadecan (C ₁₇ H ₃₆)	303	+ 22,5	0,7767		
Oktadecan (C ₁₈ H ₃₈)	317	+ 28	0,7768		
Nonadecan (C ₁₉ H ₄₀)	330	+ 32	0,7774		

	Kp. in °	Schm. in °	Spez. Gew. (der flüssigen Substanz)
Eicosan (C ₂₀ H ₄₂)	205	+ 36,7	0,7779
Heneicosan (C ₂₁ H ₄₄)	215	+ 40,4	0,7783
Docosan (C ₂₂ H ₄₆)	224,5	+ 44,4	0,7782
Tricosan (C ₂₃ H ₄₈)	234	+ 47,7	0,7785
Tetracosan (C ₂₄ H ₅₀)	243	+ 51,1	0,7786
Heptacosan (C ₂₇ H ₅₆)	270	+ 59,5	0,7796
Hentriacontan (C ₃₁ H ₆₄)	302	+ 68,1	0,7808
Dotriacontan (C ₃₂ H ₆₆)	310	+ 70	0,7810
Pentatriacontan (C ₃₅ H ₇₂)	331	+ 74,7	0,7818
Dimyricyl (C ₆₀ H ₁₂₂)	—	+ 102	—

bei 15 mm

bei dem Schmelzpunkt

Kennzeichnung bzw. Abscheidung einzelner Individuen und ganzer Gruppen aus den Erdölen:

1. Saure Bestandteile (Naphthensäuren, Phenole) werden durch verdünnte Natronlauge,
2. Stickstoffverbindungen (Homologe des Pyridins usw.) durch verdünnte Mineralsäure abgeschieden (s. a. S. 463).
3. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe (Olefine, Azetylene, Terpene, ungesättigte Polynaphthene usw.) werden unter Vermeidung von Erwärmung durch konz. Schwefelsäure absorbiert. Auch Bromaddition ist für diesen Zweck brauchbar. Marcusson¹⁾ entfernt die gesamten ungesättigten Kohlenwasserstoffe aus leichter siedenden Mineralölen durch Behandeln mit starker Salpetersäure (1,5) bei -10° . Nach Edeleanu kann man die Trennung auch bei tiefer Temperatur mit flüssiger schwefliger Säure vornehmen (s. S. 155). Engler verwendet zur Trennung gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe konz. wässrige Merkuriazetatlösung (s. S. 157).
4. Aromatische Kohlenwasserstoffe werden bei der Nitrierung isoliert; feste Nitroverbindungen werden durch Behandeln der sorgfältig fraktionierten Anteile mit Salpetersäure (1,45 bis 1,5) bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur erhalten; Trinitroprodukte bilden sich nach Engler²⁾ durch vorsichtige Behandlung von 1 Vol. der betreffenden

¹⁾ Chem. Ztg. 35, 729 (1911).

²⁾ Ber. 18, 2234 (1885).

- Fraktion mit 5 Vol. einer Mischung von 2 T. konz. Schwefelsäure und 1 T. Salpetersäure (1,45).
5. Ungesättigte zyklische Kohlenwasserstoffe werden durch die Nastjukoffsche Probe (siehe S. 153) abgeschieden.
 6. Feste Paraffinkohlenwasserstoffe werden nach den S. 150 ff. beschriebenen Verfahren abgetrennt. Die Unterscheidung von normalen und Isoparaffinen erfolgt durch Behandeln mit Chlorsulfonsäure, worin letztere unter Salzsäureabspaltung löslich sind. Naphthene sind durch Erhitzen mit Salpetersäure (1,025—1,075) im Druckrohr auf 120—130° in vorwiegend tertiäre und sekundäre Nitroprodukte überzuführen¹⁾.
 7. Die verharzten helleren, rötlich- bis dunkelbraunen Stoffe, welche wasserstoff- und kohlenstoffärmer, aber sauerstoff- und schwefelreicher sind als die übrigen Bestandteile der Öle, lassen sich durch Filtration des Erdöls über Knochenkohle oder Fullererde, welche die verharzten Bestandteile adsorbieren, aber nach Herauslösen der Ölreste mittels Benzin wieder an Benzol und Chloroform abgeben, isolieren.
 8. Die dunklen weicheren und härteren Asphaltstoffe, die ähnliche Zusammensetzung wie die letzterwähnten Harze haben, nur im allgemeinen noch sauerstoff- oder schwefelreicher sind, können mit den nach 7. abgeschiedenen Harzen oder für sich nach den S. 144 ff. beschriebenen Verfahren mittels Alkoholäther, Benzin, Amylalkohol usw. abgeschieden werden.

III. Entstehung des Erdöls.

Die Frage nach der Entstehung des Erdöls hat von jeher sowohl in chemischer wie geologischer Beziehung das Interesse der Forscher angeregt. Die alte Hypothese, nach welcher das Erdöl aus anorganischem Material entstanden sein soll, läßt sich heute wegen der unten erwähnten optischen Aktivität des Erdöls und aus geologischen Gründen kaum noch aufrecht erhalten. Sie hat aber noch, insbesondere in Amerika Anhänger. Derartige anorganische Hypothesen stellten Mendelejeff sowie Sabatier und Senderens auf. Nach Mendelejeff soll das Erdöl durch

¹⁾ Konowaloff, Ber. 26, R. 878 (1893); 28, 1863 (1895).

Einwirkung von Wasserdampf auf Karbide des Eisens in vulkanischen Prozessen im Erdinnern entstanden sein. Es ist dies die sog. Emanationshypothese. Ein Beweis für diese Theorie soll die tatsächlich erfolgende Bildung erdölartiger Kohlenwasserstoffe beim Behandeln von Eisen mit Salzsäure darbieten, wobei sich aus den Karbiden Naphthene, Paraffine usw. bilden.

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

Die in neuerer Zeit aufgestellten Theorien nehmen im allgemeinen mehr eine Entstehung des Erdöls aus organischem Material an. Diese Ansicht ist durch die Hinweise Waldens¹⁾ und Tschugajeffs²⁾ auf die bereits 1835 durch Biot entdeckte, aber in Vergessenheit geratene optische Aktivität des Erdöls, die nun besonders eifrig und mit Erfolg von M. A. Rakusin, C. Engler u. a. studiert wurde, in letzter Zeit gestützt worden. Meinungsverschiedenheiten herrschen nur noch darüber, ob die Muttersubstanzen des Erdöls tierisches oder pflanzliches Material oder beides sind.

C. Engler wies zuerst, nachdem H. v. Höfer aus geologischen Gründen die Entstehung des Erdöls aus marinen Resten abgeleitet hatte, experimentell nach, daß aus Fett durch Destillation „künstliches Petroleum“ entsteht. Er führte seine Versuche mit Fett von Seetieren aus. Nach der Englerschen Theorie³⁾ soll das 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

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

²⁾ Chem.-Ztg. 28, 505 (1904).

³⁾ Ber. 21, 1816 (1888); 22, 592 (1889); 26, 1440 (1893); 30, 2358 (1897). — Jahrb. Kgl. preuß. geol. Landesanst. 25, 350—351 (1904); — Chem.-Ztg. 30, 711 (1906).

nachwies, sollen sich im langsamen Prozeß im Laufe weiterer geologischer Perioden teilweise zu den höher siedenden Anteilen des Erdöls polymerisiert haben, wofür die von Engler beobachtete, beim Stehen von synthetischem Petroleum eintretende Erhöhung des spez. Gewichts spricht.

Nach Engler¹⁾ entstehen Naphthene 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 ist. In ähnlicher Weise erhielten Ipatiew und Routala²⁾ bei der Polymerisation von Äthylen bei hoher Temperatur und hohem Druck unter Benutzung von Zinkchlorid oder Aluminiumchlorid erdölartige Kohlenwasserstoffe. 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.

Nach Marcusson³⁾ können die höher siedenden Anteile des Erdöls im wesentlichen nicht aus den leichteren entstanden sein, weil die ersteren stärker optisch aktiv sind als die letzteren. Wahrscheinlicher ist der umgekehrte Vorgang.

Nach Stahl⁴⁾ sowie nach Krämer und Spilker⁵⁾ sollen die in Seen sich findenden großen Ablagerungen von Diatomeen die Ursubstanz des Petroleums gewesen sein. Potonié hat jedoch gezeigt⁶⁾, daß das Material, welches der Krämerschen Hypothese zugrunde lag (Sapropel des Ahlbecker Seegrundes b. Ludwigshof i. Pomm.), fälschlicherweise für Bazillarien-(Diatomeen-)Erde gehalten wurde und ein gemischtes zoo-phytogenes Gestein ist.

Nach Potonié ist das Petroleum ein Destillationsprodukt aus Sapropel-(Faulschlamm-)Gestein, das aus sich zersetzenden, in Wasser vorkommenden Organismen und ihren Ausscheidungen besteht und zoogen-phytogenes Gestein ist⁷⁾. Durch Extraktion von brennbaren Biolithen (Kaustobiolithen) mit verschiedenen

¹⁾ Ber. **42**, 4613 (1909).

²⁾ Ber. **46**, 1748 (1913).

³⁾ Chem. Umsch. **12**, 1 (1905); Mitteilungen **22**, 97 (1904).

⁴⁾ Chem.-Ztg. **23**, 15 (1899).

⁵⁾ Ber. **32**, 2940 (1899); **35**, 1212 (1902).

⁶⁾ „Zur Frage nach den Urmaterialien der Petrolea“. Jahrb. Kgl. preuß. geol. Landesanst. **25**, H. 2 (1904).

⁷⁾ Vgl. hierzu Monke und Beyschlag: Über das Vorkommen des Erdöls; Z. prakt. Geologie **13**, (1905).

Lösungsmitteln wurden dementsprechend bis zu 7,7% fett-, wachs- oder kolophoniumartiger Stoffe gewonnen¹⁾).

Künkler und Schwedhelm²⁾ fanden im Einklang mit Englers Destillationsversuchen, daß auch fettsaurer Kalk, auf 270—320° erhitzt, zeresin- und schmierölartige Kohlenwasserstoffe gibt. Im Einklang mit Hoppe-Seyler³⁾, der auf die Nichtbeständigkeit der freien Fettsäuren und die Notwendigkeit hinweist, die Erdölbildung auch an der Zersetzung von fettsaurem Kalk und fettsaurem Magnesium zu prüfen, nehmen sie in derartigen Salzen, insbesondere in dem fettsauren Kalk, der aus Fettsäuren und kohlenstoffsaurem Kalk entstanden sei und bekanntlich ein wesentlicher Bestandteil des sog. Leichenwaxes ist, ein sekundäres Zwischenprodukt für die Erdölbildung im Sinne der Engler-Höferschen Theorie an. Die Entstehung der Schmieröle durch Polymerisation der leichten Anteile entsprechend Englers Annahme halten sie nicht für zutreffend, da die von diesem beobachteten Polymerisationen nur geringfügig sind und bei ihren eigenen Versuchen durch Zersetzung von fettsaurem Kalk hochsiedende Schmieröle in genügenden Mengen entstehen und damit deren Bildung genügend geklärt sei.

Die Frage, auf welche Urstoffe die für die Theorie der Erdölbildung so wichtige optische Aktivität des Erdöls zurückzuführen ist, ist noch unentschieden. P. Walden⁴⁾ ist der Ansicht, daß das Drehungsvermögen des Erdöls auf die Entstehung desselben aus pflanzlichem Material zurückzuführen sei, weil die in Betracht kommenden pflanzlichen Stoffe ebenso wie das Erdöl rechts, die tierischen Stoffe aber links drehen. Es steht aber, wie Engler bemerkt⁵⁾ 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 überwiegenderen Rechtsdrehung sein.

J. Marcusson⁶⁾ führt die optische Aktivität des Erdöls auf dessen Gehalt an Derivaten des in allen Fetten sich findenden

1) Holde, *Mitteilungen* 27, 1 (1909).

2) *Seifensiederztg.* 35, 1285, 1341 (1908).

3) *Naturwiss. Rundsch.* 82 (1890).

4) *Sitz. d. Russ. phys.-chem. Ges.*, April 1904, durch *Chem.-Ztg.* 28, 547 (1904).

5) *Chem.-Ztg.* 30, 711 (1906).

6) *Chem. Umsch.* 12, 1 (1905).

und als normaler Bestandteil des tierischen und pflanzlichen Plasmas anzusehenden Cholesterins bzw. Phytosterins zurück und stützt seine Ansicht experimentell dadurch, daß er aus Oleinen durch Abscheidung der unverseifbaren Stoffe künstliches, rechtsdrehendes Mineralschmieröl gewinnt. Gleichzeitig zeigte er, daß man durch Destillation aus dem an sich linksdrehenden Cholesterin rechtsdrehende Derivate erhält. Daß beim Destillieren von Cholesterin nach Versuchen von v. Traubenberg¹⁾ zunächst in großer Menge ungesättigte Verbindungen entstehen, steht nicht in Widerspruch mit den Befunden Marcussons²⁾, da die zunächst durch Wasserabspaltung gebildeten Cholesterilene bei wiederholtem Destillieren unter Bildung von Polynaphthenen mehr und mehr gesättigten Charakter annehmen. Daß Erdöl und diesem verwandte Produkte, wie Rakusin³⁾ durch die Tschugajeffsche Reaktion und Marcusson⁴⁾ an Erdöl, Montanvachs und Ichthyol durch die Liebermannsche Reaktion nachgewiesen haben, Cholesterinreaktionen zeigen, ist allerdings kein Beweis für die anderweitig besser gestützte Cholesterintheorie, da nach Neubergs⁵⁾ und Charitschkoffs Versuchen diese Reaktionen auch bei synthetischem, cholesterin-freiem Erdöl erhalten werden.

Erdöl selbst ist, wie schon erwähnt, rechtsdrehend; einige linksdrehende Fraktionen natürlicher Erdöle verwandelte Engler mit seinen Schülern durch Erhitzen auf 340—350° in rechtsdrehende Stoffe, ähnlich der von Marcusson durch Erhitzen ausgeübten Überführung des linksdrehenden Cholesterins in rechtsdrehende Destillate. 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 nach Engler 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, von Engler und seinen Schülern beobachteten Drehungen hochsiedender Erdölfractionen betragen bis zu + 25°.

1) Chem.-Ztg. 38, 950 (1914).

2) Chem.-Ztg. 38, 1243 (1914).

3) Chem.-Ztg. 28, 505 u. 574 (1904).

4) a. a. O.

5) Sitzungsber. Akad. d. Wissensch. 1907 vom 16. Mai.

Im allgemeinen zeigen die russischen, galizischen, rumänischen und deutschen Öle stärkere Aktivität als nordamerikanische, besonders pennsylvanische Öle. Da auch die Cholesterindestillate die höchste Rechtsdrehung in denjenigen Siedegrenzen zeigen, wo die Erdölestillate ihre Höchstdrehung haben, so scheint auch hierin ein Hinweis auf Cholesterinderivate als Träger der optischen Aktivität der Erdöle zu liegen.

C. Neuberg ¹⁾ glaubt, daß die optische Aktivität des Erdöls durch den Gehalt desselben an Spaltungsprodukten von Proteinstoffen verursacht werde. Die aus letzteren bei der Verwesung zunächst gebildeten Aminosäuren gehen durch desamidierende Hydrolyse in stickstofffreie Fettsäuren (Essigsäure bis Kapronsäure) über, die z. T. optisch aktiv sind. Nach Marcusson wäre diese Erklärung wegen der Wasserlöslichkeit der erwähnten Fettsäuren wenig wahrscheinlich; diese 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 Erdöles (Benzin und Petroleum) entstanden sein.

Nach Neuberg werden aber die desamidierten Zersetzungsprodukte des Eiweißes, nämlich Kapronsäure, Valeriansäure usw., 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. Nach Marcusson ²⁾ erreicht freilich 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. Der genannte Autor nimmt hiernach an, daß die leichten Anteile des Erdöls vorwiegend sekundär aus den schweren Schmierölanteilen entstanden sind. Dieser Annahme tritt auch Engler, der die Schmieröle früher als sekundär durch Polymerisation leichter Anteile entstandene Körper ansah, bis zu einem gewissen Grade

¹⁾ Chem.-Ztg. 29, 1045 (1905); Bioch. Z. 7, 199 (1907); Ber. 30, 4477 (1907),

²⁾ Chem.-Ztg. 32, 30 (1908).

später bei, wie er auch im Cholesterin das Hauptursprungsprodukt der optischen Aktivität des Erdöls erblickt, während er den Eiweißspaltungsprodukten in dieser Beziehung, wie Marcusson, mehr eine nebeneordnete Rolle zuspricht (s. jedoch Nachträge).

Zu dem Hinweis von Zaloziiecki und Klarfeld auf die geringe oder fast verschwindend kleine optische Aktivität der hellen leichten galizischen Erdöle und die hohe Aktivität der schweren dunklen Öle gleichen Ursprungs bemerkt Marcusson, 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 auch nach Zaloziiecki und Klarfeld ebenso optisch inaktiv wie die hellen Roherdöle sind, liegt nach Marcusson kein Grund vor, mit Zaloziiecki und Klarfeld 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 Wittschen¹⁾ und Krämer- und Spilkerschen Annahme der Bildung von Erdöl aus Diatomeen und Algen überhaupt in Einklang gebracht werden.

Physikalische Eigenschaften.

IV. Spezifisches Gewicht und Ausdehnungskoeffizient.

Bedeutung und Bestimmung dieser Konstanten siehe S. 1 ff., 7 ff.

Das spez. Gewicht schwankt bei Roherdölen in sehr weiten Grenzen, nämlich zwischen 0,730 (Pennsylvanien) und 1,016 (Persien). Im einzelnen seien noch folgende Zahlen angeführt: Wietze, schweres Öl 0,943—0,952, Bakuöl hat spez. Gew. = 0,882,

¹⁾ Prometheus 349 u. 365 (1894).

Ohioöl 0,887, ostgalizisches Öl 0,870, kalifornisches Öl bis zu 1,01, Texasöl 0,90—0,97, Canadaöl meistens 0,80—0,90, pennsylvanisches Öl 0,730—0,880.

Niedriges spez. Gewicht deutet auf hohen Gehalt an Benzin und Leuchtöl, ein hohes spez. Gewicht dagegen auf einen größeren Prozentsatz hochsiedender Fraktionen und Asphalt.

Der Ausdehnungskoeffizient α beträgt bei pennsylvanischem Öl von der Dichte 0,816 = 0,000 840, bei russischem Öl von der Dichte 0,882 = 0,000 817, bei Wietzer Öl von der Dichte 0,955 = 0,000 647; er fällt also mit steigendem spez. Gewicht. Die Änderung des spez. Gewichts bei 1° Temperaturänderung ergibt sich aus Multiplikation des spez. Gewichts mit dem Ausdehnungskoeffizienten.

Tabelle 17.

Erdöl von	Spez. Gew.	$\alpha \times 1\,000\,000$
Kanada	0,828	843
Schwabweiler	0,829	843
„	0,861	858
Westgalizien	0,885	775
Walachei	0,901	748

Tabelle 18.

Ausdehnungskoeffizienten rumänischer Rohpetrole.

Öl von	Spez. Gew. bei 15°	α	Änderung des spez. Gew. für 1°
Baicoi	0,8310	0,000 864	0,000 7173
Câmpina	0,8375	0,000 823	0,000 6887
Bustenari (Telega)	0,8540	0,000 834	0,000 7116
Moreni	0,8690	0,000 850	0,000 7380
Tintea	0,9095	0,000 735	0,000 6676

V. Spezifische Wärme.

Bedeutung und Bestimmung dieser Konstante siehe S. 63.

Die spezifische Wärme verschiedener roher Erdöle beträgt nach Mabery und Goldstein¹⁾:

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 28, 69 (1902).

Tabelle 19.

Erdöl von	Spez. Gew.	Spez. Wärme
Kalifornien	0,9600	0,3980
Texas	0,9466	0,4009
Texas (Lucas well).	0,9200	0,4315
Rußland	0,9079	0,4355
Wyoming	0,8816	0,4323
Japan	0,8622	0,4532
Berea Grit	0,7939	0,4690
Pennsylvanien	0,8095	0,5000

Auch bei der spez. Wärme der rohen Erdöle findet sich eine ähnliche Beziehung zum spez. Gewicht wie bei den Ausdehnungskoeffizienten, d. h. mit fallendem spez. Gewicht wächst der Betrag der spez. Wärme (s. jedoch S. 65 Befunde von Karawajew).

VI. Verdampfungswärme.

Bedeutung und Bestimmung dieser Konstante siehe S. 66.

Für die Beurteilung der Verdampfungswärme des rohen Erdöls sind die Beträge des letzteren bei den einzelnen Bestandteilen des Erdöls von Wichtigkeit.

In der Literatur finden sich hierüber u. a. folgende Angaben ¹⁾:

Tabelle 20.

Material	Kp.	Temperatur des Dampfes	Verdamp- fungswärme cal
Heptan	98	98	74
Hexan	68	68	79,4
Dekan	173	159	61
Hexamethylen	80,9	68—70	87
Petroleumbenzin 0,743	—	—	79,6
„ bei 250° siedend	—	—	< 75
Russisches Petroleum	—	—	75

¹⁾ Engler-Höfer, Bd. I., 155.

VII. Heizwert.

Bedeutung und Bestimmung dieser Konstante siehe S. 70.

In der Literatur finden sich folgende Angaben über Heizwerte roher Erdöle¹⁾.

Tabelle 21.

Material	Spez. Gew. bei 0°	Verbrennungs- wärme (ob. Heizwert)
Schweres Öl aus W.-Virginien	0,873	10 180
Leichtes „ „ „ „	0,8412	10 223
„ Öl aus Pennsylvanien	0,816	9 963
Schweres „ „ „ „	0,886	10 672
Erdöl aus Pechelbronn	0,912	9 708
„ „ Schwabweiler	0,861	10 458
„ „ Ost-Galizien	0,870	10 005
„ „ West-Galizien	0,885	10 231
„ „ Balachany	0,882	11 070
Leichtes Bakuöl	0,884	11 460
Schweres Bakuöl	0,938	10 800
Residuen aus Bakuöl	0,928	10 700
Schweres Öl aus Ohio	0,887	10 399
Erdöl aus Java	0,827	9 593
„ „ „	0,923	10 831

Aus der Tabelle ergibt sich, daß die Erdöle im allgemeinen nur geringe Unterschiede im Heizwert, der meistens oberhalb 10 000 cal liegt, aufweisen.

VIII. Entflammbarkeit (Feuergefährlichkeit).

Die Bestimmung erfolgt je nach der Höhe des Flammpunktes nach S. 57 oder 197.

Die Erdöle entflammen auf Annäherung einer Zündflamme meistens nahe bei 0°, einzelne benzinreichere Öle, z. B. javanisches, amerikanisches Öl usw., bedeutend tiefer; benzinfreie, z. B. schwere hannoversche Öle, entflammen erst bei 70—80°. Für die zollamtliche Ermittlung des Flammpunktes (Grenze 50°) gelten die S. 281 und 282 des Zentralblattes für das Deutsche

¹⁾ Engler-Höfer, Bd. I, 161.

Reich 1898 gegebenen ergänzenden Vorschriften (Beziehung des Flammpunktes zur Feuergefahr s. a. Petroleum, S. 197).

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; diese werden nach dem Flammpunkt, der als Maß für die Feuergefährlichkeit gilt, unterschieden:

Klasse	I	Öle mit Flammpunkt	unter 21° C.
„	II	„ „ „	von 21—65° C.
„	III	„ „ „	„ 65—140° C.

IX. Optische Eigenschaften.

Die optischen Eigenschaften der Roherdöle können nur bei genügend hellen Naturölen oder bei den durch geeignete Filtration (wobei allerdings Bestandteile des Rohöls ausgeschieden werden) aufgehellten Ölen bestimmt werden. Es würde sich hierbei z. B. um die optische Drehung und das Lichtbrechungsvermögen handeln, die beide allerdings für technische Prüfungen des Erdöls bisher nicht nutzbar gemacht werden konnten. Die Bestimmung dieser beiden Eigenschaften ist S. 82 ff. beschrieben. Die Beziehungen der optischen Drehung zur Entstehung der Erdöle sind S. 127 ff. geschildert. Es ist wohl möglich, daß solche Bestimmungen gelegentlich auch zur Feststellung der Herkunft von Roherdölen herangezogen werden können.

Chemische Prüfungen.

X. 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 Überlaufens bei der Destillation häufig erschwert wird. Bestimmung des Wassergehalts s. S. 104.

XI. Mechanische Verunreinigungen.

Bei Roherdölen kommen Sand, Salze, Holzteile usw. in Frage. Ihre Bestimmung ist S. 105 beschrieben.

XII. Bestimmung der Ausbeute an Benzin, Leuchtpetroleum, Schmieröl usw.

Bei den Destillationsanalysen ist zu unterscheiden zwischen den für den Fabrikbetrieb ausgeführten, die dem im Betriebe jeweilig angewandten Verfahren möglichst anzupassen sind, und den Handelsanalysen, für welche im Interesse der Gleichmäßigkeit der Ergebnisse Apparat und Verfahren genau festgesetzt sind (s. S. 138).

Wie wenig Laboratoriumsanalysen unter Umständen den Befunden des Großbetriebes entsprechen, hat Veith bei der Destillation von Bradford-Rohöl und rumänischem Erdöl gezeigt (siehe Tab. 22).

Tabelle 22.

Rohöl von	Destillate	Im Laboratorium %	Im Betriebe %
Bradford	Benzin	10,5	10—12
	Petroleum	63,5	80
	Paraffinöl	17,0	2
	Koke u. Verlust	9,0	6—8
Rumänien	Benzin	15	10
	Petroleum	40—45	60

a) Für fabrikatorische Zwecke. Die Anordnungen der Laboratoriumsdestillation werden je nach Bedürfnis der einzelnen Fabriken, der Art des Rohmaterials, der im großen angewandten Destillation (Crack- oder Wasserdampfdestillation usw.) verschieden getroffen, wie man auch je nach der Destillationsart, z. B. nach der Höhe der Dephlegmatoren aus demselben Erdöl sehr verschiedene Mengen Benzin, Petroleum usw. erhalten kann.

Für den Laboratoriumsversuch werden aus Glas- oder Metallretorten wenigstens $\frac{1}{2}$ —1 kg Öl, anfänglich mit Wasserkühler, später unter Luftkühlung der Dämpfe destilliert, die in bestimmten Abständen aufgefangenen Destillate (bis 150° Benzin, bis 300° Leuchtöl usw.) gemessen oder gewogen und ihre Eigenschaften geprüft (s. S. 1 u. ff.). Die über 300° siedenden Schmierölanteile werden mit überhitztem Wasserdampf, nötigenfalls, z. B.

bei schweren deutschen Ölen, unter gleichzeitiger Druckverminderung auf 300—400 mm, übergetrieben, um tiefgreifende Zersetzung unter Bildung leichtflüssiger, übelriechender Öle zu vermeiden, und nach Vorschlag Englers gleich durch Luftseparationskühlung in verschiedenen schwere Fraktionen getrennt (Fig. 57).

1. 1—2 kg des durch Schütteln mit Chlorkalzium oder einem zusammengesetzten Gemisch von 1 Gewt. Chlorkalzium und 4 Gewt. Kochsalz und nachfolgendes Filtrieren sorgfältig entwässerten Öles werden in der

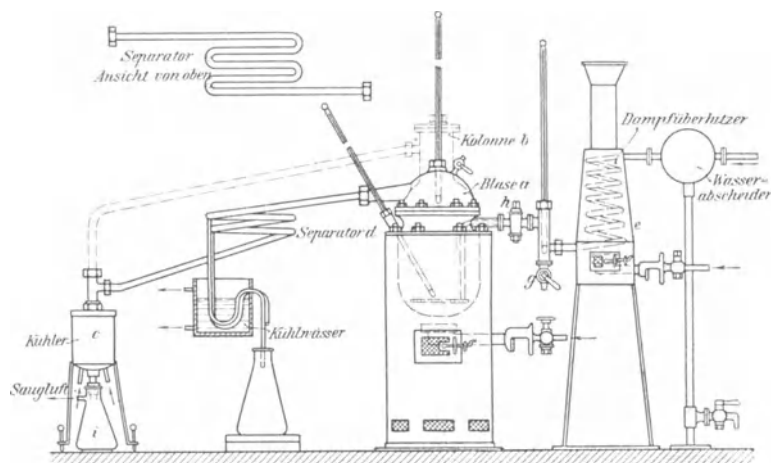


Fig. 57. Wasserdampf-Destillationsapparat für Erdöl in Kupfer.

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 Öle werden erst 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.

Willman 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 Fig. 58 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.

2. An Stelle der beschriebenen Destillationsvorrichtung wird für die meisten Laboratoriumsbedürfnisse eine einfachere Anordnung (Fig. 59) mit Kupfer- oder Glaskolben als Destillationsgefäß, vertikal stehenden Kupferseparatoren mit drei Auslässen, entsprechend Englers Angaben¹⁾, genügen, wenn ohne Vakuum gearbeitet wird.

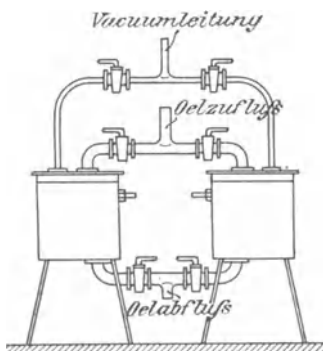


Fig. 58. Wechselvorlage.

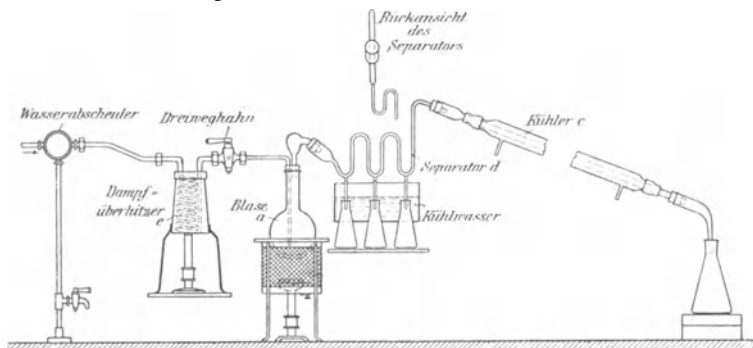


Fig. 59. Einfache Destillationsvorrichtung für Erdöl mit Wasserdampf.

Die Korkverbindungen werden durch Leinsamenmehl, das mit Wasser angerührt ist, gedichtet.

Die annähernd gleichflüssigen und annähernd gleiches spez. Gew. aufweisenden Fraktionen werden geordnet nach Siedegrenzen als Benzin-, Leuchtöl-, Gasölfraction, Spindelöl-, Maschinenölfraction zusammen aufgefangen, gewogen und zur Entfernung schlecht riechender ungesättigter

¹⁾ Verhandlungen des Vereins für Gewerbefleiß. 1887, 683.

Verbindungen sowie zur Aufhellung der Farbe je nach der Zähigkeit und Farbe des Öles mit 1—8 % konz. 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 müssen bei schweren Ölen heiß und unter starkem Schütteln erfolgen, damit sich das Öl möglichst gut von der Waschflüssigkeit trennt. Solche Arbeiten lassen sich in dem Gefäß (Fig. 60) bequem durchführen. Der Apparat besteht aus dem Waschgefäß *a*, welches mit Abflaßhahn *d*¹⁾ versehen ist, der aus Aluminium oder gut gekühltem Glas gearbeiteten Dampfschlange *b* und dem gläsernen, zum Rühren der Flüssigkeiten durch ein Wasserstrahlgebläse dienenden Luftzuführungsrohr. Um auch mit Säure in dem Apparat raffinieren zu können, ist seitlich unten am Gefäß zur Trennung des Öls von den Säureharzen noch ein Abflaßhahn anzubringen. Das Trocknen der gewaschenen Öle kann in demselben Apparat unter Durchleiten von Luft durch das stärker erhitze Öl erfolgen.

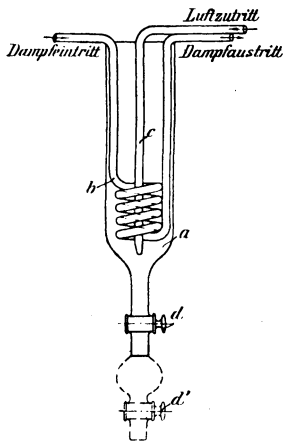


Fig. 60. Raffinationsvorrichtung nach Holde.

Nach dem Raffinieren prüft man die Öle auf Zähigkeit, fp, ep und Paraffingehalt (S. 23 ff.).

b) Für zoll- und handelstechnische Zwecke sind einheitlich konstruierte Apparate vorgeschrieben, welche unter denselben Bedingungen stets vergleichbare Werte liefern und auch zur fraktionierten Destillation von Rohbenzin, Leuchtpetroleum usw. benutzt werden.

1. Von Ubbelohde²⁾ und Holde modifizierte Form der Englerschen Anordnung, empfohlen von der I.P.K. gemäß Deutschen Verbandsbeschlüssen (Fig. 61 a—c).

Aus einem Engler-Kolben *e* von 130 cm³ Inhalt werden in einem mit Asbestpappe bedeckten eisernen Ofen 100 cm³ des zu prüfenden Öles bei 60 cm langem Kühler kontinuierlich destilliert. Als Siedebeginn gilt diejenige Temperatur, bei welcher der erste Tropfen vom Kühlerende abfällt. Als Endpunkt der Destillation gilt bei Ölen, die (wie z. B. Benzin, Leuchtöl) keinen Destillationsrückstand hinterlassen, derjenige Wärmegrad, bei welchem der Boden des Destillierkolbens flüssigkeitsfrei erscheint oder

¹⁾ Der zweite Glashahn *d'* kann dazu dienen, die beim Ablassen durch den oberen Hahn durchgegangenen kleinen Mengen Öl von dem Rest der Waschflüssigkeit zu trennen.

²⁾ Mitteilungen 25, 261 (1907).

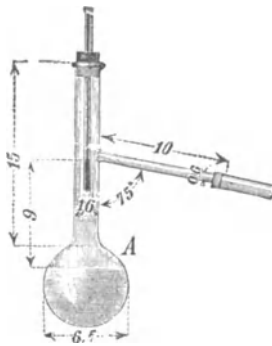


Fig. 61 a.

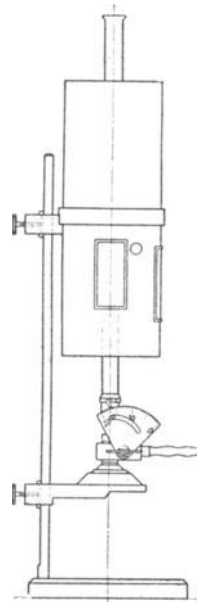


Fig. 61 c.

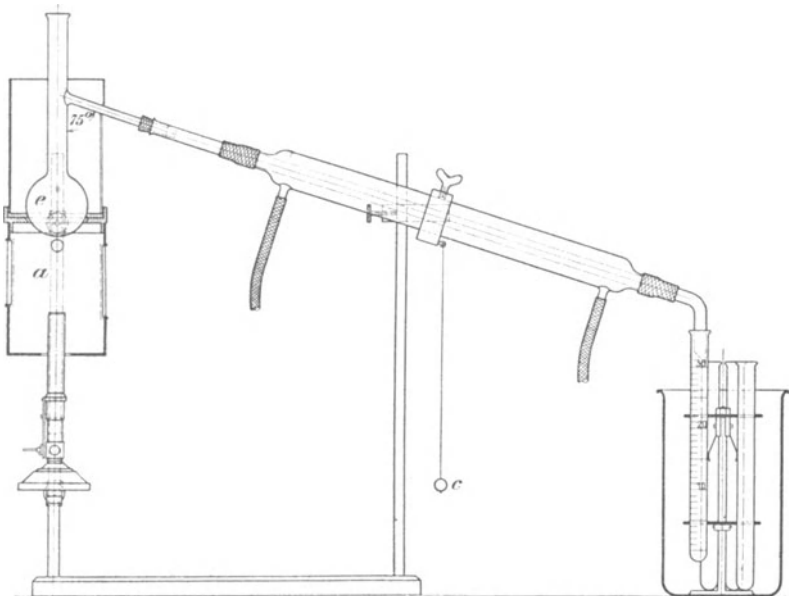


Fig. 61 b. Destillationsapparat von Engler-Ubbelohde.

weiße Dämpfe im Kolben auftreten. Es soll so schnell destilliert werden, daß in 1 s 2 Tropfen fallen. Ein an dem Stativ angebrachtes Sekundenpendel erleichtert die Regulierung der Destillationsgeschwindigkeit. Die Destillate werden in geteilten Reagenzgläsern, die an einem drehbaren Stativ befestigt durch ein Wasserbad von Zimmerwärme gekühlt werden, aufgefangen. Sollen die einzelnen Fraktionen nicht getrennt untersucht werden, so genügt es, als Vorlage einen in halbe cm^3 geteilten Meßzylinder von 100 cm^3 Inhalt zu verwenden, in dem die Fraktionen fortlaufend abgelesen werden.

Beim Destillieren bis zu vorgeschriebenen Temperaturgrenzen sind die Korrekturen für den aus dem Dampf herausragenden Quecksilberfaden aus Tab. 23 durch Interpolation zu entnehmen, von der vorgeschriebenen Temperatur zu subtrahieren und beider so ermittelten Thermometerablesung das Destillat abzulesen. Die von Schlüter¹⁾ für den gläsernen Englerkolben sowie die von Wiebe²⁾ für den metallenen zollamtlichen Apparat (Fig. 62) festgestellten Fadenkorrekturen sind in folgender Tabelle 23 angegeben.

Tabelle 23.

Abgelesene Siede- temperatur °C	Fadenkorrektur °C	
	im gläsernen Englerkolben	im zollamtlichen Metallapparat
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

Beispiel: Es sollen im gläsernen Apparat die Destillate ermittelt werden, die bis 150° übergehen: Durch Interpolation findet man als Korrektur für 150° : $2,5^{\circ}$, mithin ist bis zu $150 - 2,5^{\circ} = 147,5^{\circ}$, am Thermometer abgelesen, zu destillieren, wenn man mit Berücksichtigung der Abkühlung des Quecksilberfadens bis zu genau 150° destillieren will.

¹⁾ Mitteilungen 33, 305 (1915).

²⁾ Petrol. 7, 1304 (1911/12).

Bei Erdölen und Petroleum werden in der Regel die Fraktionen bis 150° (Benzine), von 150° — 300° (Leuchtöle), über 300° (Schmieröle) ermittelt (die für Teeröle übliche Destillation s. S. 467).

Von manchen Fabriken, z. B. solchen, welche Erdöl galizischen oder rumänischen Ursprungs verarbeiten, gelten vielfach 150 — 275° als Grenzen für die Petroleumfraktion (s. S. 202), weil diese die brennfähigen Fraktionen oft besser charakterisieren. Man muß also bei der Beurteilung der Ausbeuten bei der Destillationsprobe auch die Herkunft und Eigenart der Öle berücksichtigen.

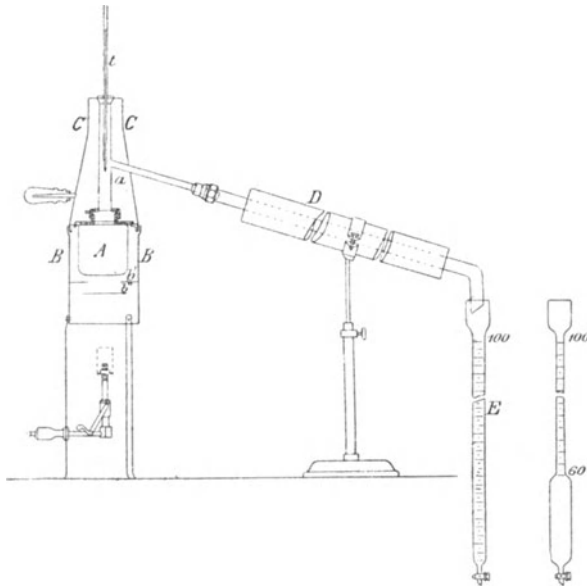


Fig. 62. Zollamtlicher Destillationsapparat.

Bei Schmierölen empfiehlt Engler, die Destillation bis zum Schluß zu treiben und die Menge des im Kolben verbleibenden Kokerückstandes zu bestimmen, da dieser unter gleicher Arbeitsweise bei Ölen von verschiedener Herkunft verschieden hoch ausfällt. Auf diese Prüfung wird jetzt wieder häufiger zurückgegriffen, obwohl die Ermittlung der Asphalt- und Pechstoffe (s. S. 147 ff.), die zum Kokerückstand in naher Beziehung stehen, schärfer begrenzte Vergleichswerte gibt.

2. Für „zolltechnische Prüfung“ in Deutschland (Fig. 62¹).

Sämtliche Teile des Apparates, mit Ausnahme des Meßkolbens und der Bürette, sind in Metall gearbeitet und haben vorgeschriebene Abmessungen.

Im Destillierkölbchen A werden mittels regulierbaren Brenners, unter Mäßigung der Temperatur durch die zwischengeschobenen Bleche und Drahtnetze, 100 cm³ Öl (Rohbenzin, Rohpetroleum usw.) so destilliert, daß von 120° bis 150° die Temperatur etwa 4°, von 150—320° 8—10° in der 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, Abschn. 2, Nr. 37“.

Der Apparat liefert gut vergleichbare, aber von den nach a) bei der gleichen Ölsorte erhaltenen erheblich abweichende Zahlen. Es war beabsichtigt, die Reichsbehörden zu veranlassen, auch für zollamtliche Untersuchungen den gläsernen Destillationsapparat nach Engler-Ubbelohde (siehe vorstehend) zu benutzen.

3. Zolltechnische Klassifizierung von Erdöl und dessen Destillaten. Bei der Prüfung von Schmierölen wird nur bis 300° destilliert. Als Schmieröl werden die Öle dann verzollt, wenn bis 300° (oder bis 320° im Öl gemessen) nichts übergeht oder bei einem spez. Gew. eines Erdöls von $> 0,830$ bis 300° weniger als 70 Vol.-Proz. übergehen, anderenfalls wird das Öl als Leuchtpetroleum deklariert. Roherdöl von den vorbezeichneten Eigenschaften des Schmieröls wird nur dann mit dem Schmierölzoll von 10 M. (v. 6 M.) nach Nr. 239 des Zolltarifs belegt, wenn es über 50° (Abel) entflammt und höheres spez. Gew. 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.

Als Benzin, Ligroin, Petroläther werden nach Anm. 2 und 3 zu Nr. 239 des Zolltarifs diejenigen Mineralöle zollfrei eingelassen, welche wenigstens 90% unter 150° siedende Anteile enthalten.

¹) Zentralbl. für das Deutsche Reich 1898, S. 279 und Mitteilungen 17, 36 (1899). Eigentümlicherweise werden, soweit ich unterrichtet bin, von der Zollbehörde die in Tab. 23 angegebenen Korrekturen für den herausragenden Faden bei zollamtlichen Destillationen nicht angebracht. Eine Klärung dieser Verhältnisse erscheint in Rücksicht auf die hohe zahlenmäßige Bedeutung der Korrekturen erwünscht. Der Verf.

Die mit den Apparaten 1 und 2 ausgeführten Destillationsanalysen weichen voneinander ab, weil der Hals des Kolbens als Dephlegmator wirkt und das Glas eine stärker abkühlende Wirkung auf die Dämpfe ausübt als die Wärme des Kolbens besser leitende Metall. Deshalb liegt der Siedebeginn bei Petroleumproben im gläsernen Apparat z. B. $20-36^{\circ}$ tiefer als im Metallapparat ¹⁾, ebenso sind die Destillatmengen im Anfang der Destillation bei gleichen, im Dampfraum abgelesenen Siedetemperaturen erheblich verschieden, während bei 300° die Unterschiede verschwinden. Die Unstimmigkeiten der beiden Methoden ergeben sich daraus, daß man bei den Siedeversuchen die Temperaturen der abziehenden Dämpfe abliest, während die Temperaturen der siedenden Flüssigkeiten in beiden Apparaten solche Unterschiede nicht zeigen. Da die Temperaturen der siedenden Flüssigkeit meistens bedeutend höher sind als diejenige der Dämpfe, so treten besonders bei höheren Temperaturen, z. B. über 250° , Zersetzungen der sich im Kolbenhals verdichtenden, in die heißere Flüssigkeit zurückfließenden Dämpfe ein.

4. Dieser Mangel dürfte bei dem nachfolgenden Verfahren von Allen und Jacobs ²⁾ vermieden werden.

Der Kolben a von 250 cm^3 Inhalt (Fig. 63) 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 vertikal gestellt, damit schwerere Destillate

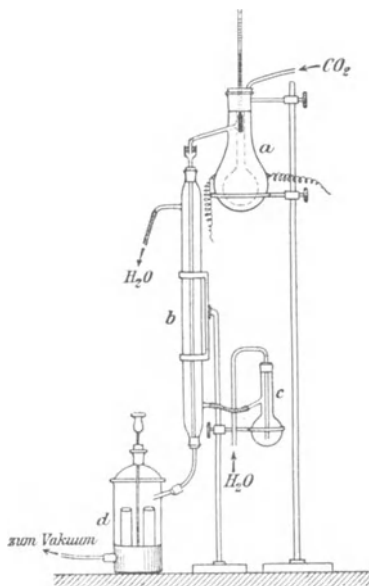


Fig. 63. Destillationsapparat von Allen und Jacobs.

¹⁾ Wiebe, a. a. O.

²⁾ Bureau of Mines, Washington, Bulletin 19, (1911).

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 s übergeht. Man destilliert 200 cm³ 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—20 mm Druck abermals bis zu 325°. Die Destillate werden in Gewichtsprozenten angegeben; bei wasserhaltigen Ölen nimmt man die Destillation in einem langsamen Strom trockener Kohlensäure vor.

Der für die Heizung verwendete Widerstandsdraht ist ein Nickelchromdraht (60 % Ni, 18 % Cr, 22 % Fe), der einen Widerstand von 0,00466 Ω 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 des Kolbens und an dem seitlichen Abzugsrohr der Dämpfe beträgt bei dieser Art der Heizung maximal 10°, also wesentlich weniger als bei den Verfahren 1 und 2.

Die für den Heizkörper verwendete feuerfeste Masse besteht aus einem Gemisch von 100 Gwtl. gepulverter Magnesia, 100 Siliziumdioxid, 40 Asbest und 10 Natriumsilikat, das mit einer gesättigten wässrigen Lösung von Magnesiumchlorid zu einer gleichmäßigen Paste angerieben wird.

Den erwähnten Vorzügen der Methode 4 stehen größere Kompliziertheit und dementsprechend höherer Preis der Apparatur und wesentlich längere Zeitdauer des Arbeitens entgegen. Es wäre aber zu erwägen, ob nicht die unzweifelhaften, besonders auch den Wiebeschen Feststellungen Rechnung tragenden Vorzüge der obigen Apparatur, nötigenfalls unter Vereinfachung der letzteren und der Arbeitsweise für spätere Vereinbarungen über die Handels- und Zollanalyse nutzbar gemacht werden können.

XIII. Verfahren zur Abscheidung bestimmter physikalisch oder chemisch definierter Gruppen von Bestandteilen.

a) **Gehalt an Asphaltenen und Asphaltarzen.** In den Erdölen verschiedener Länder finden sich wechselnde Mengen Asphaltstoffe; asphaltarm sind russische und pennsylvanische Öle, asphaltreich die dunklen elsässischen und hannoverschen, besonders auch kalifornischen Öle. Man unterscheidet harte, hochschmelzende, durch Benzin ausfällbare Asphaltene und weiche, unter 100° schmelzende, in Ätheralkohol oder Amylalkohol unlösliche Asphaltarze. 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 (siehe auch S. 270, die natürlichen Harze der Mineralschmieröle).

Nach Zaloziecki sowie Krämer und Böttcher sind die natürlichen Asphalte durch Polymerisation und Oxydation der Terpenbestandteile des rohen Erdöls entstanden. Die späteren von Zaloziecki durch Versuche mit Kondensationsmitteln, wie Aluminiumchlorid, in gewissem Sinne bestätigten Arbeiten Englers¹⁾ lassen Polymerisation als Hauptursache bei der Asphaltbildung erscheinen, während die Oxydation nur insofern eine Rolle spielt, als der Sauerstoff katalytisch beschleunigend zu wirken scheint. Die Ansicht Englers findet eine Stütze in dem minimalen Sauerstoffgehalt der meisten natürlichen Asphalte.

Die Rolle, die der Schwefel bei der Asphaltbildung spielt, hat Friedmann²⁾ geprüft; aus Olefinen erhielt er neben niedrig siedenden Merkaptanen 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 Oktylen 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 (oder Preßluft von 90—100 Atmosphären Druck) auf helle erhitzte Mineralöle. Dabei ist zu berücksichtigen, daß nach Engler mit der Oxydation gleichzeitig die Polymerisation ungesättigter Kohlenwasserstoffe einhergeht. Der Asphaltgehalt von Erdölen und dunklen Schmierölen kann beim Lagern der Öle zunehmen³⁾, und zwar ist, entsprechend der bekannten Lichtempfindlichkeit von Asphalt, die Zunahme an benzinunlöslichem Asphalt im zerstreuten Tageslicht größer als im Dunkeln.

¹⁾ S. die Vorträge beider Autoren über die Asphaltbildung auf dem VIII. Internat. Kongr. f. angew. Chem. in New York, Sept. 1912.

²⁾ Petrol. 11, 693, 978 (1915/16).

³⁾ S. a. Holde, Mitteilungen 27, 146 (1909) und G. Meyerheim, Chem.-Ztg. 34, 454 (1910).

Die mittels Ätheralkohol (3:4) aus Wietzer und Hänigsener Erdölen in Mengen bis zu 15% ausgefällten Asphaltstoffe sind stark schwefelhaltig, ebenso wie nach Kayser¹⁾ viele Asphalte, auch die Pechelbronner, geschwefelte Verbindungen sind. In einem Asphalt, welcher durch Petroleumbenzin aus dunklem Eisenbahnöl (wahrscheinlich deutscher Herkunft) abgeschieden wurde, fanden sich 2% Schwefel.

Zur Ermittlung des Gehaltes an Asphaltene und weicheren Harzen in Ölen 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. Diese stellen daher nur relative Vergleichswerte dar. Will man mittels Benzin möglichst viel Asphaltene fällen, so benutzt man ein tunlichst von aromatischen Kohlenwasserstoffen freies und leicht siedendes Benzin, weil die Löslichkeit der Asphaltene mit fallenden Siedegrenzen des Benzins abnimmt und aromatische Kohlenwasserstoffe die Asphaltene lösen. Ein Elsässer Öl gab mit dem 40-fachen Volumen Benzin, das zwischen 60° und 80° siedete, 2,1%, mit einem bis 50° siedenden Benzin 5,5%, mit einem bis 41° siedenden Benzin 5,7% Asphalt Niederschlag. Für vergleichende Versuche ist daher stets das gleiche Benzin zu benutzen („Normalbenzin“ siehe S. 185).

1. Qualitativer Nachweis von Asphaltene und Asphalt-harzen.

a) 1 cm³ Öl wird im Reagenzglas mit 40 cm³ Normalbenzin geschüttelt, worauf die Lösung über Nacht der Ruhe überlassen wird. Unlösliche Asphaltene (d. i. bei tief dunkelgefärbten Ölen) scheiden sich in dunklen Flocken ab, welche beim Abfiltrieren auf dem Filter asphaltartiges Aussehen zeigen und, in Benzol gelöst, nach Abdampfen des Lösungsmittels auf dem Wasserbad nicht schmelzbar sind.

β) Löst man etwa 1/2 cm³ Öl in 14 cm³ Äthyläther und fügt 7 cm³ 96 gew.-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 Gefäßwänden anhaftenden Masse zusammenballt und auf dem Wasserbad schmilzt.

¹⁾ Untersuchung über die natürlichen Asphalte usw. Nürnberg 1879.

2. Quantitative Bestimmung.

a) In Benzin unlösliche harte Asphaltene.

5 g Öl werden in einer farblosen $\frac{1}{2}$ -l-Glasflasche mit der 40 fachen Volumenmenge (220 cm³, das spez. Gew. des Öles zu 0,91—0,92 im Mittel angenommen) Normalbenzin tüchtig geschüttelt. (Bei sehr asphaltreichen Ölen sind 1,0—2,0 g Öl und entsprechend 44 bzw. 88 cm³ Benzin anzuwenden). Nach Stehen über Nacht, bei dem die Temperatur der vor direktem Sonnenlicht zu schützenden Flüssigkeit nicht über 20° steigen und nicht unter 15° fallen soll, 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 mit diesem 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 tariierter Schale nach Verdampfung des Benzolrestes und viertelstündigem Trocknen bei etwa 105° gewogen. Nach Feststellungen von Ubbelohde und Allen¹⁾ können bei Zylinderölen manchmal mit dem Asphalt auch paraffinartige Stoffe mit ausfallen, die dann in der unter β angegebenen Weise durch Auskochen mit Alkohol entfernt werden. (Fremde, durch Petroleumbenzin aus den Ölen niedergeschlagene, in Benzol unlösliche mechanische Verunreinigungen können bei Anwendung eines gewogenen Filters besonders ermittelt werden; siehe auch S. 105).

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.

 β) In Alkohol-Äther (1:2) unlösliche Asphaltene und Harzstoffe.

In einer mit eingeschliffenem Stopfen versehenen Glasflasche von etwa 300 cm³ Inhalt werden 5 g des gut durchgeschüttelten Öles im 25-fachen Volumen Äthyläther vom spez. Gew. 0,72 (137,5 cm³, das spez. Gew. des Öles im Mittel zu 0,91 angenommen) bei Zimmerwärme gelöst; zu dieser Lösung wird unter langsamem Eintropfen aus einer Bürette unter ständigem Schütteln das $12\frac{1}{2}$ fache Volumen 96gewichtspromzentiger Alkohol (68,5 cm³) gegeben. Man schüttelt nochmals gut durch und überläßt die Proben 5 h der Ruhe bei + 15°, worauf man durch ein Faltenfilter (Marke Weißband 589 von Schleicher & Schüll) möglichst rasch abfiltriert. Man wäscht Flasche und Filter mit einem Gemisch von 1: 2 Rtl. 96gewichtspromz. Alkohol und Äther so lange aus, bis etwa 20 cm³ Filtrat, eingedampft, nicht mehr ölige Stoffe, sondern höchstens Spuren (1—2 mg) pechartiger

¹⁾ Chem. Umsch. 20, 192 (1913).

Bestandteile aufweisen. Das ausgewaschene Pech, welches noch erdwachsartige Bestandteile neben helleren weichen Harzen enthält, löst man mit heißem Benzol aus der Flasche und vom Filter; man dampft die Lösung in einer mit Glasstab gewogenen Glasschale ein und kocht nach einem Vorschlage von C. Engler und E. Albrecht¹⁾ den Rückstand so lange unter ständigem Zerreiben des Pechs mit dem Glasstab mit je etwa 30 cm³ abs. Alkohol aus, bis die Auszüge nach dem Erkalten und kräftigen Umschütteln keine Paraffinniederschläge mehr geben. Dann trocknet man den Rückstand $\frac{1}{4}$ h bei 105° und wägt nach dem Erkalten.

Dieses Verfahren der Auskochung wendet man vor allem an, wenn der Benzolrückstand vom Pech + Paraffin nicht erheblich ist (wenige Zehntelprozent) oder nur hellbraun, jedenfalls aber nicht tiefschwarz gefärbt ist. Hat man jedoch eine beträchtliche Pechmenge erhalten, so kann die Auskochung in der Schale zu Unsicherheiten führen, da der Endpunkt der Paraffinentfernung nicht scharf gekennzeichnet ist. Aus diesem Grunde wurde das Verfahren von Holde und Meyerheim²⁾ so abgeändert, daß die Extraktion des Paraffins selbsttätig erfolgt. Das Gemisch von Pech + Paraffin wird in der vorstehend beschriebenen Weise gefällt, ausgewaschen, in Benzol gelöst, eingedampft und nach kurzem Trocknen bei 105° gewogen (Gewicht a).

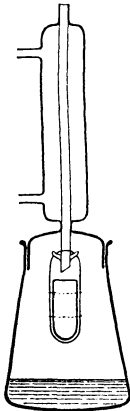


Fig. 64. Extraktionsapparat nach Graefe.

Den Rückstand löst bzw. suspendiert man unter Verreiben mit dem Glasstab in etwa 10 cm³ Äther, setzt etwa 2 g vorher mit Alkohol erschöpfend extrahierter grober Knochenkohle und 10–15 g ausgeglühten grobkörnigen Sand hinzu, bringt den Äther vorsichtig auf dem Wasserbad zum Verdunsten und gibt die ganze Masse in eine Extraktionshülse, die man oben mit einem Wattebausch zur besseren Verteilung des Lösungsmittels verschließt. Die letzten Paraffin- und Asphaltreste entfernt man aus der Schale durch Aufnehmen in wenig Äther, Zugabe von Sand und Kohle usw. in derselben Weise wie bei der Hauptmenge. Die Hülse wird jetzt in den Graefeschen Extraktionsapparat mit eingeschliffenem Kühler (Fig. 64) gehängt und so lange auf dem Wasserbade mit abs. Alkohol extrahiert, bis durch erneutes einstündiges Ausziehen nicht mehr als 1,5 mg Extrakt gewonnen wird. Die gesammelten alkoholischen Auszüge werden eingedampft und nach dem Erkalten gewogen (Gewicht b). Der Pechgehalt ergibt sich aus der Differenz a—b.

Um das Absetzen und Extrahieren der ausgefallten Asphaltene und Harze zu erleichtern, schlägt Graefe³⁾ folgende Modifikation vor: Man fällt das Öl mit Äther-Alkohol (2: 1) wie üblich und setzt einige Tropfen

¹⁾ Z. angew. Chem. 14, 913 (1901).

²⁾ Chem.-Ztg. 35, 369 (1911).

³⁾ Chem.-Ztg. 37, 1145 (1913).

ätherischer Eisenchloridlösung und dann einige Tropfen alkoholischen Ammoniaks hinzu. Der aus Eisenhydroxyd und Chlorammonium bestehende Niederschlag reißt die Suspension von Asphaltene und Harzen mit zu Boden, die dann leicht abfiltriert und mit Benzol extrahiert werden können.

Die unter α und β erwähnten Verfahren, besonders ersteres sind von technischen Behörden und in der Industrie allgemeiner anerkannt und angenommen, und zwar Verfahren α bei Prüfung von Zylinder- und Eisenbahnwagenachsenölen, Verfahren β , das allerdings etwas zeitraubend ist und größere Übung erfordert als α , bei Prüfung von Zylinderölen¹⁾. Das unter δ aufgeführte Verfahren ist noch nicht genügend nachgeprüft und daher noch wenig eingeführt.

γ) In Amylalkohol unlöslicher Asphalt.

Nach D.R.P. 124 980 von Daeschner dient Amylalkohol zur Entfernung von Asphaltene und weicheren Harzen aus asphaltreichen Residuen. Man kann z. B. 18 % Asphaltene und Harze, die aber bedeutend weicher als die nach α und β gefällten Stoffe sind, aus Wietzer Residuum mit Amylalkohol ausfällen. Der analytischen Verwertung dieser Reaktion hat bisher die Schwierigkeit der Auflösung von Zylinderölen in Amylalkohol entgegengestanden.

δ) In Essigester unlöslicher Asphalt wird nach Koettnitz (D.R.P. 191 839) durch Behandlung des Rohöls mit dem ein- bis zweifachen Gewicht Essigester für technische Zwecke glatt entfernt, wobei tiefgreifende Zersetzungen bei der Reinigung der Öle vermieden werden.

Analytische Bestimmung der harten, paraffin- und ölfreien Asphaltene nach Koettnitz und H. Kantorowicz:

2—5 g Öl werden mit der zwanzigfachen Menge frischen Essigsäureäthylesters (D. A. B. 5) am Rückflußkühler etwa 20 min. lang gut ausgekocht, noch heiß durch ein Faltenfilter gegossen und so lange mit heißem Essigäther nachgespült, als sich im Filtrat noch Öl oder Paraffin zeigen. Der auf dem Filter verbliebene Asphalt wird in heißem Benzol gelöst und nach dem Verdunsten des Benzols in üblicher Weise bestimmt. Durch Destillation wiedergewonnener Essigäther darf nicht benutzt werden.

Mit Essigäther werden nach den Erfahrungen von Holde und Meyer-

¹⁾ Seit der bereits vor dem Kriege erfolgten Berücksichtigung der Weichasphaltprobe bei den Lieferungen von Heißdampfölen hatten, z. B. bei den badischen Staatsbahnen und in größeren industriellen Werken, die Klagen über Bildung von kohligen oder ähnlichen Rückständen in den Zylindern, Schiebern sowie Schmierkanälen wesentlich nachgelassen. Während des Krieges, wo naturgemäß so strenge Bedingungen nicht gestellt werden konnten, vermehrten sich dementsprechend wieder die erwähnten Klagen.

heim zwar in der Regel größere Mengen als mit Normalbenzin, aber geringere Mengen Asphaltene als mit bis 50° siedendem Benzin gefällt.

b) Paraffingehalt wird für zollamtliche Zwecke in dunklen Erdölen nach folgender Methode bestimmt¹⁾:

1. Methode von Engler-Holde:

Von 100 g Erdöl werden in tubulierter Glasretorte alle bis 300° (Thermometer im Dampf) übergelenden Teile rasch abdestilliert. Man legt eine neue gewogene Vorlage (ohne Kühler) vor, treibt sämtliche Öle bis zur vollständigen Verkokung des Rückstandes ohne Thermometer über und bestimmt durch Wiederwägung der Vorlage das Gesamtgewicht des überdestillierten schweren Öles.

Alsdann wird im Schweröldestillat der Paraffingehalt in nachstehend beschriebener Weise bestimmt. (Aus dem Paraffingehalt des Destillats wird durch Umrechnung der Paraffingehalt in 100 g des zur Untersuchung verwendeten rohen Erdöls erhalten.) Helle Öle werden ohne Destillation zur Paraffinbestimmung benutzt.

Man löst 5—10 g der Substanz bei Zimmerwärme in einem Gemisch von 1 Teil Äthyläther und 1 Teil abs. Alkohol bis zur klaren Lösung auf, fügt alsdann unter beständiger Abkühlung bis auf -20° gerade so viel des Gemisches von Alkohol und Äther zu, bis eben alle öligen Teile gelöst und nur Paraffinflocken sichtbar sind. Stark paraffinhaltige Öle sind zunächst unter Erwärmen in Äther zu lösen, dann mit der gleichen Menge Alkohol zu versetzen. Das ausgeschiedene Paraffin wird auf einem durch Kältemischung aus Viehsalz und Eis (-21°) gekühlten Trichter (siehe Fig. 65)²⁾ von der ätherisch-alkoholischen Lösung durch Filtration unter Absaugen getrennt, von etwa noch anhaftendem Öl durch Waschen mit auf -20° gekühltem Alkoholäther befreit, bis etwa 5 cm³ des Filtrats nach dem Verdampfen der Waschflüssigkeit nicht mehr flüssigen, sondern bei Zimmerwärme festen Rückstand geben (zu langes Aus-

¹⁾ Die Fällbarkeit von Paraffin durch Alkohol in ätherischer Lösung, zuerst von Grotowsky aufgefunden, haben Engler u. Böhm [Dinglers polyt. Journ. **262**, 473 (1886)] und Höland [Chem.-Ztg. **17**, 1473 (1893)] zur Prüfung von Vaselinen auf Paraffin benutzt. Holde hat die Methode zu einer für alle Produkte der Petroleum- und Braunkohlenteerindustrie brauchbaren quantitativen Paraffinbestimmung gestaltet [Mittelungen **14**, 211 (1896)]. Die Verfahren von Pawlowsky und Filemonowicz, beruhend auf der Schwerlöslichkeit des Paraffins in Eisessig [Ber. **21**, 2973 (1888)], von Höland [Chem.-Ztg. **17**, 1473 (1893)], beruhend auf der Schwerlöslichkeit des Paraffins in starkem Alkohol, sowie das Verfahren von Zaloziecki [Dinglers polyt. Journ. **267**, 274 (1888)], beruhend auf der Fällbarkeit des Paraffins in amyalkoholischer Lösung durch Äthylalkohol von 75° Tralles, haben sich nur für besondere Materialien der Mineralölindustrie, nicht aber als allgemein anwendbar erwiesen.

²⁾ Eine zum Filtrieren in der Kälte scheinbar recht geeignete Vorrichtung haben Eisenstein und Ziffer [Chem.-Ztg. **33**, 1330 (1909)] konstruiert; Lieferant: Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin.

waschen vermeiden!). Das gesamte Filtrat wird eingedampft, nochmals in wenig Alkoholäther gelöst, auf -20° gekühlt und noch etwa ausfallendes Paraffin abfiltriert. Die vereinigten Paraffinniederschläge werden mit heißem Benzin oder Benzol in eine tarierte Glasschale gespült; das Benzin wird alsdann auf dem Wasserbade vorsichtig verdampft. Ist nach dem Abkühlen der Schale das Paraffin von harter Beschaffenheit, so wird es im Trockenschrank $\frac{1}{4}$ h bei 105° erhitzt und nach Abkühlung im Exsikkator gewogen. Weicheres, unter 45° schmelzendes Paraffin wird zweckmäßig bei etwa 50° im Vakuumexsikkator einige Stunden getrocknet, bevor es gewogen wird. Zuweilen durch mitausgefallene harzartige Stoffe stark braun gefärbtes Paraffin behandelt man mehrmals mit siedendem Alkohol

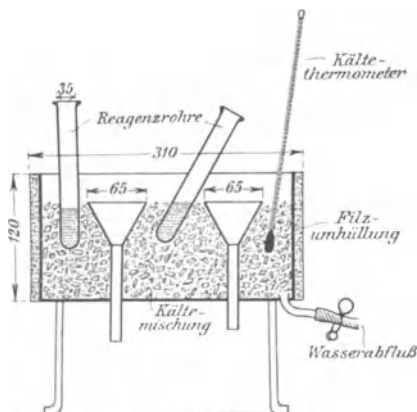


Fig. 65. Kältetrichter für Paraffinfiltration.

und dekantiert heiß; die harzartigen Stoffe bleiben meistens ungelöst zurück. Erforderlichenfalls wird noch mit einigen Prozent konz. Schwefelsäure raffiniert.

Von festen Paraffinmassen wägt man zur Analyse 0,5—1,0 g ab und löst in 10—20 cm³ Alkoholäther (s. a. S. 357).

Zu den gefundenen Paraffinmengen addiert man in Rücksicht auf eine geringe Löslichkeit des Paraffins in Alkoholäther 0,2 % bei völlig flüssigen Destillaten, 0,4 % bei solchen Ölen, die schon bei $+15^{\circ}$ Abscheidungen zeigen, und 1 % bei festen Massen.

Das Verfahren zeigt die im Destillat bzw. Rohöl vorhandenen Paraffingehalte bei Berücksichtigung vorstehend angeführter Kautelen nur insoweit an, als härtere zur Kerzenfabrikation geeignete Paraffine in Frage kommen. Weichere, erheblich unter 50° schmelzende Paraffine werden nicht völlig ausgefällt, sondern bleiben bei -20° in nicht unerheblichen Mengen in alkoholisch-ätherischer Lösung; sie können aber durch nochmaliges Auflösen des eingedampften Filtrats in wenig Alkoholäther (2:1) zum größten Teil bei -20° bis -21° oder durch noch tieferes Abkühlen ausgefällt werden. Bei der Destillation der Erdöle wird auch ein geringer Teil (bei 5 % Paraffin

können dies z. B. 0,5 % sein) zersetzt und im Destillat nicht wiedergefunden. Diese Fehlerquelle macht sich um so mehr bemerkbar, je höher der Paraffin-gehalt des Rohöls ist.

Wenn man die Gesamtmenge des vorhandenen Paraffins feststellen will, so darf man, wie Scheller¹⁾ zeigt, die zollamtlich vorgeschriebene Destillation vor der Fällung nicht ausführen, da hierdurch, wie bereits bemerkt, Paraffine zerstört werden. Die Abscheidung der die Paraffinfällung störenden Asphaltstoffe empfiehlt sich in diesem Fall durch Behandeln des Öls mit einem Gemisch von rauchender und konz. Schwefelsäure.

Man destilliert von dem zu untersuchenden Öl die leichten Anteile bis 250° ab, spült den Rückstand mit leichtem Benzin in einen Scheidetrichter und schüttelt mit 50 % eines Gemisches gleicher Teile konz. (1,84) und rauchender Schwefelsäure. Nach 24—36 stündigem Stehen läßt man die Säureschicht ab, laugt das Öl warm und wäscht mit heißem Wasser gründlich aus. Nach Abdestillieren des Benzins wird der helle Rückstand gewogen und darin der Paraffingehalt nach Engler-Holde ermittelt.

2. Die Butanonmethode von F. Schwarz und H. v. Huber²⁾ hat nach den genannten Verf. den Vorzug, daß bei einmaliger Fällung auch die Weichparaffine mit ausgeschieden werden, während bei dem Verfahren von Engler-Holde zweimalige Fällung erforderlich ist. Ebenso ist es nicht unbedingt nötig, die Temperatur bei der Filtration ständig auf —20° zu halten; sie kann bei der neuen Methode ohne Schaden für das Ergebnis bis auf —15° steigen. Die Versuchsausführung ist folgende:

1—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. Gew. 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 Kältetrichter (Fig. 65) abfiltriert und mit gekühltem Butanon 0,812 bei Temperaturen nicht über —15° unter Umrühren mit dem Thermometer ölfrei gewaschen. Im allgemeinen genügt 4—5maliges Auswaschen mit je 5—10 cm³ Butanon, bis einige cm³ der Waschflüssigkeit nach dem Abdampfen keine Spur Öl mehr hinterlassen. Das Paraffin wird dann nach dem Herausnehmen des Filters aus dem Kältetrichter in heißem Benzin oder Benzol gelöst und in üblicher Weise eingedampft und gewogen.

An einer ganzen Reihe von Ölen zeigten die gen. Verf., daß bei einmaliger Fällung nach der neuen Methode die Resultate

¹⁾ Petrol. 8, 905 (1912/13).

²⁾ Chem. Umsch. 20, 242 (1913).

tate mit denjenigen des Verfahrens von Engler-Holde (zweimalige Fällung) sowohl der Menge wie dem Schm. des Gesamtparaffins nach völlig übereinstimmen (s. jedoch S. 357).

c) **Formolitreaktion (Nastjukoffsche Probe)¹⁾**. Zur Abscheidung der ungesättigten aromatischen und partiell hydrierten Kohlenwasserstoffe aus einem Mineralöl benutzt Nastjukoff Formaldehyd bei Gegenwart von konz. Schwefelsäure; bei dieser Behandlungsweise entsteht ein fester gelber Körper, für den der Name „Formolit“ vorgeschlagen ist. Unter „Formolitzahl“ versteht man die Mengen lufttrockener Formolite in Grammen, welche aus 100 cm³ Öl nach dem unten beschriebenen Verfahren gewonnen werden.

Die verschiedenen in den Erdölen vorkommenden Klassen von Kohlenwasserstoffen reagieren nach Severin²⁾ mit Formaldehyd und Schwefelsäure in folgender Weise: Paraffinkohlenwasserstoffe und gesättigte Naphthene werden nicht angegriffen, Olefine geben eine rotbraune sirupöse Flüssigkeit, ungesättigte Naphthene einen rotbraunen, in Wasser leicht löslichen Niederschlag, aromatische Kohlenwasserstoffe einen lebhaft roten oder grünen, in Wasser unlöslichen Niederschlag.

Bei der Untersuchung von rohen Erdölen schlägt Herr vor, die Formolitreaktion direkt mit den Rohölen vorzunehmen und nicht erst nach vorheriger Behandlung mit konz. Schwefelsäure, wie dies von Nastjukoff ausgeführt wurde, da man für gereinigte Öle sowohl kleinere als auch größere Formolitzahlen als für ungereinigte erhält.

Für die praktische Verarbeitung der Rohnaphtha vermag die Formolitreaktion wertvollen Aufschluß zu geben.

Die Formolitzahlen verschiedener amerikanischer und russischer Schmierölderivate, wie Zylinder-, Maschinen-, Spindel- und Vaselineöle, gibt Nastjukoff³⁾ an, wonach die meisten dieser Öle im wesentlichen aus ungesättigten zyklischen Kohlenwasserstoffen bestehen, und zwar amerikanische Öle in höherem Maße als russische. Formolitzahlen amerikanischer Zylinderöle: 92—97, russischer Zylinderöle: 58—87, Vaselineöle: 7,8 und 22.

¹⁾ Petrol. 4, 1336, 1397 (1908/09).

²⁾ Petrol. 6, 2245 (1910/11).

³⁾ a. a. O.

Herr ¹⁾ fand, daß die Verwendung von Methylal, $\text{CH}_2(\text{OCH}_3)_2$, statt Formaldehyd vorteilhaft ist, weil Methylal gleichzeitig als Lösungs- und Kondensationsmittel für das Öl dient und außerdem, wie seine Versuche an künstlichen Mischungen von Benzin und kleinen Benzolmengen zeigen, Methylal ein Benzolkohlenwasserstoffe schärfer anzeigendes Kondensationsmittel als Formaldehyd ist.

Marcusson ²⁾ hat folgende Arbeitsweise zur Abscheidung der Formolite als zweckmäßig empfohlen:

27 g Öl werden in einem Erlenmeyerkolben von 300 cm³ Inhalt in 50 cm³ Normalbenzin gelöst und unter Vermeidung des Schüttelns mit 30 cm³ konz. Schwefelsäure versetzt. Zu dem Gemisch läßt man dann unter Kühlung mit Eiswasser 15 cm³ 40 % iger Formaldehydlösung hin-zufließen und schüttelt unter zeitweisem Belassen des Kolbens in der Kühl-flüssigkeit so lange um, bis keine Erwärmung mehr eintritt. Das Re-aktionsprodukt führt man nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen bei Zimmerwärme in einen mit 200 cm³ Eiswasser beschickten Kolben von 1 l Inhalt unter Nachspülen mit Wasser über. Die saure Flüssigkeit wird mit Ammoniak übersättigt und der entstehende Niederschlag auf einer weiten Nutsche abgesaugt. Man wäscht zunächst mit Benzin zur Entfer-nung des im Niederschlag befindlichen Öles, hierauf mit Wasser behufs Entfernung von Ammoniak. Der Niederschlag wird schließlich bei 105° bis zum konstanten Gewicht getrocknet. Aus der vom wässerigen Filtrat im Scheidetrichter abgehobenen Benzinlösung gewinnt man nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels die mit Formaldehyd und Schwefelsäure nicht reagierenden Anteile der Schmieröle zurück.

Die Eigenschaften der ungesättigten zyklischen Kohlen-wasserstoffe findet man durch Vergleich der aus der Benzinlösung wiedergewonnenen, nicht in Reaktion getretenen Schmierölan-teile mit den ursprünglichen Ölen. Die aus der Benzinlösung wieder-gewonnenen Öle sind stets spezifisch leichter und besitzen eine niedrigere Brechungszahl als die ursprünglichen Öle. Die in Form unlöslicher Formolite herausgeschafften ungesättigten zyklischen Kohlenwasserstoffe müssen demnach ein höheres spez. Gewicht und höhere Brechungszahl besitzen als die ursprünglichen Öle. Ferner ist der Flüssigkeitsgrad der wiedergewonnenen Öle ein höherer als ursprünglich; daraus ergibt sich, daß die formolit-bildenden Anteile nicht die Träger der Schmierfähigkeit sein können.

¹⁾ Chem.-Ztg. **34**, 893 (1910).

²⁾ Chem.-Ztg. **35**, 729 (1911).

d) **Edeleanu-Verfahren** zur Trennung der Kohlenwasserstoffe mittels flüssigen Schwefeldioxyds ¹⁾).

Edeleanu benutzt für die Bestimmung der aromatischen und zyklischen ungesättigten Kohlenwasserstoffe in Petroleumdestillaten das Prinzip des von ihm in die Großindustrie eingeführten Verfahrens, welches auf der Behandlung der Erdöldestillate mit flüssigem Schwefeldioxyd beruht.

Schüttelt man ein Petroleumdestillat mit flüssigem Schwefeldioxyd bei tiefer Temperatur, so lösen sich die aromatischen und zyklischen ungesättigten Kohlenwasserstoffe auf, während die Paraffin- und Naphthen-Kohlenwasserstoffe fast ungelöst bleiben. Führt man den Versuch unter geeigneten Bedingungen aus, so wird eine genaue Trennung der beiden Kohlenwasserstoffgruppen erzielt.

Verwendete Gefäße: Eine starkwandige graduierte Bürette A von 200 cm³ Inhalt, beiderseits birnenförmig ausgeblasen, mit gegen Hinausdrücken geschütztem Ablaufhahn (s. Fig. 66); ein starkwandiges, zylindrisches graduiertes Gefäß B von etwa 230 cm³ Inhalt mit gegen Hinausschleudern geschütztem Ablaufhahn (s. Fig. 67); 2 Kühlbäder für die Gefäße A und B, die außen mit Korkplatten isoliert sind und aus zwei konzentrisch ineinander ruhenden Blechzylindern bestehen, der äußere Zylinder enthält eine Kältemischung und der innere eine kälteübertragende Flüssigkeit, zweckmäßig ein Leuchtöldestillat (Fig. 66 und 67, C); ein Kolben mit graduiertem Hals und Seitenansatz zum Auffüllen (Fig. 68), sowie ein Spritzgefäß für flüssiges Schwefeldioxyd, bestehend aus einem im Mantel evakuierten Weinhold-Dewargefäß mit Spritzvorrichtung (s. Fig. 67, D u. E.).

Man füllt die graduierte Bürette A mit 50 cm³ des zu untersuchenden Destillats und das zylindrische Gefäß B mit einer dem doppelten Gewicht des Destillats entsprechenden Menge flüssigen Schwefeldioxyds und läßt beide in dem Kühlbad bis auf — 12° abkühlen. Das Einfüllen des Schwefeldioxyds in das zylindrische Gefäß B wird durch Fig. 67 veranschaulicht. Hierauf verbindet man das zylindrische Gefäß mittels eines dicht schließenden Korkstopfens mit der Bürette und verstärkt die Verbindung entweder durch Kupferdraht oder durch geeignete, beide Gefäße aneinander haltende Klemmen. Man läßt nun aus dem zylindrischen Gefäß so viel Schwefeldioxyd

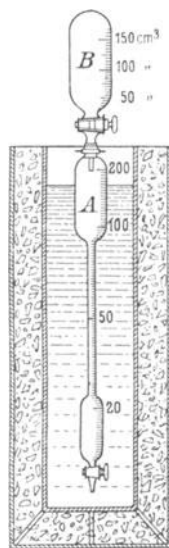


Fig. 66. Apparat zum Eddeleanu-Verfahren.

¹⁾ Petrol. 9, 862 (1913/14).

in die Bürette fließen, bis sich im unteren Teil der Bürette nach dem Umschütteln eine geringe, nicht mehr verschwindende Flüssigkeitsschicht bildet und läßt $\frac{1}{3}$ des noch übrig bleibenden Schwefeldioxyd in die Bürette nachfließen. Man kühlt von neuem auf -12° , schüttelt durch, zieht die untere Flüssigkeitsschicht in ein Weinhold-Dewargefäß ab, 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.

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 spez. Gew. der beiden gemessenen Produkte zu berechnen.

Bei verhältnismäßig niedrig siedenden Destillaten, wie Benzin und Leuchtöl, können beim Verdunsten durch Mitreißen leicht siedender Anteile

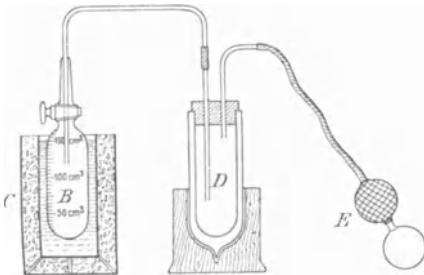


Fig. 67.

Apparate zum Edeleanu-Verfahren.

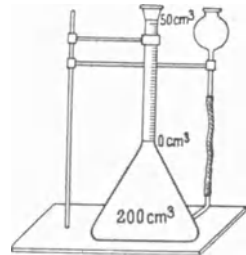


Fig. 68.

Verluste entstehen. Bei solchen Destillaten wird die schweflige Säure nicht verdampft, sondern in einem geschlossenen Gefäß mittels einer alkalischen Lösung in folgender Weise absorbiert:

Nachdem man die Schwefeldioxydlösung abgelassen hat, verbindet man die Bürette mittels eines Korkstopfens mit dem Glaskolben (Fig. 68) 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 graduierten Teil des Halses gesammelt hat. Man liest nun das Volumen der Ölschicht ab, bestimmt das spez. Gew. 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 zyklischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Mit dieser Methode kann man bei genauer Einhaltung der Temperatur und der Mengenverhältnisse zwischen Destillat und Schwefeldioxyd vollkommen übereinstimmende und untereinander

vergleichbare Resultate erzielen; durch Auflösen in Schwefeldioxyd erhält man die aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffe nicht in Form von chemischen Verbindungen, wie bei der Behandlung mit Schwefel- und Salpetersäure, sondern in dem Zustande, wie sie im ursprünglichen Produkt vorhanden sind, jedoch ergeben sich nach Marc usson Schwierigkeiten bei Gegenwart von aliphatischen ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

Wenn man auch der Natur der Sache nach durch ein Lösungsmittel keine absolut genaue Trennung erzielt, so sind doch die mit der genannten Methode erhaltenen Daten für die technische Bewertung der Erdölestillate vollkommen hinreichend.

e) **Verfahren von Engler** zur Trennung gesättigter und ungesättigter Kohlenwasserstoffe durch Ausschütteln mit wässriger konz. Merkuriazetatlösung, worin Olefine und zyklische ungesättigte Kohlenwasserstoffe in der Kälte löslich sind und beim Kochen oxydiert werden, während Merkuroazetat gebildet wird, das beim Abkühlen ausfällt. Butylen färbt sich dabei rot, Amylen gelb, Hexylen rosa.

Zur quantitativen Bestimmung entfernt man die ungesättigten Verbindungen in der Hauptsache durch Ausschütteln mit konz. wässrigem Merkuriazetat und Wiederabscheiden durch Salzsäure; den Rest ungesättigter Verbindungen zerstört man durch Kochen mit frischem Merkuriazetat am Rückflußkühler. Die beständigen Kohlenwasserstoffe werden abdestilliert, aufgefangen und quantitativ bestimmt. Die Differenz zwischen der angewandten Ölmenge und dem letzten Destillat ergibt den Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen.

f) **Schwefelgehalt.** Qualitative und quantitative Prüfung siehe S. 110 ff. Dazu kommt noch für rohe Erdöle das Verfahren von Engler-Heußler (s. S. 203) mit der Modifikation, daß das Öl auf der Lampe in einem geeigneten schwefelfreien Lösungsmittel verbrannt wird. Als Lösungsmittel eignet sich nach Versuchen von Albrecht und Spanier ¹⁾ eine Mischung von 5 Gwtl. Äther, 45 Gwtl. absol. Alkohol, 20 Gwtl. Amylazetat und 20 Gwtl. (mit metallischem Natrium behandeltem) Leuchtölraffinat, dem das Roherdöl je nach seiner Zähflüssigkeit zu 5—10% zugesetzt wird (je dicker das Rohöl, desto geringer der Zusatz). Für asphaltarmes leichtes Erdöl genügt als Lösungsmittel entschwefeltes Leuchtöl.

¹⁾ Dissertat., Karlsruhe 1907 bzw. 1910.

Die in rohen Erdölen gefundenen Schwefelmengen sind in nachfolgender Tabelle 24 angegeben¹⁾:

Tabelle 24.

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)
		Japan	bis 0,83

XIV. Physiologische Eigenschaften.

(Literatur: Lehrbuch der Toxikologie von L. Lewin, 1897, II. Aufl., S. 202; Th. Weyl, Die Krankheiten der Petroleumarbeiter, Handbuch der Arbeiterkrankheiten 1907, S. 210; A. Hoffmann, Die Krankheiten der Arbeiter in Teer- und Paraffinabriken. Vierteljahrsschrift für gerichtliche Medizin und öffentliches Sanitätswesen, III. F., 5. Bd., Heft 2 und 6. W. Ebstein-Göttingen in Engler-Höfer, Bd. 1, 1913, S. 774 ff.

Die physiologischen Eigenschaften des Rohpetroleums und der ihm nahestehenden Stoffe, wie Braunkohlenteer, Schiefer-teer 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.

Daß einzelne gereinigte hochsiedende Petroleumprodukte in der Therapie mit Erfolg verwendet werden und zwar hauptsächlich zu dermatologischen Zwecken, geht aus der bekannten Benutzung von Vaseline (s. S. 360) und Paraffinum liquidum, sowie von Naphthalan als Salbengrundlagen hervor. Nach Rost²⁾ enthalten gewisse Mineralöle nach Entfernung der schädlichen Bestandteile ungesättigte partiell hydrierte Kohlenwasserstoffe von der Art der Terpene oder Polyterpene, denen eine ausgesprochene

¹⁾ Engler-Höfer, 1, 468.

²⁾ Z. angew. Chem. 29, 89 (1916).

bindegewebsanregende Kraft zukommt; sie dienen unter dem Namen „Granugenol“ zum Reinigen der Wunden und Beförderung des Heilprozesses.

Im übrigen sind die gesundheitlichen Schädlichkeiten von Petroleumprodukten erwiesen. Daß auf die Haut die hochsiedenden Produkte wie z. B. Rohparaffin und hochsiedende Öle mehr schädigend als niedrig siedende einwirken, scheint unter Berücksichtigung der erwähnten guten Wirkung des scharf gereinigten Paraffinum liquidum und der Vaseline seine Ursache in der ungenügenden Reinigung der Rohprodukte von sauerstoff- und schwefelhaltigen Stoffen zu haben.

Die Petroleumarbeiter sind in ihrem Beruf namentlich durch zwei charakteristische Krankheiten bedroht: 1. durch die Petroleumvergiftung, 2. durch die Paraffinkrätze.

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 oder nach häufiger Einatmung auch der Tod erfolgen.

Reine Benzindämpfe bewirken Bewußtlosigkeit, Atemstörung, Erbrechen usw., und zwar scheint, nach Literaturangaben, 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.

Die hochsiedenden Öle bewirken, eingeführt, Magenschmerzen, Erbrechen usw. (s. jedoch die Erfahrungen von Graefe, S. 160).

Nach H. Wolff¹⁾ wirken Benzindämpfe auf Mäuse giftig, Benzol tödlich ein. Die Haut wird von Benzolkohlenwasserstoffen stärker als von Benzin gereizt, indem sich schmerzhafte Blasen bilden und nach einiger Zeit Ablösen der Haut und unter Umständen auch Eiterung stattfinden.

Die erste Beobachtung über Hautvergiftung durch Petroleumprodukte hat L. Lewin in Pennsylvanien gemacht. Es entstehen bei Arbeitern an Petroleumpumpen Akne in allen Stadien, Knöt-

¹⁾ Karbid u. Azetylen 1911, 273.

chen, Eiterblasen, Beulen usw. Auf die giftige Einwirkung von Benzin und Benzol auf die Haut sind auch die von Zellner und Wolff ¹⁾ beschriebenen Hauterkrankungen im Buchdruckgewerbe zurückzuführen. Während diese Erscheinungen bei Benutzung von reinem Terpentinöl oder raff. Petroleum zum Waschen und Reinigen der Platten und Typen nicht oder nur sehr selten auftraten, verursachte die Verwendung benzin- und benzolhaltiger Terpentinersatzmittel starke Rötung und Spannung der Haut, Abheben in Blasen, also Erscheinung einer Verbrennung ersten Grades; im späteren Stadium traten Abschürfungen und Rißbildungen der Haut ein, das Bild des typischen artefiziellen Ekzems.

Am häufigsten tritt bei den Paraffinarbeitern, welche das Rohparaffin abpressen, Petroleumkrätze, und zwar am häufigsten auf dem Handrücken auf. Paraffin soll nicht selten Karzinom erzeugen. Die Petroleumkrätze beruht auf einer Erkrankung der Talgdrüsen der Haut.

Nach Hoffmann (s. oben), wie auch nach Mitteilungen aus der Praxis ist es auch möglich, daß Öle aus Braunkohlenteer hautreizend wirken und die sog. Paraffinkrätze hervorrufen. Bei ungenügend gereinigten, noch Kreosotbestandteile enthaltenden Ölen aus Braunkohlenteeröl können noch Reizungen der Augen, der Nasenschleimhaut usw. auftreten.

Bei Arbeitern, die in derselben Asphaltkocherei beschäftigt waren, wurde nach kurzer Zeit eine akneartige Erkrankung der Haut des ganzen Körpers bemerkt.

Über die physiologischen Eigenschaften der Mineralschmieröle teilen Klostermann und Scholta ²⁾ einen Fall mit, bei dem mit Mineralöl bereitete Bratheringe erhebliche Gesundheitsstörungen verursachten. In früheren Fällen soll auch das zum Brotbacken benutzte, mineralöhlaltige sog. Brotöl zahlreichen Personen gesundheitliche Schädigungen zugefügt haben. Keller beobachtete ebenfalls bei mit Mineralölen (50⁰/₀, 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 Schlüpfigmachen von Salat benutzte, keine Beschwerden festgestellt, jedoch dürfte mit Rücksicht auf die obigen Fälle Vorsicht geboten sein.

¹⁾ Zeitschr. f. Hyg. u. Infekt.-Krankh. 75, 69 (1913).

²⁾ Z. Nahr.- u. Genußm. 32, 353 (1916).

B. Benzin.

I. Definition und Anforderungen.

Unter „Benzin“ oder „Naphtha“ im engeren Sinne versteht man die bis 150° siedenden Teile des Rohpetroleums. Diese Siedegrenze ist nicht mehr allgemeiner maßgebend; auch oberhalb 21° (Abel-P.) entflammende, bis etwa 230° siedende, auf dem Kosmosbrenner aber mit dem gewöhnlichen Kosmoszylinder in der Regel nicht genügend brennbare, jedoch als Terpentinersatz (s. S. 187) bzw. Lacklösungsmittel zu benutzende Anteile des Erdöls werden als „Lackbenzine“ bezeichnet. Normal destillierte Benzine haben verschwindend kleine Jodzahlen, da sie vorwiegend aus gesättigten oder zyklischen, Jod nicht aufnehmenden Kohlenwasserstoffen bestehen. Das bei der Destillation schwerer Öle unter Druck nach einem Patent von Burton¹⁾ entstehende Benzin hat dagegen sehr hohe Jodzahlen (bis zu 139). Aus diesen hohen Zahlen ist nicht auf einen allzu hohen Gehalt an Äthylenen zu schließen, da das Molekül der ungesättigten, sehr niedrig siedenden Kohlenwasserstoffe sehr klein und die Jodzahlentsprechend hoch ist.

Das „Rohbenzin“, wie es beim ersten Übertreiben der Benzinfraktionen des Erdöls gewonnen wird, enthält gewöhnlich noch erhebliche Mengen mitübergerissener, über 150° siedender Teile, die durch Redestillation abgetrennt und mit der Leuchtölfraktion vereint oder als Lackbenzin verwendet werden.

Je nach der Verwendung für Wasch-, Extraktions- und Leuchtzwecke, als Lösungsmittel für die Lackindustrie und als Treibmittel für stehende und ganz besonders für bewegliche Motore (Automobile) sind die an das Benzin gestellten Anforderungen verschieden. Die Ansprüche beschränken sich meist auf bestimmte spezifische Gewichte und Siedegrenzen; fast immer werden aber schwacher Geruch und wasserhelle Farbe verlangt.

Petroläther oder Gasolin (spez. Gew. 0,65—0,67) dient zu Leucht- oder Extraktionszwecken, auch als Schmiermittel für Maschinen zur Darstellung flüssiger Luft, da es unter — 160° erstarrt. Näheres über Erstarrungspunkte und sonstige Prüfung von Benzenen s. Formanek, Knop und Korber²⁾.

¹⁾ Kissling, Petrol. 11, 753 (1915/16).

²⁾ Chem. Ztg. 41, 713 u. 730 (1917); s. a. K. Dieterich u. W. Ostwald, ebenda 789.

Gasolin wird zur Gasolingerzeugung benutzt. Dieses Gas besteht aus einem Gemisch von Gasolindampf und Luft.

„Tetralin“ und „Dekalin“ sind neuere, von G. Schröter durch Hydrierung von Naphthalin erhaltene Benzin- und Leuchtölersatzstoffe (Kp 206 bzw. 189°, Fp 78 u. 56°).

Anforderungen des Deutschen Automobilklubs (Friedenszeiten) an Luxusautomobilbenzin: spez. Gew. 0,685—0,700, Nutzwagenbenzin: 0,705—0,720. Schwerere Benzine werden nicht für Luxusautomobile verwendet, weil sie unregelmäßige Zündungen, Verschmutzung und schnellere Abnutzung der Maschinenteile veranlassen. Da diesen Übelstand hauptsächlich die über 150° siedenden Bestandteile hervorrufen, so ist eine nicht zu hohe Siedegrenze wichtiger als niedriges spez. Gewicht. So wurden sogar in England Motoromnibusse mit schwerem Benzin (spez. Gew. 0,740—0,760) gespeist, wobei man Wert auf das Fehlen hochsiedender Anteile legte. Benzine vom spez. Gew. 0,700—0,720, welche frei von über 150° siedenden Bestandteilen sind, sind unter Umständen eher brauchbar als ein Benzin vom spez. Gew. 0,700, das erhebliche Mengen jener Teile enthält. Amerikanisches Benzin vom spez. Gew. 0,680 soll z. B. mit russischem Benzin vom spez. Gew. 0,740 zu einem Benzin vom spez. Gew. 0,700 gemischt, wegen der großen Menge über 100° siedender Anteile des schweren Benzins nicht brauchbar sein¹⁾.

Über die Verwendung und Beurteilung anderer Motorbetriebsstoffe, wie Benzol, Spiritus, Azeton, Äther usw., hat K. Dieterich berichtet und gleichzeitig ein recht brauchbares einfaches Prüfungsgerät, „Motol“ genannt, für schnelle orientierende Prüfungen für den Motorfahrer beschrieben²⁾.

Das Handels- und Waschbenzin soll möglichst frei von über 100° siedenden und unangenehm riechenden Anteilen sein, da diese sich schwer aus den gereinigten Textilstoffen entfernen lassen. Für die Extraktion von Ölsaaten oder Ölkuchen benutzt man Benzin, das nahe bei 100° siedet, damit die Saat bereits 100° warm ist, wenn mit dem Ausdämpfen begonnen wird. Anderenfalls kann sich Wasser in der Saat kondensieren und deren Stärkegehalt verkleistern³⁾.

¹⁾ Z. angew. Chem. 21, 371 (1908).

²⁾ Unterscheidung und Prüfung der leichten Motorbetriebsstoffe. Berlin 1916, Verlag des Mitteleuropäischen Motorwagenvereins. Lieferant des Geräts: Chemische Fabrik Helfenberg A.-G. in Helfenberg i. Sa.

³⁾ Ubbelohde, Handbuch, 1, 606.

Der Vorschlag, die häufig recht willkürlich gebrauchten Ausdrücke Rigolen, Petroleumäther, Gasolin, Ligroin usw. für einzelne bestimmte Fraktionen durch die Bezeichnung Benzin mit Angabe der Siedegrenzen (z. B. 65/95) zu ersetzen, würde bei erwünschter Vereinfachung der Nomenklatur dem Verbraucher eine wesentlich bessere Gewähr für Gleichmäßigkeit des Bezugs bieten als etwa nur die Angabe des spez. Gewichts. Dieterich empfiehlt — analog wie bei der Bezeichnung der Benzole — anzugeben, wieviel % unter 100° sieden, so daß z. B. ein 90er-Benzin 90% unter 100° destillierende Anteile enthalten würde.

II. Spezifisches Gewicht.

Bedeutung und Bestimmung siehe S. 1 ff.

Korrekturen zur Umrechnung auf die Normaltemperatur (15°) (z. T. nach D. Mendelejeff):

Tabelle 25.

Für spez. Gew. von	Korr. für 1° Temperaturänderung	
	für russische Öle	für 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

III. Einfache 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, der auf sehr hochsiedende Bestandteile hindeutet. Nach Dieterich¹⁾ verdunsten bei Zimmerwärme (10 cm³ von 10 zu 10 min gewogen) gute Leichtbenzine in weniger als 2 h, Mittelbenzin in nicht mehr als 2¹/₂ und gutes Schwerbenzin in höchstens 4 h (Motorbenzol braucht 3¹/₂ h). Man führt die Versuche auf mit Strichmarken versehenen Uhrgläsern aus, die man an einem zugfreien Platze aufstellt.

¹⁾ a. a. O.

IV. Fraktionierte Destillation.

In den meisten Automobilen und anderen Motoren, welche durch Benzin betrieben werden, wird dieses vor Eintritt in den Explosionsraum in einer besonderen Kammer verdampft. Zur Beurteilung der gleichmäßigen und schnellen Verdampfung ist die Destillationsprobe — übrigens auch für Extraktionsbenzine — eine wichtige Prüfung zur Feststellung der Güte. Bei Rohbenzinen dürfen kleinere Mengen noch über 150° destillieren; für rektifizierte Benzine sind strengere Anforderungen an die oberen Siedegrenzen gestellt.

a) Die handelsübliche Destillationsprobe. 100 cm³ Benzin werden im Englerkolben in der auf S. 138 angegebenen Destillationsweise destilliert und die Fraktionen von 10 zu 10° aufgefangen.

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. Diese Korrekturen sind zu berücksichtigen, sobald der herrschende Luftdruck um mehr als ± 5 mm vom normalen (760 mm) abweicht. Einen einfachen Apparat, der es durch Anbringung einer kleinen Wassersäule ermöglicht, stets bei 760 mm zu destillieren, hat Bunte²⁾ angegeben und Scheller³⁾ als sehr brauchbar befunden. Die Erniedrigung der Siedetemperatur für Benzin und Petroleum beträgt nach Lohmann⁴⁾ pro mm Abnahme des Barometerstandes 0,035°. Fadenkorrektion s. S. 140.

b) Fraktionierte Destillation für zollamtliche Zwecke wird nach dem auf S. 142 beschriebenen Verfahren ausgeführt. Die zollamtliche Klassifizierung des Materials ist ebenda beschrieben. Da als Benzin noch ein Material zugelassen ist, welches bis 10 % über 150° siedende Teile enthält, wird auch Rohbenzin als „Benzin“ behandelt.

1) Ubbelohde, Z. angew. Chem. **19**, 1155 (1906) und Kißling, Chem.-Ztg. **32**, 695 (1908).

2) Lieb. Ann. Chem. **168**, 139 (1873).

3) Chem.-Ztg. **37**, 917 (1913).

4) Chem.-Ztg. **38**, 897 (1914).

V. Dampfdruck.

Der Dampfdruck spielt bei Fragen der Lagerung u. dgl. von Benzin und ähnlichen feuergefährlichen Flüssigkeiten eine Rolle. Bestimmung: Man füllt nach Kohlrausch¹⁾ ein etwa meterlanges, 10 mm weites, einseitig geschlossenes Glasrohr fast ganz mit trockenem Quecksilber; die anhängenden Luftbläschen beseitigt man mittels der an der Rohrwand 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 Toriellische 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 (Fig. 69). Zu H' ist zuzuzählen erstens $h \cdot s/13,6$, wo s das spezifische Gewicht und h die Höhe der nicht verdampften Flüssigkeit auf dem Quecksilber ist, zweitens bei höherer Temperatur die Spannkraft des Quecksilberdampfes selbst (zu entnehmen den Tabellen von Landolt-Börnstein, 4. Aufl., S. 376, 377).

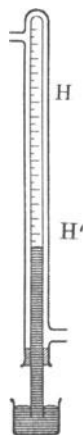


Fig. 69. Dampfdruckmeßapparat für Benzin.

VI. Entflammbarkeit.

Die Kenntnis der Entflammbarkeit eines Benzins wird bisweilen zur genaueren Beurteilung seiner Entzündlichkeit im Motor verlangt, sie gibt vor allem einen Maßstab für den Grad der Feuergefährlichkeit (siehe auch S. 133). Petroleumbenzin entflammt gewöhnlich bedeutend unter 0° ; Lackbenzin (s. S. 187) entflammt oberhalb $+ 21^{\circ}$. Der Flammpunkt wird in folgender

¹⁾ loc. cit. S. 183.

Weise im Abelschen Petroleumgefäß (Fig. 70, s. auch S. 198) bestimmt:

Das in das Gefäß a 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

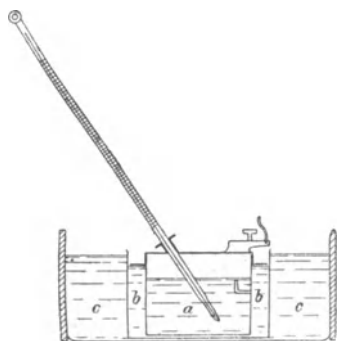


Fig. 70. A belscher Flamm-
punktsprüfer für Benzin.

$\frac{1}{2}^\circ$ 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 einiger Benzine verschiedener Siedegrenzen nach Hold e¹⁾:

Siedegrenzen des

Benzins . . .	50—60°	60—78°	70—88°	80—100°	80—115°	100—150°
Fp	unter -58°	-39°	-45°	-22°	-24°	$+10^\circ$
Bp	—	-34°	-42°	—	-19°	$+16^\circ$

Die Unterschiede zwischen Flammpunkt und Brennpunkt sind bei Benzenen bedeutend kleiner als z. B. bei den Mineral-schmierölen (s. S. 62).

Vergleichsflammpunkte anderer feuergefährlicher Flüssigkeiten:
Absoluter Alkohol $+12^\circ$ bei 768 mm, 94 gew.-proz. Alkohol

¹⁾ Mitteilungen 17, 70 (1899).

öfters durch Drehen des auf dem Deckelsitzenden 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.

Eine Korrektion für den Barometerstand und den herausragenden Alkoholfaden des Thermometers wird nicht angebracht.

Zur Bestimmung des Brennpunktes nimmt man den Deckel des Probers ab, spannt das Kältethermometer in ein Stativ ein und führt von

+ 18°, 70 proz. Alkohol 22°, 50 proz. Alkohol 26,5°, Benzol — 8° (710—713 mm), Terpentinöl zwischen 30 und 32°.

VII. 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 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 nach Bunte¹⁾ erfolgt in einer Gasbürette von 19 mm Weite, bei der das Gasgemenge über Wasser durch einen starken elektrischen Funken entzündet wird (Fig. 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.

Der Explosionsbereich der Benzindämpfe ist nach Tab. 26 recht klein; da jedoch bereits geringe Mengen Benzindampf (im Gegensatz zu Leuchtgas und Wassergas) genügen, um mit Luft ein explosives Gasgemisch zu bilden, so ist die Explosionsgefahr für Benzin trotzdem beträchtlich.



Fig. 71. Explosionsbürette nach Bunte.

¹⁾ J. Gasbel. 44, 835 (1901).

Tabelle 26.

Nr.	Art des Gases	Prozentgehalt der Mischung an brennbarem Gas		
		keine Explosion	Explosionsbereich	keine Explosion
1	Wassergas	12,3	12,5—66,6	66,9
2	Leuchtgas	7,8	8,0—19,0	19,2
3	Benzoldampf	2,6	2,7— 6,3	6,7
4	Pentan	2,3	2,5— 4,8	5,0
5	Benzindampf	2,3	2,5— 4,8	5,0

Gasförmiger Spiritus bildet mit Luft explosive Gemenge, wenn mindestens 5,2 Vol.-Proz. Alkoholdampf in dem Gemenge vorhanden sind ¹⁾.

b) Prüfung der Explosivität gegebener Benzin-Luftmischungen:

In einem Gasometer wird über Wasser in einer bestimmten Luftmenge eine kleine Menge leicht siedendes Benzin, dessen Gasvolumen man berechnen kann, verdampft. Die Luft-Dampfmischung wird dann in eine Hempelsche Explosionskugelpipette, die vorher mit Quecksilber gefüllt war, gesaugt; in dieser wird durch Überschlagenlassen von elektrischen Funken zwischen den am Hals der Pipette eingeschmolzenen Platindrähten, die mit einem Induktionsapparat und einer Akkumulatorenbatterie in Verbindung stehen, die Explosivität des Benzin-Luftgemisches geprüft.

Über die Beziehungen des Explosionsbereichs zur Entzündungsgeschwindigkeit und zum Dampfdruck gibt folgende Tab. 27 Aufschluß ²⁾:

Tabelle 27.

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

¹⁾ Jahrbuch des Vereins der Spiritusfabrikanten 1907.

²⁾ Hofsäß, J. Gasbel. 58, 73 (1915).

Die Entzündungsgeschwindigkeit eines Gas-Luftgemisches ist nach Ubbelohde und Hofsäß¹⁾ die relative Fortpflanzungsgeschwindigkeit des sichtbaren Innenkegels der Bunsenflamme entgegen der Bewegungsrichtung des aufsteigenden Frischgases; der Innenkegel ist nämlich bei einer ruhig brennenden Bunsenflamme der Ort des dynamischen Gleichgewichts zwischen Ausströmungsgeschwindigkeit des Gas-Primärluftgemisches und seiner Entzündungsgeschwindigkeit. Diese ist demnach der Quotient aus der Ausströmungsgeschwindigkeit des Frischgases und der Fläche des Innenkegels der Bunsenflamme.

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 ausgenützt werden als die langsamer, gewissermaßen mit Expansion verpuffenden gasärmeren Mischungen.

VIII. Elektrische Erregbarkeit (Brandgefahr) und Leitfähigkeit²⁾.

a) Geschichtliches.

1. Brandgefahr beim Waschen mit Benzin.

M. M. Richter hat in einer kleinen Schrift „Die Benzinbrände in den chemischen Wäschereien“³⁾ gezeigt, daß beim Auf- und Niederschwenken von Wollstoffen in Benzin erstere positiv, letzteres negativ elektrisch geladen werden. Durch die Annäherung der Hand (z. B. des Arbeiters in den chemischen Wäschereien) an die im Benzin geschwenkten Wollstoffe kann eine Funkenentladung stattfinden, welche die Veranlassung zu den früher häufig vorgekommenen, in ihrer Ursache erst später erkannten Benzinbränden gegeben haben dürfte. Der genannte Autor hat zur Verhütung solcher Brände das sog. Antibenzinpyrin

¹⁾ J. Gasbel. 56, 1225 (1913).

²⁾ Holde, Ber. 47, 3239 (1914). Z. f. Elektrochemie 22, 1 u. 195 (1916).

³⁾ 1893, Verlag von R. Oppenheim, Berlin.

oder Richterol vorgeschlagen, welches aus ölsaurer Magnesia besteht und bereits bei $\frac{1}{20}\%$ Zusatz zum Benzin das Entstehen gefährlicher elektrischer Erregungen zwischen Benzin und Wolle verhindert. Eine wissenschaftlich befriedigende Erklärung für die Wirkung des Zusatzes hat Richter nicht gegeben. Er hat aber festgestellt, daß im Winter, also bei trockner, kalter und staubfreier Luft zweifellos häufiger Brände infolge von elektrischer Erregung stattfinden als in wärmerer Jahreszeit. Da die Leitfähigkeit der flüssigen Isolatoren in der Kälte geringer ist, und Richter durch Zusatz leitendmachender Seifen die elektrische Erregbarkeit verringert, war anzunehmen, daß, wie weiterhin gezeigt werden wird, Beziehungen zwischen Erregbarkeit und Leitfähigkeit bestehen.

Der Zusatz von Richterol, d. h. ölsaurer Magnesia, hat freilich den Übelstand, daß sich diese Seife mit der Zeit unlöslich ausscheidet; man hat zwar durch Zusatz von in Benzin löslich bleibenden Ammoniakseifen diesem Übelstand abzuhelfen verstanden, indessen zersetzen sich letztere wieder in Ammoniak und freie Fettsäuren, welche beim Waschen von säureempfindlichen Metalltressen, Theaterstoffen usw. diese angreifen. Es kommen daher vereinzelt immer noch dadurch Brände infolge elektrischer Erregung vor, daß aus dem eben erwähnten Grunde leitende Zusätze ganz unterlassen werden und der die Benzin-Wäsche besorgende Arbeiter unvorsichtig vorgeht, indem er z. B. — statt vorschriftsmäßig bei geschlossenem Gefäß zu arbeiten — die Stoffe bei offenem Gefäß im Benzin bewegt.

Durch entsprechende leitende Zusätze (z. B. von 2% starkem, $96\text{ vol.}\%$ igem Alkohol) würden sich aber auch diese Gefahren beseitigen lassen.

G. Just¹⁾ hat zuerst gezeigt, daß Benzin, welches an sich ein Isolator ist, durch den Richterolzusatz elektrisch leitend wird.

Der Vorgang der geringeren elektrischen Aufladung des richterolhaltigen Benzins beim Auf- und Niederschwenken von Wollstoffen in der Flüssigkeit erklärt sich dann so, daß die durch die Reibung zwischen Benzin und Wolle beim Schwenken der letzteren entstehenden negativen Ladungen von Benzin so schnell

¹⁾ Z. f. Elektrochem. 10, 202 (1904).

durch den Richterolzusatz abgeleitet werden, daß sie sich nicht in gefährlicher Höhe ansammeln können.

In den Wollstoffen kann aber immer nur diejenige Menge positiver Elektrizität entstehen, welche der in dem Benzin hervorgerufenen negativen Elektrizitätsmenge entspricht. Ist letztere nun infolge der schnellen Ableitung durch den Richterolzusatz gering, so ist auch diejenige der Wollstoffe entsprechend klein und gibt nicht bei Berührung mit leitenden Gegenständen, z. B. der Metallwand des Waschkessels oder der Hand des Arbeiters, Funken, welche das Benzin entzünden können.

2. Elektrische Erregbarkeit von Benzin beim Strömen durch Röhren.

Eine weitere schwere Brandgefahr ergibt sich, wie ebenfalls M. M. Richter später ¹⁾ gezeigt hat, beim Umfüllen feuergefährlicher Flüssigkeiten, wie Äther oder Benzin, wenn diese beim Strömen in engen Röhren unter ihrem eigenen Druck oder demjenigen der Förderpumpen durch Reibung an der Wand der Röhren elektrisch erregt werden.

Richter hat anlässlich eines auf elektrische Erregung von strömendem Äther zurückzuführenden Brandes dieser Flüssigkeit in der Fabrik von C. A. F. Kahlbaum-Adlershof zwecks Neufassung der Unfallverhütungsvorschriften der chemischen Berufsgenossenschaft für das Abfüllen von Äther aus den Rohrleitungen in Glasballons oder irdene Gefäße die Anwendung von irdenen oder Glastrichtern oder durch Ketten mit der Erde verbundenen Metalltrichtern vorgeschlagen. Er ging davon aus, daß die dem Äther durch das Strömen in den Zuleitungsrohren erteilten hohen elektrischen Ladungen (bis zu mehreren 1000 Volt) auf den Metalltrichter überfließen und, falls dieser nicht geerdet ist, bei Annäherung der Hand des Arbeiters nachweislich Funkenentladungen und Entzündung des Äthers herbeiführen können. Er zeigte auch, daß Äther, wenn in ihm Wollstoffe auf- und abgeschwenkt werden, je nach seinem Wassergehalt mehr oder weniger hoch elektrisch erregt wird, und zwar wie Benzin negativ, während die Wolle positiv geladen wird.

Der Vorschlag Richters ist angenommen worden und hat sich bewährt. Dadurch, daß die hohen elektrischen Ladungen

¹⁾ Z. f. chem. Ind. 30, 300 (1907).

des Äthers entweder durch die Einschaltung der isolierenden Glas- oder Tontrichter nicht zu der Hand des Arbeiters gelangen können, oder daß sie bei Anwendung von Metalltrichtern durch Erdung der letzteren unschädlich gemacht bzw. momentan abgeleitet werden, ist der Entzündungsgefahr durch Erdschluß vorgebeugt.

Das Überfließen der elektrischen Ladungen des Äthers auf den Metalltrichter ergibt sich ohne Zwang aus dessen im Vergleich zu Benzin beträchtlicher spezifischer Leitfähigkeit, die zu etwa 10^{-9} angenommen werden kann.

In die Unfallverhütungsvorschriften für Betriebe mit feuergefährlichen Flüssigkeiten war hiernach auf Vorschlag von Richter auch die Bestimmung aufgenommen worden, daß alle Rohrleitungen, Aufbewahrungsgefäße usw. leitend mit der Erde verbunden sein müssen, um das Überspringen von Entladungsfunken infolge von ungenügender Ableitung der elektrischen Erregungen zu verhüten.

Das größere Leitvermögen des technischen Äthers ($\kappa = 10^{-9}$) im Vergleich zu demjenigen des Benzins weist aber bei der gleichzeitigen starken Erregbarkeit des Äthers darauf hin, daß neben der Leitfähigkeit noch eine andere Eigenschaft bei der elektrischen Erregbarkeit durch Strömen in Röhren in Betracht kommt. Dies dürfte die Zähigkeit sein, denn Äther hat die absolute Zähigkeit $[\eta] = 0,002448$ bei 20° , Hexan $0,003258$, Heptan $0,004163$, und Benzol $0,006537$ (s. S. 17), und es ist begreiflich, daß der dünnflüssige Stoff (Äther) beim Strömen in Röhren unter gleichem Druck schneller fließt, also stärker an den Wandungen der Metallröhren gerieben wird als der dickerflüssige Stoff. Bei dickerflüssigen Kohlenwasserstoffölen, schon bei Petroleum, noch mehr bei dünneren Schmierölen (von zähflüssigen Ölen ganz abgesehen) sind daher unter normalen Druckverhältnissen elektrische Erregungen nicht bemerkt worden.

Die auf die Leitfähigkeit des Äthers gegründeten, von Richter vorgeschlagenen Unfallverhütungsmaßregeln wurden erneut von F. Dolezalek¹⁾ anlässlich des nicht aufgeklärten Brandes eines Benzintanks erörtert und für Benzin und Benzol als nicht ausreichend erachtet, weil diese Stoffe eine wesentlich niedrigere Leitfähigkeit (Benzin $\kappa = 10^{-14}$ bis 10^{-15} , Benzol 10^{-12}) als

¹⁾ Z. f. chem. Ind. **35**, 166 (1912).

Äther hätten und eine Ableitung der Ladungen durch bloße Erdung der Leitungen und Auffanggefäße deshalb, besonders bei dem stark isolierenden Benzin, nicht plausibel erschien.

Dolezalek zeigte die starken elektrischen Erregungen (bis zu 2000 Volt) an dem in Fig. 72 skizzierten Apparat, in dem er die zu prüfende Flüssigkeit durch Kohlensäuredruck aus dem Zylinder A durch das enge Ausflußrohr in das isoliert auf Bernstein stehende Gefäß B strömen ließ und die elektrische Spannung an der Wand von B durch ein an diese angeschlossenes Elektrometer D maß. In der Figur ist die von Holde benutzte Anordnung der Spannungsmessung, bei der ein mit dem Knopf des Elektrometers

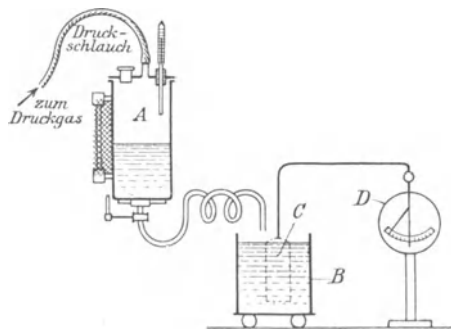


Fig. 72. Durchströmungsapparat Dolezalek-Holde zur Aufladung von Benzin usw.

D verbundenes Drahtnetz in das Gefäß B eintaucht, skizziert. Diese Anordnung wurde deshalb gewählt, weil hierbei auch bei Erdung von B etwaige in Benzin zurückbleibende Ladungen zu messen wären.

Es ergab sich nun die überraschende Erscheinung, daß die hohen elektrischen Aufladungen (je nach Dauer des Strömens und Druck bis über 2000 Volt), welche das Elektroskop beim Strömen von gut isolierendem reinen Benzin oder Petroläther unter 2 Atm. Druck bei isoliertem Gefäß zeigte, trotz der guten Isolierfähigkeit des Benzins sofort verschwanden, wenn das Gefäß während des Ausströmens oder nach dem Ausströmen durch Berührung mit der Hand mit der Erde leitend verbunden wurde

Diese sich bei allen Kontrollversuchen wiederholende Erscheinung bestätigte für die vorliegenden kleinen Versuchsver-

hältnisse auch für gute flüssige Isolatoren wie Benzin die Zweckmäßigkeit der von Richter vorgeschlagenen Unfallverhütungsmaßregeln¹⁾, welche in der Erdung der Auffangegefäße und aller Leitungen bestand, wenn auch die Richtersche Begründung durch die vermeintlich hohe Leitfähigkeit des Benzins (10^{-12}) im allgemeinen wegen der tatsächlich wesentlich geringeren Leitfähigkeit des reinen Benzins nicht als zutreffend anzusprechen war. Das Benzin zeigte nämlich bei den beweisenden Versuchen seine ursprüngliche Isolierfähigkeit ($\approx 10^{-14}$ bis 10^{-15}) auch nach dem Ausströmen in gleicher Höhe.

b) Ursachen des Verschwindens der Ladungen des erregten Benzins im geerdeten Auffangegefäß.

Eine naheliegende Erklärung (1) würde besagen, daß die Durchwirbelung des elektrisch erregten Benzins im Auffangegefäß, insbesondere auch die starken Temperaturströmungen die momentane Ableitung aller Ladungen an die geerdeten Metallwände der Auffangegefäße begünstige.

Bei einer weiteren, mehr beschreibenden Charakter besitzenden Erklärung (2) wäre das auf hohe elektrische Spannungen gebrachte Benzin — mutatis mutandis — mit einem stark zusammengepreßten Gas zu vergleichen, das bei Entlastung des Druckstempels diesen sofort automatisch fortschleudert und sein normales Volumen bei Atmosphärendruck einnimmt. So würde auch Benzin im Auffangegefäß beim Aufhören der vorangehend im engen Rohr aufgetretenen Reibung sofort die hohen Ladungen an die Oberfläche bzw. an die Wände des Gefäßes (Tank) schleudern²⁾.

¹⁾ Z. f. chem. Ind. **36**, 133 (1913).

²⁾ Grundsätzlich können kleinere Ladungen als sogenannte elektrische Rückstandsbildungen, wie sie im Dielektrikum bei Leidener Flaschen und anderen Kondensatoren beobachtet wurden, auch beim Benzin vorkommen, wenn dieses als Dielektrikum im geladenen Kondensatorsystem benutzt wird. So fanden H. Hertz (Wiedemanns Ann. d. Phys. **20**, 279 [1883], und L. Arons (ebenda **35**, 291 [1888]) solche elektrischen Rückstände in schwach verunreinigtem Benzin (Hertz) und in mit Öl verunreinigtem Paraffin (Arons). Diese Rückstände wurden von den genannten Autoren auf Inhomogenität des Dielektrikums infolge der erwähnten kleinen Verunreinigungen zurückgeführt und bei reinen Substanzen nicht beobachtet (siehe auch Wüllner, ebenda **31** [1887]). Nach Ulfilas Meyer, Zur Theorie der dielektrischen Nachwirkung (Verhandl. der Deutschen Physik. Gesellsch. **19**, 139 [1917]) verschwinden dielektrische

Erklärung 3: Warburg¹⁾ weist darauf hin, daß das Verschwinden der Ladungen am Elektroskop beim Erden des Aufnahmefäßes nach dem Ausströmen des elektrisch erregten Benzins eine einfache Folge der durch das Erden erfolgenden Erhöhung der Kapazität des Systems sein könne. Das System B—C—D stelle beim Erden eine Leidener Flasche oder einen Kondensator dar, in welchem der Drahtnetzappendix C des Elektroskops die innere Belegung, die Gefäßwand B die äußere Belegung bilde und das Benzin als Dielektrikum an Stelle des Glases anzusprechen sei. Hierzu ist folgendes zu bemerken:

Nach der Formel $K = E/V$, in welcher K die Kapazität eines geladenen Systems, d. h. die Oberfläche ist, auf welcher sich eine gegebene Elektrizitätsmenge E verteilt, muß die Spannung V kleiner werden, wenn K größer wird, was tatsächlich beim Erden von B der Fall ist. Trotzdem ist im vorliegenden Fall das gänzliche Verschwinden der durch das Strömen des Benzins am Elektroskop hervorgerufenen Aufladungen, die je nach den Umständen 500—2000 Volt betragen, durch die bloße Erhöhung der Kapazität beim Erden von B nicht zu erklären.

Wird nämlich bei mit Benzin gefülltem, isoliert stehendem Gefäß das Elektroskop D durch häufiges Berühren mit einem geriebenen Bernsteinstück auf 500 oder 1000 Volt aufgeladen, also auf Potentiale, wie sie auch beim Strömen des Benzins entstehen, so tritt beim Erden von B zwar sofort, auch bei gut isolierendem Benzin, infolge Erhöhung der Kapazität des Systems ein geringes Fallen der Spannung, aber nicht eine völlige Entspannung bei D ein, wie diese bei elektrisch erregtem Benzin nach Erden von B eintrat. In beiden Fällen sind aber vor und nach dem Erden die Kapazität des Systems und die durch den Spannungsmesser angezeigte Elektrizitätsmenge als die gleichen anzusehen, wenn man nach Warburg das System B — C — D beim Strömungsversuch (Fall I) ebenso wie bei der Aufladung des Elektroskops von D aus durch geriebenen Bernstein (Fall II) als das einer Leidener Flasche oder eines Kondensators auffaßt. Würde eine solche Äquivalenz in den Fällen I u. II in vollem

Nachwirkungserscheinungen mit zunehmender Reinheit des Isolators, so daß bei flüssigen Stoffen, bei denen eine vollkommene Mischung der Grundsubstanzen eintritt, keine Nachwirkung stattfindet. Die Annahme Meyers erstreckt sich nach Obigem offenbar auf ganz reine Substanzen.

¹⁾ Z. f. Elektroch. 22, 4 (1916).

Umfang bestehen, so dürften beim Erden von B in beiden Fällen nicht so große Unterschiede im Abfall der Spannung gegenüber den gleichen Anfangsspannungen auftreten, wie sie beobachtet wurden. Daher konnte das jedesmalige gänzliche Aufhören der Spannung von D beim Strömungsversuch nach Erdung von B entsprechend den beiden Annahmen 1 und 2 nur so erklärt werden, daß das Benzin beim Einströmen in B sofort seine gesamte Ladung an B abgab und D nur die nach C von B influenzierte Spannung anzeigte. Die auf Erhöhung der Kapazität gegründete Erklärung 3 einer momentanen

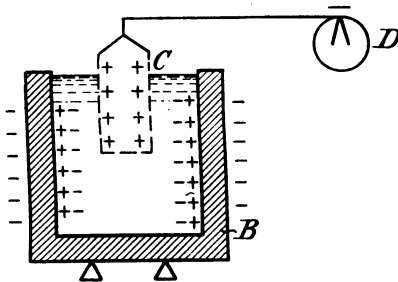


Fig. 73. Entladungsschema für elektrisiertes Benzin.

Erklärung 3 einer momentanen Entladung von D beim Erden von B mußte deshalb einstweilen verlassen werden.

Es soll jedoch noch an der Hand des Schemas Fig. 73 eine weitere, auf Veränderung der Kapazität des Systems beim Erden beruhende Erklärung besprochen werden.

Das beispielsweise auf 1000 Volt durch Strömen aufgeladene, in Gefäß B (Fig. 73)

eingeströmte Benzin rufe an der Innenwand von B ein positives Gegenpotential von 1000 Volt hervor, das von dem benachbarten negativen gleich hohen Potential des isolierenden Benzins gebunden werde. Durch Leitfähigkeit könne das Benzin als isolierende Flüssigkeit überhaupt keine erhebliche Ladung an das Gefäß abgeben. An der Außenseite von B entstehe das negative Potential 1000 Volt und von diesem als Influenz in C ein positives, in D ein negatives Potential. Wird nun B außen geerdet und so das negative Potential abgeleitet, so muß auch die influenzierte positive Elektrizität in C sich mit der negativen Elektrizität in D vereinigen und das Elektroskop nunmehr spannungslos werden, obwohl das Benzin geladen bleiben und das positive Gegenpotential auf der Innenwand von B festhalten könnte.

Nach dieser Erklärung müßte eine nach Erden von B im Benzin verbliebene Ladung durch vorsichtiges Ausfüllen des ebengeströmten erregt gewesenen Benzins aus dem wieder isolierten Gefäß durch erneuten Ausschlag bei D festzustellen sein. Versuche hierüber sind vorbehalten.

Erklärung 4 (Ergänzung von Erklärung 1).

Nach E. Warburg läßt sich die Zeit des Verschwindens körperlicher Ladungen in homogen leitenden Flüssigkeiten in nachstehender Weise ableiten:

Eine zur Erde abgeleitete Metallkugel sei mit der Flüssigkeit gefüllt. Diese werde gleichförmig oder wenigstens in konzentrischen Schichten gleichförmig elektrisch geladen. Die Ladung sei q_0 zur Zeit 0 und q zur Zeit t .

Dann ist:

$$I. \quad q = q_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}}$$

unabhängig von der Größe der Kugel:

$$II. \quad \tau = \frac{D}{4 \pi \kappa \cdot 10^{-9} \cdot c^2}$$

ein spezieller Fall eines bekannten allgemeinen Satzes.

In Formel II ist:

D die Dielektrizitätskonstante der Flüssigkeit (für Benzin = 1,9),

κ das spezifische Leitvermögen in reziproken Ohm und

c die Lichtgeschwindigkeit = $3 \cdot 10^{10}$ cm.

Hiernach berechnet sich aus I:

$\tau_{1/2} = 0,694 \tau$ als Zeit, nach deren Ablauf die Ladung der Flüssigkeit auf $1/2$ des Anfangswertes reduziert ist,

$\tau_{1/100} = 4,61 \tau$ als Zeit, nach deren Ablauf die Ladung auf $1/100$ des Anfangswertes reduziert ist,

wie folgt:

	κ	τ	$\tau_{1/2}$	$\tau_{1/100}$
1. für schlecht leitendes Benzin	$1,4 \cdot 10^{-15}$	121	83	556 sec
2. für durchgeströmtes, besser leitendes Benzin	$3,3 \cdot 10^{-13}$	0,510	0,354	2,35 sec

Nach vorstehenden theoretischen Ableitungen hat Holde zunächst die Entladezeiten in noch weiteren Grenzen, wie sie für die vorliegende Frage praktisch in Betracht kommen können, nämlich für die Leitfähigkeiten $\kappa = 1 \cdot 10^{-13}$, $1 \cdot 10^{-14}$, $1 \cdot 10^{-15}$ und $1 \cdot 10^{-16}$ sowie für $q = 1/10 q_0$ bzw. für $\tau_{1/10} = 2,303 \tau$ durchgeführt. Es ergibt sich alsdann:

	τ	$\tau_{1/2}$	$\tau_{1/10}$	$\tau_{1/100}$
für $\kappa = 1 \cdot 10^{-16}$	1680	1117	3880	7800 sec
„ $\kappa = 1 \cdot 10^{-15}$	168	111,7	388	780 „
„ $\kappa = 1 \cdot 10^{-14}$	16,8	11,17	38,8	78 „
„ $\kappa = 1 \cdot 10^{-13}$	1,68	1,117	3,88	7,8 „

Somit würde ein normal gut isolierendes Benzin ($\kappa = 1,4 \cdot 10^{-15}$) die Hälfte seiner Ladung in etwa $1\frac{1}{2}$ Minuten und $\frac{99}{100}$ seiner Ladung erst in etwa $9\frac{1}{4}$ Minuten infolge seiner Eigenleitfähigkeit an die geerdete Metallwand des Auffangegefäßes abgeben, wenn es in dieses aus dem engen Rohr elektrisch erregt einströmt und bei Abgabe seiner Ladungen annähernd die dem obigen Satz zugrunde liegenden Verhältnisse als maßgebend angenommen werden. Ist die Leitfähigkeit des Benzins etwa 14mal kleiner, d. h. $\kappa = 10^{-16}$ — ein Fall, der allerdings praktisch höchstens bei ungewöhnlich starker Winterkälte, sehr trockener Luft und sehr trockenem, reinen Benzin eintreten könnte, — so würden sich die Entladezeiten nach obigem Schema auf etwa 19 bzw. 130 Minuten berechnen, während sich die entsprechenden Zeiten bei besser leitendem Benzin ($\kappa = 1 \cdot 10^{-14}$) zu 11,7 bzw. 78 s, bei besonders gut leitendem z. B. mehrfach durchgeströmten und hierdurch mit kleinen Verunreinigungen beladenem Benzin (z. B. $\kappa = 1 - 3,3 \cdot 10^{-13}$) zu 0,5 bis 1 bzw. 2 bis 8 s berechnen würden.

Da nun gewöhnliche Benzine bzw. Petroläther in der Regel Leitfähigkeiten von weit unter 10^{-13} besitzen, würden sich aus der Eigenleitfähigkeit der genannten Flüssigkeiten — entsprechend der früheren Auffassung von Dolezalek — ohne weitere Gegenstände recht bedenkliche Entladezeiten ableiten.

Dies würde bei den von letzterem erwogenen Möglichkeiten der Funkenentladung gefährlich werden können, wenn nicht nach dem Ergebnis der oben beschriebenen Strömungsversuche tatsächlich die geringe Eigenleitfähigkeit der Flüssigkeiten im Auffangegefäß bei der Erdung des letzteren als Gefahrenquelle in der Regel wegfallen würde.

Die obigen Berechnungen der Entladezeiten würden aber, besonders wenn man noch die auf Grund der Eigenleitfähigkeit ermittelten geringeren Entladezeiten für den praktischen Gefahrenfall, nämlich $q = \frac{1}{10} q_0$ berücksichtigt, immerhin eine sinnfälligere

Vorstellung darüber erwecken, weshalb z. B. nach Erklärung 1 (Durchwirbelungsvorgang), welche für die momentan im Auffangegefäß erfolgte Entladung ausgeströmten erregten Benzins gegeben wurde, die Entladezeiten tatsächlich trotz niedriger Leitfähigkeiten von Benzin und Petroläther ($\kappa = 1 \cdot 10^{-14}$ bis $1 \cdot 10^{-15}$) doch nur momentane sein können. Nimmt man z. B. 3000 Volt als durchschnittliche Höhe der elektrischen gefährlichen Aufladung des Benzins (q_0) beim Strömen in Leitungen an und setzt man mit Dolezalek eine Spannung von etwa 300 Volt als Grenze, bei welcher aus einem metallenen Benzinbehälter noch Funkenentladungen durch zufällige Annäherung eines Leiters an die Metallwandungen erfolgen können, so könnte man für den vorliegenden Fall die Entladung auf $q = \frac{1}{10}$ der Anfangsspannung (q_0) des Benzins — also auf 300 Volt — als die in Rechnung zu stellende Gefahrgrenze ansehen. Die Entladezeiten würden sich nun nach obigem Schema für diesen Spannungsabfall bei „ruhender Flüssigkeit“ nach der bloßen Eigenleitfähigkeit für das besser, aber noch normal leitende Benzin ($\kappa = 10^{-14}$) zu etwa 39 s, für das weniger, aber etwa eben noch normal leitfähige Benzin ($\kappa = 10^{-15}$) zu etwa $388 \text{ s} = 6\frac{1}{2} \text{ Min.}$ berechnen.

Da nun aber starke Aufladungen des Benzins naturgemäß nur beim Strömen unter starkem Druck in den Zuleitungsröhren vorkommen und deshalb gleichzeitig im Auffangegefäß sehr starke Durchwirbelung des flüssigen Isolators sowie Temperaturströmungen stattfinden, so ist es einleuchtend, daß die nach der Eigenleitfähigkeit $\kappa = 10^{-14}$ bis 10^{-15} berechneten Entladezeiten (39 bis 388 s) der unbewegten Flüssigkeit innerhalb dieser Leitfähigkeit durch die Wirbelungen der Flüssigkeiten im Auffangegefäß tatsächlich auf Momente reduziert werden können, wie es den vielfach wiederholten Beobachtungen zu entsprechen scheint.

Ist diese Schlußfolgerung aber zutreffend, so wird man auch, wenn alle Röhren und Auffangegefäße, Trichter usw. genügend geerdet sind, im Großbetrieb mit geringeren Gefahren infolge elektrischer Erregung rechnen müssen. Tatsächlich ist diese Erdung auch in der chemischen Großindustrie im Hinblick auf die Richterschen Feststellungen bei Ätherbränden jetzt allgemein bei den Anlagen für den Transport von feuergefährlichen, besser als Benzin leitenden Flüssigkeiten, z. B. Äther, Benzol usw., aber auch bei Benzintransporten in Fabriken und außerhalb derselben vorgesehen.

Die Möglichkeiten, daß im Großbetriebe die Verhältnisse unter Umständen etwas anders liegen als bei den obigen im kleinen Maßstabe ausgeführten Versuchen, sind ebenfalls bereits¹⁾ angedeutet worden, aber es ist nicht gerade wahrscheinlich, daß das schließliche Ergebnis bei anderen Strömungsbedingungen, z. B. sehr großen Massen, sehr niedrigen Temperaturen usw. noch wesentlich ungünstiger hinsichtlich des Gefahrenmomentes sein könnte. Es ist auch an den maßgebenden Stellen noch nicht ein Fall bekannt geworden, in dem tatsächlich bei genügend geerdeten Behältern usw. nachweislich ein Benzinbrand infolge elektrischer Erregung beim Befördern der Flüssigkeit in Röhren vorgekommen wäre.

Diese Erfahrung wird auch durch folgenden Umstand gestützt:

Die Einlässe der Flüssigkeiten sind in den großen Tanks in der Regel derartig gegen die Wand gekrümmt angebracht, daß das einströmende Benzin schon wegen dieser Anordnung der Einströmung sofort etwaige elektrische Ladungen zunächst an die geerdete Gefäßwand abzugeben zwangsläufig genötigt ist. Die Anordnung ist wohl schon älteren Datums und in der Praxis nicht im Hinblick auf den eben erwähnten, erst neuerdings erörterten elektrischen Effekt, sondern deshalb getroffen, damit etwa in ihrer Zusammensetzung ungleichmäßige Destillate zu homogenen Flüssigkeiten gemischt werden. Durch diese Einrichtung ist auch im Hinblick auf die angedeuteten, besonders in der Nähe des in den Tank eintretenden Strahles liegenden Gefahrenmöglichkeiten der Verwirklichung der letzteren vorgebeugt²⁾. Wäre diese Anordnung nicht gegeben, so wäre es denkbar, daß bei sehr starker Kälte, sehr reinem und trockenem Benzin die nach Warburg berechneten Entladezeiten so beträchtlich sind, daß bei den in den sehr großen Tanks des Großbetriebes in Frage kommenden Massen selbst die Durchwirbelung der Flüssigkeit in der Nähe des eintretenden Strahles theoretisch keine ausreichende Gewähr für die momentane Abführung aller hohen Ladungen

¹⁾ Ber. 47, 3239 (1914).

²⁾ In einem Aufsatz über die Stickstoffgewinnung von H. Braun (Technische Rundschau des Berliner Tageblattes vom 24. Dezember 1915) ist bemerkt, daß Stickstoff zum Ausdrücken feuergefährlicher Flüssigkeiten aus Benzintanks usw. in Färbereien und chemischen Fabriken benutzt wird. Diese Maßregel dürfte, insoweit Entzündungen infolge elektrischer Erregungen in Frage kommen, nach den angeordneten Unfallverhütungsvorschriften nicht nötig erscheinen.

an die geerdete Gefäßwand bieten würde. Auch diese Gefahrenmöglichkeit würde bei geerdeten Auffangegefäßen dann nicht in Betracht kommen, wenn die obige, mehr beschreibende Erklärung 2 der momentanen Entladung strömenden erregten Benzins im geerdeten Auffangegefäß richtig wäre, nach welcher das im Auffangegefäß nicht mehr wie im engen Ausflußrohr unter Druck an den Wandungen geriebene, also nicht erneut aufgeladene Benzin die mitgeführten Ladungen so schnell an die Oberfläche schleudern muß, wie ein gespanntes Gas in dem Moment der Entlastung von selbst sein ursprüngliches Volumen einnimmt, das es unter Atmosphärendruck erfüllt.

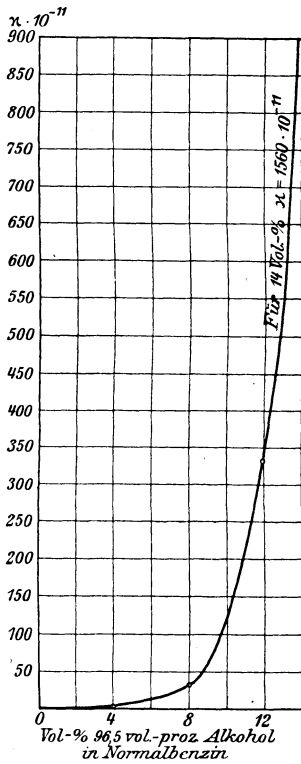


Fig. 74. Beeinflussung der Leitfähigkeit von Benzin durch Zusätze von Alkohol.

c) Unschädlichmachung der Erregungsgefahr durch Zusätze von Alkohol oder Essigsäure.

Selbst für den kaum denkbaren Fall, daß die eine oder andere der gegebenen Erklärungen für die zwangsläufige Entladung des erregten Benzins im Auffangegefäß nicht zutreffend wäre, würde sich unter Heranziehung der oben erläuterten theoretischen Berechnung der Entladezeiten die etwaige Ge-

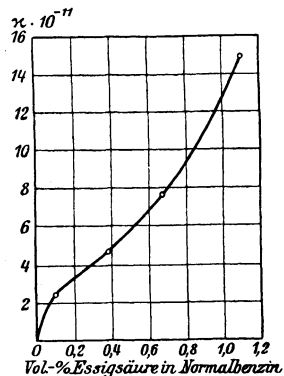


Fig. 75. Beeinflussung der Leitfähigkeit von Benzin durch Zusätze von Essigsäure.

fahr eines längeren Verweilens der hohen Ladungen des erregten Benzins, wie sie Dolezalek bei strömendem Benzin, z. B. in der Nähe des einfließenden Strahles annahm, durch ganz minimale für die Verwendung des Benzins völlig unschädliche Zusätze leitender Stoffe (z. B. Alkohol oder Essigsäure), erforderlichenfalls unschädlich machen lassen.

Hierzu sei an der Hand der Fig. 74 und 75 (S. 181) folgendes bemerkt: Die Leitfähigkeit von gut isolierendem Benzin ($\kappa = 1,4 \cdot 10^{-15}$) kann man bereits durch Zusätze von 4 Vol.-% 96 vol.-%igem Alkohol oder von 0,1 % Essigsäure auf den reichlich 10 000fachen Betrag, d. h. auf denjenigen der Größenordnung 10^{-11} bringen. Man würde also durch wesentlich geringere Zusätze dieser Substanzen, welche in solchen Mengen natürlich keinerlei Schädlichkeit für das Benzin mit sich führen, leicht die Leitfähigkeit des Benzins auf Beträge der Größenordnung 10^{-13} bringen können, bei denen nach der angegebenen Berechnung für die Entladung auf ungefährliche Spannungen, z. B. $\frac{1}{10}$ der ursprünglichen, verschwindend kleine Zeiten in Betracht kommen.

IX. Spezifische Wärme.

Die Kenntnis der spez. Wärme von Benzin kann technologisch bei Berechnung der Heizeinrichtungen für die Destillation in Betracht kommen. Die Ausführung der Bestimmung s. S. 63.

Amerik. Benzin hat nach Graefe ¹⁾ die spez. Wärme 0,487. Spezifische Wärmen bei tiefen Temperaturen hat Battelli ²⁾ von einem Petroläther Kp. 35—40° bestimmt.

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

X. Verbrennungswärme.

Seit der Benutzung des Benzins zum Betriebe von Explosionsmotoren, besonders in der Automobilindustrie (siehe auch S. 162) ist die Bestimmung der Verbrennungswärme und des Heizwerts von Bedeutung, da ein Öl um so brauchbarer für diesen Zweck ist,

¹⁾ Petrol. 2, 523 (1906/07).

²⁾ Lincei Rend. (3) 16 [1], 243 (1907), s. a. Phys. Z. 9, 671.

je höher sein kalorimetrischer Effekt ist. Die Bestimmung geschieht in einer kalorimetrischen Bombe unter Anwendung einer Gelatinekapsel. Nähere Beschreibung S. 72 ff.

Die Verbrennungswärmen von Benzin und Leuchtöl finden sich in folgender Tabelle, in der zum Vergleich auch diejenigen einiger anderer Brennstoffe angegeben sind (vgl. auch Tab. 9, S. 82).

Tabelle 28.

Heizstoff	Verbrennungswärme (oberer Heizwert)
Benzin	11 160—11 225 cal
Petroleum	11 000—11 100
Benzol	10 038
Motorenspiritus	5 940
Anthrazit	8 000
Steinkohle	7 000—7 500
Braunkohle, lufttrocken	4 500—5 000
Braunkohlenteeröl	10 407

XI. Prüfung auf aromatische Kohlenwasserstoffe.

a) Qualitativ 1. nach Holde: Die Probe beruht auf dem Lösungsvermögen des Benzols für Asphalt und gestattet, bis zu 5—10% Benzol im Petroleumbenzin nachzuweisen. Eine kleine Messerspitze fein zerstoßenen, von anorganischen Stoffen freien Asphalts, welcher aus Erdöl durch Benzin abgeschieden und durch längeres Auswaschen mit Petroleumbenzin vom spez. Gew. 0,70—0,71 von seinen leicht löslichen Teilen befreit ist, wird auf einem kleinen Filter mit dem auf Benzolkohlenwasserstoffe zu prüfenden Benzin übergossen. Ist das ablaufende, in einem Reagenzglas aufgefangene Benzin farblos, so kann es als frei von erheblichen Benzolzusätzen usw. angesehen werden; läuft es gelb oder braun gefärbt durch, so ist die Anwesenheit von Benzol oder Toluol anzunehmen.

2. nach Dieterich¹⁾: Man benutzt als Reagens ein mit dem Harz Drachenblut getränktes Papier²⁾. Dieses färbt Benzol und seine Homologen rot, während reines Benzin ungefärbt bleibt. Zu beachten ist, daß Drakorubinharz auch in Spiritus, Methylalkohol, Äther, Aceton usw. mit roter Farbe löslich ist.

3. Das in jedem Handelsbenzol vorkommende Thiophen benutzt Bruchhausen³⁾, um mit Hilfe der Indopheninreaktion (s. S. 469) Benzol im Benzin nachzuweisen.

¹⁾ Motorfahrer 1915, Nr. 18.

²⁾ Lieferant: Chem. Fabrik Helfenberg A.-G. in Helfenberg i. Sa.

³⁾ Pharm. Ztg. 58, 511 (1913).

b) **Quantitativ:** 1. Ein Verfahren von Krämer und Böttcher¹⁾ beruht auf Absorption aromatischer Kohlenwasserstoffe und Äthylene²⁾ durch Schwefelsäure (Mischung von 80 Vol. konz. und 20 Vol. rauch. Säure). Die Probe trifft die aromatischen Kohlenwasserstoffe nicht immer quantitativ, hat sich aber als Vergleichsprobe für manche Fälle bewährt und wird wie folgt ausgeführt:

In einem etwa 75 cm³ fassenden starkwandigen Kölbchen, dessen etwa 50 cm langer Hals in $\frac{1}{10}$ cm³ geteilt ist, werden je 25 cm³ Benzin (oder Petroleum) und Säure $\frac{1}{4}$ h lang kräftig durchgeschüttelt. Nach Verlauf von 30 min. füllt man mit konz. Schwefelsäure (nicht mit dem vorher benutzten Gemisch) so weit auf, daß die obere Ölschicht in die Röhre gedrängt wird, und liest dann nach 1 h so oft ab, bis keine Zunahme der indifferenten Kohlenwasserstoffe mehr stattfindet.

Aus der Differenz zwischen dem ursprünglichen und späteren Volumen erhält man durch einfache Rechnung die Volumenprozentzahlen der absorbierten Kohlenwasserstoffe. Bei einem Gehalt von über 13% an schweren Kohlenwasserstoffen wird das Verfahren ungenau.

2. Aus der durch rauchende Salpetersäure wie bei der Prüfung von Terpentingöl nach Marcusson (s. S. 449) erhaltenen salpetersauren Lösung werden die aromatischen Nitrokörper nach dem Verdünnen mit Wasser durch Ausäthern gewonnen.

3. Über die Verfahren von Edeleanu und Engler zur Trennung von aliphatischen und anderen Kohlenwasserstoffen s. S. 155—157.

4. Formanek, Knop und Korber³⁾ weisen aromatische Kohlenwasserstoffe in Benzin durch Indanthrendunkelblau BT in Pulver und Indanthrenviolett RT in Pulver nach. Beide Farbstoffe lösen sich im Gegensatz zu Drakorubin wenig in Alkohol, Äther und Aceton, leicht in aromatischen Kohlenwasserstoffen und sind in Benzin praktisch unlöslich.

XII. Nachweis von Terpentingöl und Kienöl.

Der vielfach im Handel vorkommende Terpentingölersatz, z. B. das Sangajol, besteht im wesentlichen aus höher siedenden Benzinfraktionen, bei welchen die charakteristischen Eigenschaften des echten Terpentingöls zwar fehlen, indessen der Terpentingölgeruch durch kleine Mengen Terpeneol usw. oft nachgeahmt wird.

¹⁾ Gewerbefleiß 1887.

²⁾ Letztere sind im Petroleumbenzin nur in untergeordneten Mengen vorhanden.

³⁾ loc. cit.

Ein von ungenügender Raffination herrührender starker Geruch wird gelegentlich durch geringe Zusätze von Terpentinöl oder Kienöl bei gleichzeitiger Einwirkung von Alkali verdeckt; die Zusätze werden wie folgt erkannt (s. a. S. 448/52):

a) Qualitativ: Reines Petroleumbenzin (auch Benzol und dessen Homologe) färbt sich, sofern es nicht gekrackte ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthält, mit Bromdampf rotgelb, während Terpentinöl oder Kienöl das Brom ohne Färbung absorbieren.

Jodkalium und Stärkelösung färben sich beim Schütteln mit Terpentin- oder Kienöl durch den aktiven Sauerstoff schnell stark blau; reines Benzin hat im allgemeinen diese Fähigkeit nicht, doch kommen Ausnahmen vor.

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 Zusatz von Terpenölen bald verschwindet.

b) Quantitativ wird Terpentinöl nach den S. 447 ff. angegebenen Konstanten (Bromzahl 2,15–2,3, spez. Gew. 0,865/75 usw.) ermittelt.

XIII. Raffinationsgrad.

Rohbenzin kann schwach gelblich gefärbt sein, gut rektifiziertes und raffiniertes Benzin ($K_p < 150^0$) muß in 10 cm dicker Schicht völlig farblos sein und darf weder konz. Schwefelsäure färben, noch an Wasser irgendwelche sauren Bestandteile oder sonstige Verunreinigungen abgeben. Die raffinierten Lackbenzine des Handels sind in der Regel in 10 cm dicker Schicht farblos, vereinzelt auch schwach gelblich gefärbt.

XIV. Löslichkeit in Alkohol.

Die Löslichkeit der Erdölkohlenwasserstoffe in Alkohol nimmt mit fallendem Siedepunkt zu.

Die Benzinfraktionen sind dementsprechend in absolutem und 96 proz. Alkohol völlig löslich; mit verdünnterem Alkohol, z. B. 94 proz., mischt sich Benzin nicht mehr. (Unterscheidung von Lackbenzin und Leuchtpetroleum durch Alkohollöslichkeit s. S. 188).

XV. Normalbenzin.

Bei der Fällung von Asphalten in dunklen Mineralölen durch Benzin gibt dieses je nach seinen Siedegrenzen und seiner Her-

kunft ganz verschiedene Resultate (s. S. 146). Es werden um so mehr Asphaltene gefällt, je niedriger das verwendete Benzin siedet, und je weniger ungesättigte Verbindungen es enthält. Um hierauf zurückzuführende Unterschiede bei der Prüfung der Öle auf Asphaltgehalt an verschiedenen Untersuchungsstellen zu vermeiden, wird seit längerer Zeit zu Analyse-zwecken einheitlich hergestelltes, vom Königl. Materialprüfungsamt beglaubigtes Normalbenzin (Lieferant: C. A. F. Kahlbaum, Berlin) benutzt, an welches folgende Anforderungen gestellt werden ¹⁾:

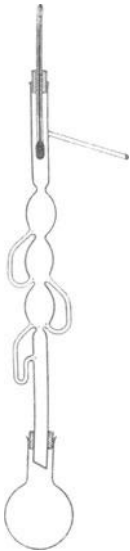


Fig. 76. Siede-aufsatz nach Bel-Henninger.

Spez. Gew. (+ 15° C) 0,695—0,705; Siedegrenzen 65—95° (bestimmt durch Destillation von 100 cm³ Benzin im Englerkolben mit dreikugeligem 40 cm hohen Aufsatz nach Le Bel-Henninger, Fig. 76).

Das Benzin soll ferner frei von Verunreinigungen und fremden Zusätzen sein und darf von Bestandteilen, welche in einem Gemisch von 80 Tl. konz. und 20 Tl. rauchender Schwefelsäure löslich sind, im Maximum 2% enthalten. Die Gleichmäßigkeit der Benzinlieferungen wird außerdem noch durch vergleichende Ermittlung des Asphaltausfällungsvermögens des Normalbensins an einem asphaltreichen Wietzer Erdöl geprüft.

XVI. Lieferungsbedingungen.

Die Bedingungen, welche an Benzine gestellt werden, sind naturgemäß je nach dem besonderen technischen Verwendungszweck sehr verschieden.

In Tab. 29 ist ein Beispiel für solche Bedingungen angeführt.

¹⁾ Grundsätze für die Prüfung der Mineralschmieröle, aufgestellt im Jahre 1905 vom Deutschen Verband für die Materialprüfungen der Technik, ergänzter Neudruck 1909, Nr. 41. S. 10.

Tabelle 29.

 Bedingungen der Verkehrsgruppen für die Lieferung von
 Automobilbenzin¹⁾

Art des Benzins	Äußere Erscheinungen (in 10 cm dick. Schicht)	Spezifisches Gewicht bei 15°	Fremde Öle, Harz, Wasser, freie Mineralsäure	Färbung der Säureschicht b. Schütteln mit		Destillationsprobe (ununterbrochene Destillierweise) Destillate in Raumprozenten	Sonstiges Verhalten
				konzentrierter Schwefelsäure	Spez. Schwefelsäure Gw. 1,62		
Leichtbenzin	Wasserhell, klar, nicht fluoreszierend, nach raffiniertem Benzin riechend	0,690 bis 0,710	müssen fehlen	farblos		Die Probe muß zu mindestens 80% bis 100° sieden, über 130° siedende Anteile dürfen nicht zugegen sein	Mit dem Benzin befeuchtetes Filterpapier darf nach dem vollständigen Verdunsten weder Flecken noch dauerhaften Beigeruch behalten
Schwerbenzin	desgl.	0,720 bis 0,750	desgl.	farblos bis schwach gelb		Soll mindestens 50% bis 100° siedende, darf keinesfalls über 140° siedende Bestandteile enthalten	desgl.

XVII. Unterscheidung von sog. Lackbenzin (Terpentinersatz) und Leuchtpetroleum.

Die als Terpentinölersatz für Firnisse, Malerfarben usw. benutzten und gut bewährten hochsiedenden Lackbenzine entflammen wie Leuchtpetroleum erst oberhalb 21°, ihre spezifischen Gewichte reichen von 0,760 bis 0,800, gelegentlich bis 0,810, ihre Siedegrenzen gehen nach unten bis zu etwa 90° und nach oben bis zu etwa 240°, so daß ihre Eigenschaften oft beträchtlich in diejenigen der Leuchtöle übergreifen. Beide Gruppen von Ölen werden zolltechnisch und eisenbahntariflich verschieden behandelt; deshalb ist eine möglichst einfache von Zoll- und Eisenbahnbeamten ausführbare analytische Unterscheidung beider Gruppen von Wichtigkeit. Die Unterscheidung läßt sich nach Holde wie folgt ausführen:

a) Siedeprobe. Die Probe greift auf Beobachtungen von E. Graefe zurück. Bei der Destillation von Kohlenwasserstoffgemischen hat die siedende Flüssigkeit stets eine höhere Temperatur als der Dampf, und zwar ist diese Differenz um so größer,

¹⁾ Anfang 1913 gültig.

in je weiterem Temperaturbereich die Flüssigkeit siedet¹⁾. So ergab z. B. bei der Destillation nach Engler ein galizisches Erdöl von den Siedegrenzen 100° bis über 300° im Laufe des Siedens ein Temperaturunterschied zwischen siedender Flüssigkeit und Dampf von 35° bis über 59°, ein Sicherheitspetroleum von den wesentlich engeren Siedegrenzen 184—252° nur eine Differenz von 6—8°²⁾. Lackbenzine und Sicherheitspetroleum lassen sich nun in der Regel durch derartige Temperaturdifferenzen von gewöhnlichem Leuchtpetroleum unterscheiden, da bei letzterem im Gegensatz zu ersteren Ölen ähnlich hohe Temperaturunterschiede gefunden werden wie bei den Erdölen.

Je 50 oder 100 cm³ Öl werden im Englerkolben zum Sieden erhitzt, während sich gleichzeitig im Öl und im Dampf neben dem Abzugsrohr je ein Thermometer zur Messung der Temperatur befindet. Es genügt für die Unterscheidung von Lackbenzin und Sicherheitspetroleum einerseits und gewöhnlichem Leuchtpetroleum andererseits, die Temperaturdifferenz nur im Beginn des Siedens ohne irgendwelche Korrekturen für den herausragenden Faden des Thermometers zu bestimmen; der Kolben wird hierzu etwa zur knappen Hälfte mit Öl gefüllt, so daß die Kugel des in der Flüssigkeit befindlichen Thermometers nur reichlich mit Öl bedeckt ist, und durch Abdestillieren von einigen weiteren nicht näher zu messenden cm³ Öl wird der erste Wert kontrolliert.

Die festgestellten Temperaturdifferenzen betragen beim Siedebeginn für Lackbenzin 5—18°, für Sicherheitsöl 5—14°, für Leuchtpetrole 30—45°.

b) Alkohollöslichkeitsprobe³⁾. Sicherheitspetroleum unterscheidet sich, ebenso wie Leuchtpetroleum, abgesehen von seinem höheren Flammpunkt, von den durchschnittlich niedriger siedenden Lackbenzinen noch durch folgende Eigenschaft: Wie S. 185 erwähnt, ist die Löslichkeit von Erdölkohlenwasserstoffen in Alkohol um so größer, je niedriger sie siedend.

Die im Vergleich zu Leuchtöl durchschnittlich niedriger siedenden Lackbenzine lösen sich völlig im dreifachen Volumen 96proz. Alkohols auf, während alle Leuchtpetrole, auch Sicherheitsöl, ebenso behandelt, stark getrübe, beträchtliche Ölmengen beim Stehen ausscheidende Mischungen geben.

In einem Falle, in welchem die Alkoholprobe versagte, hat sich die folgende, von F. Schwarz angegebene Rizinusölprobe bewährt:

1) Graefe, Petrol. 3, 1128 (1907/08).

2) Chem.-Ztg. 37, 414 (1913).

3) Chem.-Ztg. 37, 610 (1913).

Schüttelt man 20 cm³ der Probe bei 22° mit 10 cm³ Rizinusöl (D.A.B.V.) 15 s lang, so ist bei Vorliegen von Lackbenzin die Mischung nach dem Entweichen der Luftblasen klar, bei Vorliegen von Petroleum getrübt.

C. Leuchtpetroleum.

I. Definition.

Leuchtpetroleum (Leuchtöl, Petroleum, Kerosin) stellt die auf den gewöhnlichen Petroleumbrennern brennenden, in der Hauptmenge zwischen Benzin und Schmieröl, etwa zwischen 150 und 300° überdestillierenden, mit Schwefelsäure raffinierten Anteile des Erdöls dar. Meistens enthalten die Leuchtöle noch wechselnde Mengen unter 150° und über 300° siedender Anteile, und einzelne Leuchtöle sieden sogar nur bis 275°. Maßgebend dafür, ob ein Mineralöldestillat im Handel als Leuchtöl anzusprechen ist, ist der Flammpunkt (für Deutschland über 21° C) und die Fähigkeit, auf dem jeweilig in Frage kommenden Brenner (in Deutschland ist dies vorwiegend der Kosmosbrenner), mit heller, stetiger Flamme ohne Rauch-, Ruß- und Geruchsentwicklung zu brennen. Nach der Höchstpreisverordnung des Krieges wird auch schlechter brennendes Öl als Leuchtöl behandelt.

II. Kolorimetrische 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, Kaiseröl usw., sind wasserhell. Dem Sonnenlicht ausgesetzt, werden alle Petroleumsorten gelber, ohne daß mit dieser Veränderung eine erhebliche Verringerung der Brennfähigkeit verbunden zu sein braucht¹⁾. Auf den Petroleummärkten wird daher nicht ganz mit Recht das Petroleum — *ceteris paribus* — nach der Farbe gehandelt. Solange im wesentlichen nur amerikanisches Leuchtpetroleum in den Handel kam, hatte die kolorimetrische Prüfung zur Unterscheidung gewisser Handelstypen Bedeutung. Nachdem aber inzwischen Öle verschiedener Herkunft in den Handel gelangt sind, die trotz stark gelblicher Farbe dennoch genügend gut brennen,

¹⁾ Mitteilungen 21, 52 (1903).

ist die Bedeutung der kolorimetrischen Prüfung erheblich vermindert. Vor der Farbmessung ist das Petroleum zur Entfernung etwa zugesetzter, eine vorhandene Gelbfärbung verdeckender blauvioletter suspendierter Farbstoffe zu filtrieren.

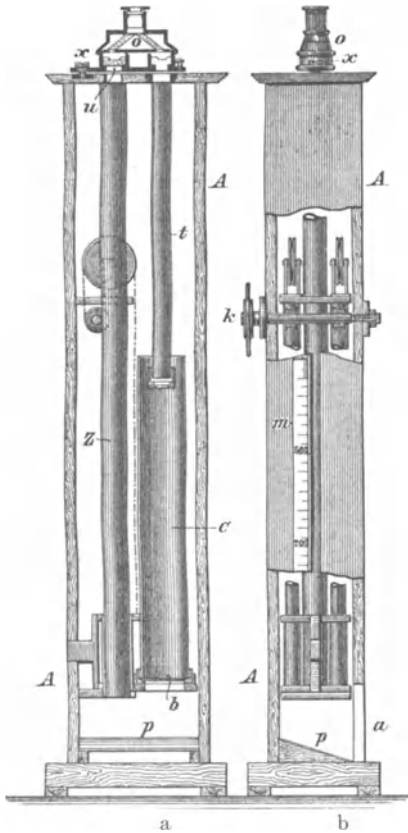


Fig. 77a u. b. Kolorimeter von Stammer.

a) **Stammersches Kolorimeter**¹⁾, in Baku viel benutzt (Fig. 77a und b); man ermittelt diejenige Schichtendicke des Petroleums, bei welcher dieses gleich gefärbt erscheint wie eine Normaluranglasplatte von bestimmter Dicke und Färbung.

In dem verschiebbaren, mit dem Probeöl beschickten Zylinder *c* taucht die Röhre *t* je nach dem Stand des Zylinders *c* verschieden hoch in die Flüssigkeit ein. Durch Öffnungen im Boden von *c* und des feststehenden oben mit Uranglasplatte versehenen Rohres *z* gelangt das Licht über Spiegel *p* und zwei Prismen nach Okular *O*. Die Schichtenhöhe des Petroleums, gemessen an der Teilung *m*, wird so lange verändert, bis Übereinstimmung der Farbe in beiden Röhren eintritt²⁾. Zur Vermeidung der Einwirkung des Metalls auf das Petroleum empfiehlt Engler, den Zylinder aus Glas zu fertigen.

b) **Kolorimeter von Saybolt** (Fig. 78 bis 79), in den Vereinigten Staaten von Amerika benutzt, beruht auf

demselben Prinzip wie das Kolorimeter von Stammer, d. h. der Vergleichung des Leuchtöls mit der Farbe einer Uranglasplatte, nur mit dem Unterschied, daß die Schichtenhöhe des Petroleums

¹⁾ Zu beziehen von Schmidt und Haensch, Berlin.

²⁾ C. Engler, Dingler, 264, 287.

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 gemein-

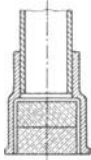


Fig. 78a.

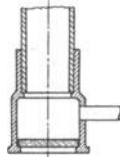


Fig. 78b.

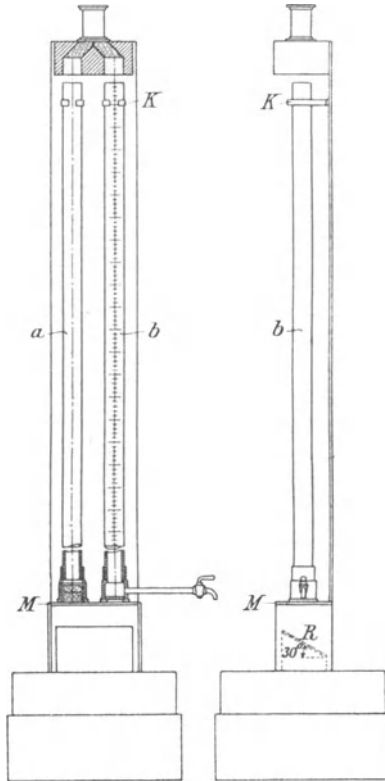


Fig. 78.

Fig. 79.

Kolorimeter von Saybolt.

samen 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 Fig. 78a und b.

Da eine meßbare Einheit diesem Apparat nicht zugrunde liegt, die Angaben vielmehr auf der Farbentiefe der Farbgläser beruhen, ist die Farbe eines Öls in Zahlen, die von -9 über 0 bis $+25$ gehen, ausge-

drückt, 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 $5\frac{2}{8}$ " bei Verwendung nur eines Farbglases einer Farbe von +15 (im Wilson-Kolorimeter = PW.), eine Höhe von 12" einer solchen von +21 (im Wilson-Kolorimeter = SuW.), während bei Verwendung von zwei Farbgläsern die Höhe von $5\frac{2}{8}$ " einer Farbe von +3 und die Höhe von $10\frac{4}{8}$ " einer Farbe von +15 entspricht.

e) **Das Kolorimeter von Wilson**¹⁾ hat wohl die weiteste Verbreitung, besonders in England und Rußland, gefunden. Die Farbe ein und derselben Petroleumschicht wird mit verschiedenen Farbgläsern verglichen. An dem um einen beliebigen Winkel drehbaren Deckel c eines Holzkastens a sind zwei Messingröhren b angebracht, in welchen sich die zur Aufnahme des

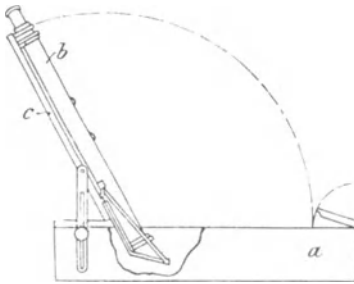


Fig. 80.

Kolorimeter von Wilson.

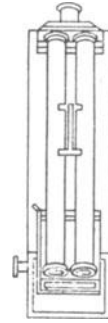


Fig. 81.

Petroleums und der Farbgläser dienenden, durch dicht anschaubare Glasdeckel verschließbaren Glasröhren befinden (Fig. 80 und 81). Ein am unteren Ende des Brettes befestigter Spiegel sendet das reflektierte Licht durch die Röhren und Prismen ähnlich wie beim Stammerschen Kolorimeter in das Okular. Die vier Normalglasplatten sollen, geordnet nach Helligkeit, je einer Farbmarke für die Leuchtöle des Handels entsprechen: Water White (hellstes Glas), Superfine White, Prime White, Standard White (dunkelstes Glas).

Zur Bestimmung des Farbtones füllt man eine Röhre mit dem Petroleum; 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, das die annähernd gleiche Färbung der beiden Halbkreise des Gesichtsfeldes bewirkte, kennzeichnet die Marke des zu prüfenden Petroleums.

¹⁾ Zu beziehen von W. Ludolph, Bremerhaven.

In Wirklichkeit entspricht der Farbenton des Petroleums selten genau einem der vier Gläser. Auf den verschiedenen Märkten schätzt man die Farben aber im allgemeinen nur in ganzen Marken. Ist z. B. der Farbenton eines Leuchtöls heller als Marke 3 und dunkler als Marke 2, so wird er mit der dunkleren Marke 3 bezeichnet. Nur in Baku ist die Schätzung der Farbe auch in Bruchteilen von ganzen Marken üblich ¹⁾.

Der Farbenton des in Baku gewonnenen Petroleums liegt meistens zwischen Marke 2 und 3; 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 3 M, so entspricht das Kerosin der Marke $2\frac{1}{2}$. Je nachdem es bei dieser Probe dunkler oder heller als 3 M erscheint, wird es mit $M\ 2\frac{3}{4}$ oder $2\frac{1}{4}$ bezeichnet. Mit $M\ 2\frac{1}{4}$ 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.

Die Normalgläser der verschiedenen Kolorimeter weichen, wie auch in den offiziellen russischen Vorschriften hervorgehoben ist, oft in bezug auf Farbstärke und Schattierung voneinander ab; um trotz dieser Unterschiede vergleichbare Resultate zu erhalten, wurden seitens der Bakuer Abteilung der Kaiserlich Russischen Technischen Gesellschaft die Färbungsgrade der handelsüblichen Sorten von amerikanischem Petroleum durch verschieden konzentrierte Lösungen von Kaliumchromat in angesäuertem Wasser veranschaulicht ²⁾.

d) Kolorimeter von Hellige beruht auf demselben Prinzip, hat sich nach Ubbelohde ³⁾ gut bewährt (Fig. 82 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 $60 \times 150 \times 21$ mm befindet. Die Rückwand des Apparates Sch wird samt dem Keil solange mit Hilfe des Zahnstangentriebs Z verschoben, bis

¹⁾ S. R. Quitka, Arbeiten der Bakuschen Sektion der „Kaiserlich Russischen Technischen Gesellschaft“ 1889—1891; Kwjatkowsky und Rakusin, Praktische Anleitung zur Verarbeitung der Naphtha, Berlin 1904.

²⁾ Vgl. Engler-Höfer, 4, 47.

³⁾ Petrol, 10, 725 (1914/15).

beide Felder des Gesichtskreises gleiche Farbstärke haben. Die Stellung der Skala ergibt die „Hellige-Zahl“.

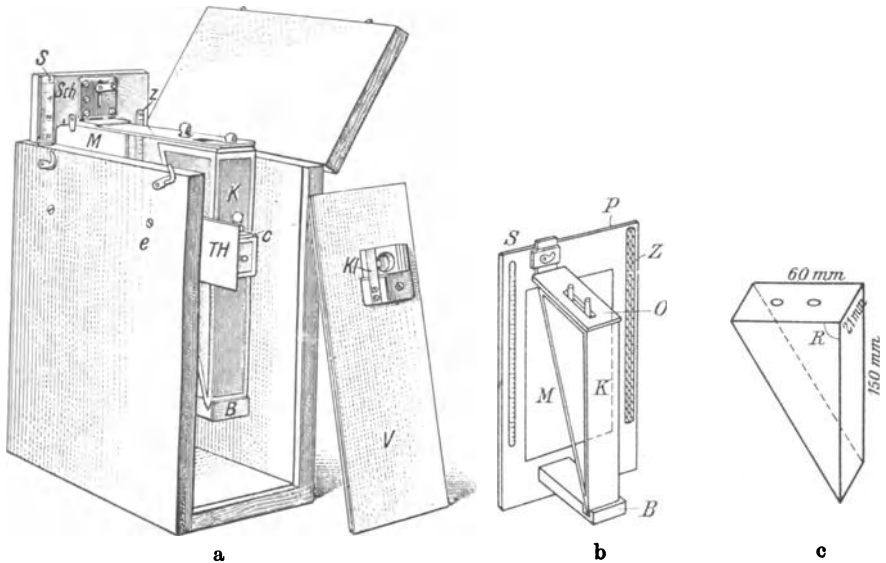


Fig. 82 a—c. Kolorimeter von Hellige.

Die Beziehung dieser Zahl zu den Marken des Wilsonschen Kolorimeters und der Stammerzahl ergibt folgende Tabelle:

Tabelle 30.

Petroleum	Marke Wilson	Stammer-Zahl	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 Stammerzahl S findet man aus der Helligezahl H nach der Formel:

$$S = 3733,5/H.$$

III. Spezifisches Gewicht.

Bestimmung s. S. 2 ff.

Zur Umrechnung der spez. Gewichte auf die Normaltemperatur (15°) sind folgende, von D. Mendelejeff festgestellte Gewichtskorrekturen für russische Öle in Anwendung zu bringen:

Tabelle 31.

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 erhöht sich, wie C. Engler¹⁾ auch an synthetischem Petroleum aus Tran gezeigt hat, bei längerem Stehen selbst in verschlossenen Flaschen durch Polymerisierung merklich.

IV. Zähflüssigkeit.

(Literatur: L. Ubbelohde, Petrol. 4, 861 (1908/09).)

Zum normalen Brennen des Petroleums muß der Docht der Flamme genügende Mengen Petroleum zuführen; diese Zufuhr erfolgt durch die Oberflächenspannung, welche das Petroleum in die Dochtkapillaren treibt. Die Zähigkeit des Petroleums setzt der Bewegung des Öles in den Kapillaren einen Widerstand entgegen, der mit der Zähigkeit wächst (s. d. Untersuchungen von C. Engler und Lewin, Lissenko und A. J. Stepanoff²⁾).

¹⁾ Ber. 43, 405 (1910).

²⁾ Grundlagen der Lampentheorie, Deutsch von S. Aisinman 1906.

Stepanoff stellte folgende Abhängigkeit der in der Zeiteinheit im Docht gehobenen Ölmenge (M) von der Kapillarkonstante a und der Zähigkeit Z fest:

$$M = a^2/Z.$$

Das spez. Gewicht des Petroleums ist ohne erheblichen Einfluß auf die im Docht gehobene Ölmenge. Die Kapillarkonstanten der verschiedenen Brennöle, etwa 3 mg/mm, weichen so wenig voneinander ab, daß sie für praktische Zwecke zu vernachlässigen sind; dagegen sind die Schwankungen der Zähigkeit größer. Die S. 22 ff. beschriebenen Viskosimeter 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. Deshalb hat Ubbelohde einen dem Englerschen Viskosimeter nachgebildeten Zähigkeitsmesser mit längerem und engerem Ausflußröhrchen vorgeschlagen¹⁾, auf welchem die verschiedenen Leuchtpetrole Zähigkeiten von 1,11—1,80 hatten (Wasser von 20° = 1; 100 cm³ Wasser haben bei 20° eine Ausflußzeit von 200 s). Zur direkten Bestimmung der absol. Zähigkeit ist das auf S. 11 beschriebene Kapillarkosimeter brauchbar.

V. Erstarrungspunkt.

Aus paraffinhaltigen Erdölen hergestelltes, nicht genügend rektifiziertes Petroleum scheidet bei tiefen Temperaturen-Flocken ab oder erstarrt ganz. Petroleum, welches im Freien der Kälte ausgesetzt ist, soll aber auch bei tiefen Temperaturen völlig flüssig dem Docht zufließen, weil es sonst für Außenbeleuchtung, insbesondere für Signallaternen im Eisenbahnbetrieb unbrauchbar wäre.

Auf dem S. 53 beschriebenen Apparat werden die Proben je 1 h auf die in Frage kommende Temperatur unter Vermeidung von Bewegung abgekühlt. Es dürfen nur frische, d. h. nicht schon vor dem Versuch abgekühlte Proben benutzt werden, da sonst wechselnde Ergebnisse erzielt werden. Bei genauerer Prüfung ist noch der Erstarrungspunkt des Rückstandes zu bestimmen, welcher beim Abdestillieren des Petroleums bis 300° erhalten wird.

Nicht sorgfältig entparaffiniertes amerikanisches oder galizisches Petroleum zeigt schon bei — 10° kristallinische Paraffin-

¹⁾ a. a. O. Lieferant des Apparates Sommer u. Runge, Berlin-Friedenau.

ausscheidungen, während russisches und deutsches Petroleum noch unter -20° klar bleibt. Nobelpetroleum erscheint bei -70° noch ganz flüssig, ist also ein gutes Schmieröl für tiefe Temperaturen.

Amerikanisches, paraffinhaltiges Petroleum, welches das Paraffin offenbar in kolloidaler Form gelöst enthält, zeigt dementsprechend bei Zimmerwärme ein anderes Bild im Ultramikroskop als paraffinfreies Nobelpetroleum ¹⁾.

VI. Flammpunkt.

Der Flammpunkt kennzeichnet die Feuergefährlichkeit des Petroleums (S. 133); er wird auf dem Abel-P.-Apparat (Deutsche Form des Abel-Pensky-Apparates; I. P. K.) bestimmt. Im Abelprober sind die Bedingungen für das Entflammen beim Nähern einer Zündflamme bedeutend günstiger als z. B. bei offener Ausbreitung des Petroleums, wie ja auch in den älteren offenen Probern der Flammpunkt wesentlich höher liegt als im geschlossenen Apparat (s. S. 62). Nach Gody ist dementsprechend die Explosionsfähigkeit des Petroleums in Lampen nicht in genauer Weise nach dem nach Abel bestimmten Flammpunkt zu beurteilen, sie muß vielmehr durch Explosionsversuche (S. 167) im Eudiometer ermittelt werden ²⁾.

Die Temperatur, bei der sich im gewöhnlichen Lampenbehälter explosive Dampfgemische bilden, liegt nach Engler ³⁾ etwa 8° höher als die entsprechende Temperatur im Abelschen Petroleumgefäß. Aus diesem Grunde schlug der genannte Autor früher mit Rücksicht auf die Feststellung des Reichsgesundheitsamtes, wonach die Temperatur des Öles im Ölbehälter der Lampen bei mittlerer Außentemperatur von 20° um 5° höher ist als letztere, und unter Annahme einer mittleren Höchsttemperatur des Öls von 28° eine Temperaturgrenze von 23° als Mindestgrenze für die Entflammbarkeit des Petroleums im Abel-P. Apparat vor. Der gesetzlich zulässige Flammpunkt ist für das Deutsche Reich und Österreich-Ungarn auf 21° bei 760 mm Druck (§ 1 der Verordnung vom 24. 2. 1882) festgesetzt worden, für Rußland auf 28° , für England auf $22,8^{\circ}$ (73° F.). Russisches Nobel- oder Meteorpetroleum, das einem

1) Holde, Z. Chem. u. Ind. d. Kolloide 2, 270 (1908).

2) Chem.-Ztg. 29, 741 (1905).

3) Chem. Ind. 1882, 106.

benzinärmeren und kohlenstoffreicheren Erdöl (Naphthenen) entstammt, hat stets höheren Flammpunkt (30° und darüber) als gewöhnliches amerikanisches Standard-Petroleum.

a) Der **Abelsche Petroleumprober** (Fig. 83) besteht aus dem zur Erwärmung dienenden Wasserbad *W*, dem Petroleumgefäß *G* und dem Verschußdeckel, welcher Thermometer t_1 und die durch ein besonderes Triebwerk *T* betätigte Zündvorrichtung *e* trägt. Der Wasserbehälter *W* trägt Füll-

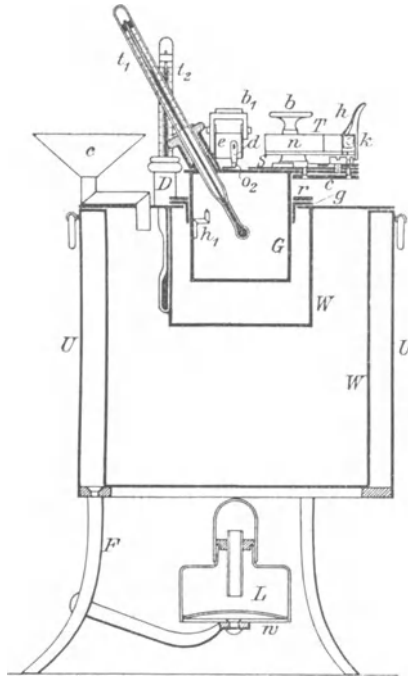


Fig. 83. Abelscher Petroleumprober.

trichter *c* und Ablaufrohr sowie Thermometer t_2 . Das in die Mitte von *W* eingelötete Kupfergefäß bildet einen Hohlraum, in den Gefäß *G* eingesenkt wird. Mehrere Öffnungen im Deckel und Schieber werden in der einen Endlage des Schiebers verdeckt, in der anderen geöffnet.

Zum Aufziehen des Triebwerks *T* wird die Schraube *b* so weit als möglich nach rechts gedreht; beim Herunterdrücken des Hebels *h* dreht das Triebwerk selbsttätig den Schieber *S*. 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 Dochthülse *d* durch die größte Öffnung hindurch in den

mit Luft und Petroleumdämpfen gefüllten oberen Teil des Petroleumgefäßes 2 s lang eintaucht.

b) **Das Proben auf Entflammbarkeit.** Das in G mittels Pipette bis zur Marke h_1 gefüllte Petroleum wird, da das Proben je nach dem Barometerstand bei verschiedenen Temperaturen beginnt (s. Tabelle 32), auf 2° unterhalb der für den Beginn des Probens gefundenen Temperatur abgekühlt. Dies kann direkt im Gefäß G geschehen, bevor letzteres in das erwärmte Wasserbad W eingesenkt wird; das Petroleum darf die Wände des Gefäßes oberhalb der Auffüllmarke nicht benetzen.

Tabelle 32.

Bei einem Barometerstande		erfolgt der Beginn des Probens
von 685 bis einschließlich	695 mm	bei + 14,0 ^o
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 Wattedochts des Zünders de erzeugt wird und so groß sein soll, wie die auf dem Gefäßdeckel befindliche weiße Perle, wird, nachdem das Bad $54-55^\circ$ erreicht hat und die Spiritusflamme L gelöscht ist, von $\frac{1}{2}^\circ$ zu $\frac{1}{2}^\circ$ eingetaucht.

Das Zündflämmchen vergrößert sich in der Nähe des Entflammungspunktes durch eine Art von Lichtschleier; als Flammpunkt gilt derjenige Punkt, bei dem das blitzartige Auftreten einer größeren blauen Flamme, welche sich über die ganze freie Fläche des Petroleums ausdehnt, erfolgt, und zwar auch dann, wenn das in vielen Fällen durch die Entflammung verursachte Erlöschen des Zündflämmchens nicht eintritt.

c) **Wiederholung des Probens.** Nach Beendigung des ersten Probens ist dieses in der beschriebenen Weise mit einer anderen Portion desselben Petroleums zu wiederholen. Zuvor ist der Gefäßdeckel abzukühlen; von der ersten Probe herrührende Petroleumspuren sind sorgfältig mit Fließpapier von Deckel, Gefäß, Deckel- und Schieberöffnungen zu entfernen. Vor dem Einsetzen des Gefäßes in den Wasserbehälter wird das Wasserbad mittels der Spirituslampe wieder auf $+ 55^\circ$ erwärmt.

Bei Abweichungen des Flammpunkts 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. als der dem jeweiligen Barometerstande entsprechende.

d) Die Berechnung des auf 760 mm Luftdruck bezogenen Flammpunktes erfolgt nach Tab. 33, S. 201 (für in der Tabelle nicht berücksichtigte Temperaturen durch Interpolieren).

Beispiel:

Die Prüfung auf Entflammbarkeit habe die Werte 19,0°, 20,5° und 19,5°, im Mittel 19,7° 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°; ferner findet man in der Zeile, in welcher diese Zahl steht, und in der mit

760 überschriebenen Spalte die fettgedruckte Zahl 20,5°

Die letztere ist somit der auf den Normalbarometerstand umgerechnete Entflammungspunkt des untersuchten Petroleums.

e) Über 50° entflammende Leuchtöle: Als Bad wird höher erhitztes, ev. siedendes Wasser benutzt. Bei Ölen mit einer zwischen 60 und 80° liegenden Entflammungstemperatur wird der Luftraum 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⁾.

Eine im Materialprüfungsamt ausgeführte Vergleichung ergab im Pensky-Apparat (Temperaturanstieg bis 50° 1—2° in 1 min., bei 70° 1—4° in 1 min.) um 0,4—0,8° niedrigere Entflammungspunkte als im gewöhnlichen Abelapparat. Der Pensky-Apparat ist also bei vorsichtigem Ansteigenlassen der Temperatur für die Prüfung der zwischen 50 und 100° entflammenden Mineralöledestillate ebenfalls geeignet.

VII. Brennpunkt.

Die Bestimmung des Brennpunktes (s. S. 62) kommt selten vor und interessiert nur da, wo bei auffallend niedrigem Flammpunkt der Grad der Feuergefährlichkeit näher ermittelt werden soll.

Entweder arbeitet man von vornherein mit einem offenen Prober, indem man ein an einem Stativ befestigtes Thermometer in das Petroleum eintaucht und von Grad zu Grad ein Zündflämmchen der Oberfläche 1—2 s

¹⁾ Rakusin, Untersuchung des Erdöls, 1906, III. Aufl. S. 35.

Tabelle 33

Umrechnung des bei einem beliebigen Barometerstand gefundenen Entflammungs-
punktes auf den bei normalem Barometerstand ihm entsprechenden Entflam-
mungspunkt.

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
-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

Entflammungspunkte nach Graden des hunderttheiligen Thermometers.

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
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	19,9	20,0	20,2	20,4
16,5	16,6	16,7	16,8	16,9	17,1	17,2	17,4	17,6	17,7	17,9	18,1	18,3	18,4	18,6	18,8	19,0	19,1	19,3	19,5	19,7	19,8	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
17,5	17,6	17,7	17,8	17,9	18,1	18,2	18,4	18,6	18,7	18,9	19,1	19,3	19,4	19,6	19,8	20,0	20,1	20,3	20,5	20,7	20,8	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
18,5	18,6	18,7	18,8	18,9	19,1	19,2	19,4	19,6	19,7	19,9	20,1	20,3	20,4	20,6	20,8	21,0	21,1	21,3	21,5	21,7	21,8	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
19,5	19,6	19,7	19,8	19,9	20,1	20,2	20,4	20,6	20,7	20,9	21,1	21,3	21,4	21,6	21,8	22,0	22,1	22,3	22,5	22,7	22,8	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	23,9	24,0	24,2	24,4
20,5	20,6	20,7	20,8	20,9	21,1	21,2	21,4	21,6	21,7	21,9	22,1	22,3	22,4	22,6	22,8	23,0	23,1	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
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

lang nähert, ohne letztere zu berühren, oder man nimmt den Deckel des Abelschen Probers erst unmittelbar nach Eintritt des Entflammens ab und prüft dann mit einem Lötrohrflämmchen weiter. Längeres Verweilen des Zündflämmchens an der Oberfläche ist vor Beginn des Brennens zu vermeiden.

VIII. Fraktionierte Destillation

dient neben der Leuchtwertbestimmung und der Ermittlung des Karbürgehalts zur Beurteilung der Güte eines Petroleums; sie wird in der Regel mit dem gläsernen Engler-Ubbelohdeschen Destillierapparat ausgeführt (S. 138).

Aus der Destillationsprobe allein kann man jedoch nur einen bedingten Rückschluß auf den Brennwert eines Leuchtöls ziehen. So zeigte ein im wesentlichen zwischen 220 und 300° siedendes Produkt vom fp 76° (Apparat Pensky-Martens) auf dem gewöhnlichen Kosmosbrenner eine recht mangelhafte Brennfähigkeit (1,7 HK), dagegen auf dem Matadorrundbrenner von Ehrich und Graetz 12,3 HK. Über die Eignung eines Petroleums zu Leuchtzwecken auf verschiedenen Brennern kann mithin nur die Brennprobe Aufschluß geben. Früher stellte man hinsichtlich der Siedegrenzen etwa folgende Anforderungen:

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 daher wenigstens 90 % Herzfraktion (150—300°) und höchstens 5 % über 300° siedende Teile.

Die I.P.K.-Beschlüsse bezüglich der Destillation sind folgende:

Der Barometerstand ist anzugeben und die Korrektion des herausragenden Quecksilberfadens zu berücksichtigen unter Verwendung gleich dimensionierter Thermometer (s. S. 140).

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 Untersuchung bestimmt man das Gewicht der Destillate und der angewendeten Menge Öl.

IX. Raffinationsgrad.

a) **Schwefelgehalt.** Seit der Verarbeitung des stark schwefelhaltigen Ohioerdöls auf Leuchtöl hat man bei der Prüfung des Petroleums auch die Bestimmung des Schwefels beachtet, da ein erheblicher Schwefelgehalt unangenehmen Geruch beim Brennen veranlaßt. Nach Graefe ¹⁾ beeinflußt Schwefel, sofern er nicht als Schwefelsäureverbindung vorliegt, die Leuchtkraft der Öle nicht. Ätherschwefelsäuren bewirken aber Verkohlen des Dochts beim Brennen und verringern dadurch die Leuchtkraft.

Die Wahl der Methoden zur Bestimmung des Schwefelgehaltes

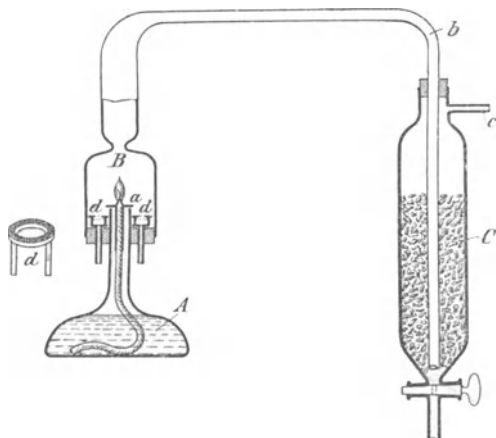


Fig. 84. Apparat zur Schwefelbestimmung nach Heußler-Engler.

wird durch den Umstand beeinflusst, daß in raffiniertem Petroleum höchstens einige Hundertstel $\frac{0}{0}$ Schwefel vorkommen.

1. Bestimmung durch Verbrennung in der Bombe (S. 111).

2. Das Verfahren von Heußler und Engler ²⁾ beruht auf Verbrennung des Petroleums auf kleiner Lampe, Fig. 84, Absaugen der Verbrennungsgase und Absorption derselben von einer durch Luftinleiten entfärbten, unterbromigsaures Kali enthaltenden Lösung von Brom in Kalilauge oder Kaliumkarbonat ($5 \frac{0}{0}$), welche die gebildete schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiert, Fällung und Bestimmung der letzteren als Bariumsulfat.

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

¹⁾ Petrol. 1, 606 (1905/06).

²⁾ Chem.-Ztg. 20, 197 (1896).

Glasstückchen und etwa 20 cm³ der Absorptionslösung gefüllt ist; das Saugrohr c wird mit der Wasserstrahlluftpumpe 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 oder 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.

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 Petrole, 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 ca. 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.

Beachtenswert erscheint auch ein Vorschlag von F. Schulz¹⁾, die entstandene Schwefelsäure nicht gravimetrisch, sondern titrimetrisch zu bestimmen. Die Vorlage, die einen mit der Wasserstrahlpumpe verbundenen Kjeldahlschen Kugelaufsatz trägt, ist mit 60 cm³ 1½% Wasserstoff-superoxydlösung beschickt, die vor dem Versuch mit n/10-Natronlauge bei Gegenwart von Methylorange genau neutralisiert worden war. Die durch Oxydation der schwefligen Säure gebildete Schwefelsäure wird nach dem Versuch durch n/10-Natronlauge titriert.

3. In Amerika übliche Methode²⁾: Das zu untersuchende, schwefelhaltige Öl wird in eine kleine Lampe (Fig. 85) a gefüllt, die auf einfache Weise aus einem kleinen Erlenmeyerkölbchen von ca. 25 cm³ Fassungsraum 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 Inbetrieb-

¹⁾ Petrol. 8, 585 (1912/13).

²⁾ Engler-Höfer, 4, 65.

setzung wird in C eine genau abgemessene Menge, z. B. 10 cm³ einer Lösung reinen Natriumkarbonats eingefüllt, die der Bequemlichkeit halber so gestellt sein kann, daß 1 cm³ = 0,001 g Schwefel entspricht. Nachdem E mit dem Aspirator 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 Natriumkarbonatlösung 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 Indikator wird der im verbrannten Öle enthaltene Schwefel berechnet.

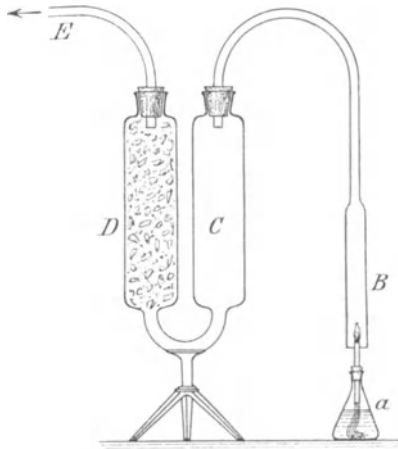


Fig. 85. Amerikanischer Apparat zur Schwefelbestimmung.

Bei allen diesen Bestimmungsmethoden kann nach P. H. Conradson¹⁾ 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 verbrennt. 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 ankommt. Will man den Gesamtschwefel bestimmen, so ist das Verfahren von Rothe (S. 111) zu benutzen.

Nach Kissling und Engler²⁾ zeigt Kaiseröl 0,01, Astralöl 0,02, gewöhnliches pennsylvanisches Petroleum 0,027/029, rus-

¹⁾ Mat. grasses 1913, Nr. 58.

²⁾ Chem. Umsch. 13, 158 (1906).

sisches Öl 0,027/030, galizisches 0,039/062, Ohioöl 0,04/05, Elsässer Öl 0,06/068 ‰ Schwefel.

Ein gutes Leuchtpetroleum soll nicht über 0,03 ‰ Schwefel enthalten. Nach Graefe¹⁾ dient der Schwefelgehalt auch zum Nachweis von Solarölen aus Braunkohlenteer, welche 0,5—1 ‰, durchschnittlich 0,8 ‰ Schwefel enthalten (s. a. S. 428.)

b) Gehalt an Schwefelsäureestern, die von dem Raffinieren des Petroleums mit Schwefelsäure herrühren, ist nach Heußler und Dennstedt²⁾ die Ursache der Dochtverkohlung, da diese Säuren beim Verbrennen Schwefelsäure geben.

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°, tritt bereits Verharzung des Anilinsulfats und Umwandlung in Sulfanilsäure ein.) Das ausgeschiedene Salz wird abfiltriert, mit Wasser zersetzt und die abgespaltene Schwefelsäure in der wässrigen Lösung nachgewiesen (s. a. Nachträge S. 726).

c) 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 Methylorangelösung (1:1000) darf sich das Wasser nicht rosa färben.

2. Organische Säure: 100 cm³ des Leuchtöls, aufgelöst in einer frisch bei Gegenwart von Phenolphthalein bis zur Rosafärbung neutralisierten Mischung von Benzol-Alkohol (2:1) werden mit einem Tropfen einer n/10-Ätznatronlösung in einem Stöpselzylinder geschüttelt. Ist das Leuchtöl neutral, so verschwindet die Rosafärbung während des Schüttelns nicht.

d) Prüfung auf naphthensaure und sulfosaure Salze mittels der sog. Natronprobe von Charitschkoff³⁾. Die von der russischen Akzisebehörde streng gehandhabte Probe beruht darauf, daß die genannten, im Petroleum gelösten Säuren und deren Salze, welche die Brennfähigkeit ungünstig beeinflussen, durch Schütteln des Petroleums mit verdünnter Lauge ausgezogen und aus der alkalischen Lösung durch Mineralsäuren ausgeschieden werden.

300 cm³ Petroleum werden mit 18 cm³ Natronlauge von 2° Bé. (spez. Gew. 1,014) in einem 1/2 l-Kolben mit eingeschliffenem Glasstöpsel im Wasser-

¹⁾ Chem. Umsch. 12, 271 (1905).

²⁾ Z. angew. Chem. 17, 264 (1904).

³⁾ Chem. Umsch. 3, 57 (1896).

bad auf etwa 70° erwärmt und 1 min lang tüchtig durchgeschüttelt. Die Lauge wird im Scheidetrichter abgetrennt und nach völliger Klärung, ev. Filtration in 2 Reagenzgläser 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 Laugenauszuges 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. 206), oder wenn keine freie Säure vorhanden ist, der Aschengehalt des Petroleums nach e) zu ermitteln. Denn nach Berguer¹⁾ ist nicht immer ein ungünstiger Ausfall der Natronprobe ein Beweis für das Vorhandensein jener Salze. Längere Belichtung unter Lufteinwirkung 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

e) **Aschengehalt.** Bestimmung s. S. 106. Gute Petroleumsorten enthalten höchstens 2 mg Asche im Liter.

f) **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.

X. Gehalt an Karbären.

Viele Petroleumsorten, besonders reichlich die galizischen und rumänischen Öle, enthalten ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Olefin-, Benzol- und teilweise hydrierter zyklischer Reihen.

Nach G. Krämer und Böttcher²⁾ und Versuchen von M. Weger³⁾ ist der nach S. 184 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 karburreichen Leuchtöls dunkler als die eines karbürarmen. 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,

¹⁾ Z. angew. Chem. 16, 545 (1903).

²⁾ Verh. Gewerbefleiß 1887.

³⁾ Chem. Ind. 1905, 24.

nach dem Entfernen der aromatischen Anteile hinsichtlich seiner Leuchtkraft den besten amerikanischen Ölen gleichwertig.

Bestimmung der Karbüre s. S. 155 ff., 184.

XI. Löslichkeit in Alkohol.

Petroleum ist im doppelten Volumen abs. Alkohols bei Zimmerwärme leicht löslich. Nach den Untersuchungen Aisinmans¹⁾ sind die Erdölfraktionen bis zum spez. Gew. 0,835 sämtlich in jedem Verhältnis mit Alkohol mischbar. Im dreifachen Vol. 96 proz. Alkohol sind nach Holde Leuchtöle nicht vollkommen, sondern nur wenig löslich (s. S. 188).

XII. Brennprobe und Leuchtwertbestimmung.

Man stellt die Brennversuche zweckmäßig auf einem Bunsenschen Photometer mit Lummer-Brodhunschem Photometerkopf an, wie solches von der Vereinigung der Gas- und Wasserfachmänner Deutschlands offiziell zur Prüfung des Leuchtgases vorgeschrieben ist.

a) Photometereinrichtung. Benutzt wird im Kgl. Materialprüfungsamt die Präzisionsphotometerbank der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt²⁾ Fig. 86.

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 ein durch den Trieb T vertikal verschiebbares und durch t festzuklemmendes Stahlrohr. Auf die Stahlrohre sind aufgesetzt die Normallampe N (elektrische Normalbirne oder Amylzetatlampe nach Hefner), 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 mit schwarzem 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 auftreffenden 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⁾ Dingl. polyt. Journ. 297, Nr. 2; Chem. Umsch. 4, Nr. 12, 13 (1897).

²⁾ Die Bank ist von Schmidt & Haensch, Berlin, geliefert. In Fabriklaboratorien werden in der Regel einfacher ausgestattete billigere Instrumente von Elster, Weber u. a. benutzt.

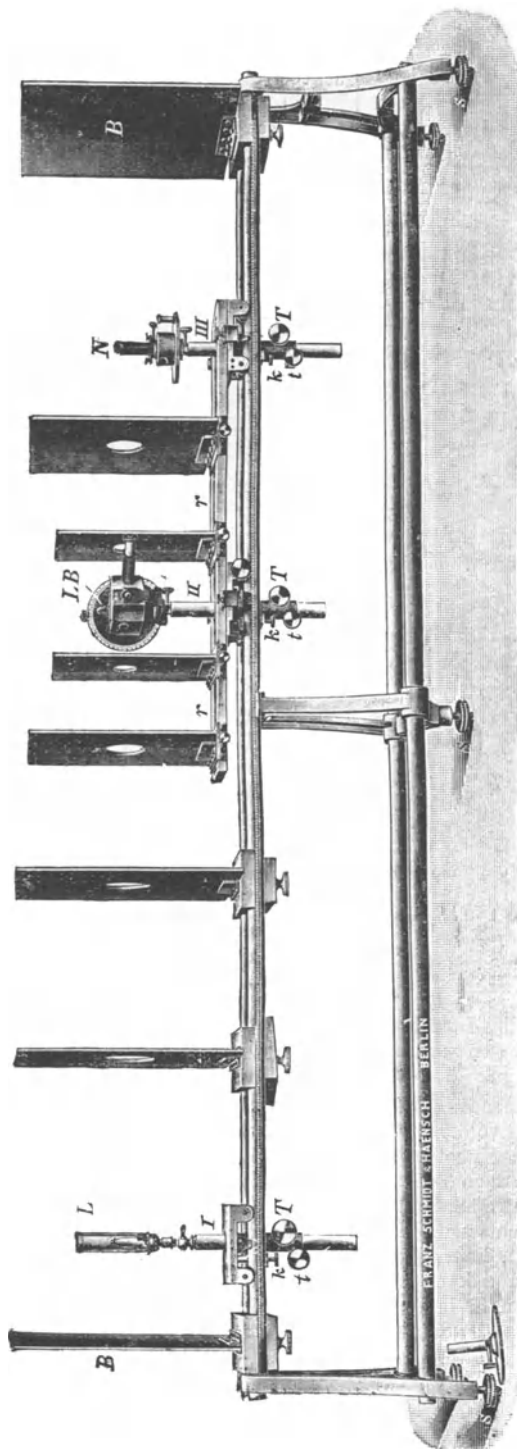


Fig. 86. Präzisionsphotometerbank.

$$L/N = b^2/a^2$$

da aber N (im Falle der Amylzetatlampe) = 1 ist, so ist

$$L = b^2/a^2$$

In Fig. 87a 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 Hypo-

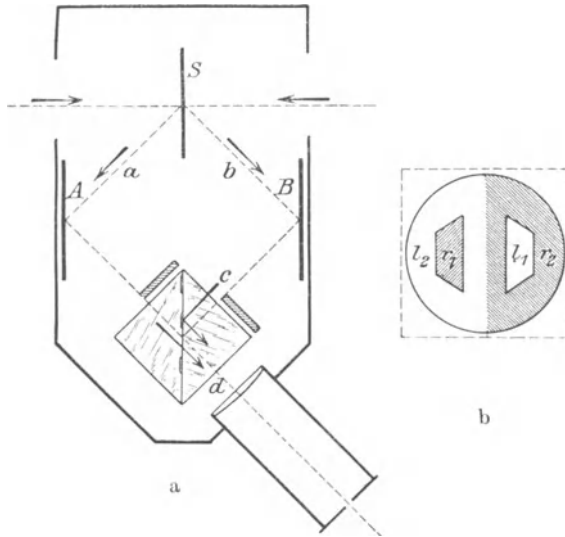


Fig. 87a u. b. Photometerkopf nach Lummer-Brodhun

tenusenfläche des Lummer-Brodhun-Würfels, durchlaufen eine schwache Lupe und gelangen schließlich ins Auge, wo sie das in Fig. 87b gezeichnete Bild hervorrufen.

Der Lummer-Brodhunsche Würfel besteht aus zwei rechtwinkligen Prismen, deren vollkommen ebene Hypotenusenflächen aneinander gepreßt sind. Auf der 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_1 und l_1 (Fig. 87 b) gleich hell erscheinen, bzw. bis die Trennungslinie der beiden Hälften des Gesichtsfeldes verschwindet.

b) Ausführung der Prüfungen ¹⁾.

1. Die Konstruktion der Lampe, insbesondere Art der Luftzuführung, Höhe der Zylindereinschnürung über dem Brennerrand und sonstige Zylinderform, die Art des Doctes usw. beeinflussen in mehr oder weniger erheblichem Maße die Leuchtkraft und Brennfähigkeit des Materials. Beim Brennversuch ist daher die für die Benutzung des zu prüfenden Petroleums in Frage kommende Lampenkonstruktion zu wählen, insbesondere aber bei vergleichenden Bestimmungen stets die gleiche Lampenart zu 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 abgeschnitten und in der Hülse oben so lange zusammengedrückt, bis die Flamme ohne Spitze brennt.

An den Versuchslampen sind immer möglichst weite Ölbehälter anzubringen, damit der Höhenunterschied zwischen Brennerrand und Ölniveau sich während des Brennens möglichst wenig ändert. In den Behältern sind 700 cm³ Öl zum Versuch einzufüllen.

Als Versuchslampe dient im allgemeinen ein 14"-Rundbrenner. 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 Reformrundbrenner (Schuster & Baer) zu verwenden. Höhe des Zylinders für den 14"-Kosmosbrenner 26 cm, der Einschnürung 5 cm, Weite der letzteren 2,5 cm.

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 voll entwickelter Flamme das Maximum der Leuchtkraft erzielt wird. Die Flammenhöhe wird mit dem an einer senkrechten Skala verschiebbaren kleinen Visierrohr (Fig. 88), bei genaueren Messungen mit Kathetometer und Fernrohr festgestellt.

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.

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); ferner Lunge-Berl, Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden, 6. Aufl. Bd. III, S. 320, und Deutsche Verbandsbeschlüsse 1909; A. J. Stepanoff, Grundlagen der Lampentheorie, Stuttgart 1906; Pröbldorf, Physikalisch-photometrische Petroleumuntersuchungen; Petrol. 3, 231 (1907/8).

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.

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

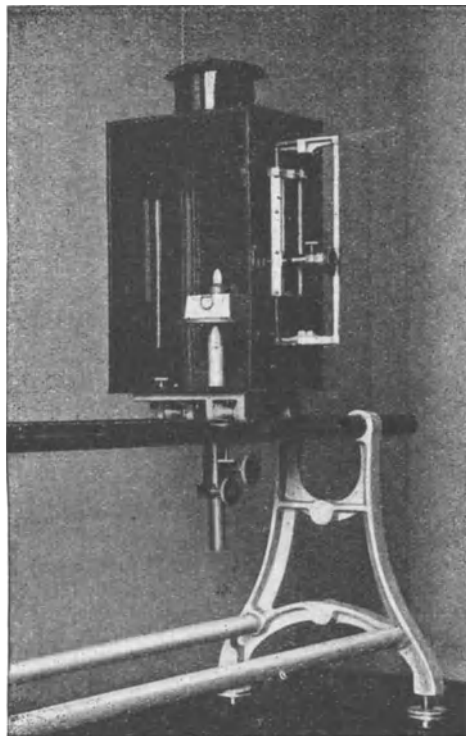


Fig. 88. Meßvorrichtung zur Bestimmung der Flammenhöhe.

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 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-Alteneck-Amylzetatlampe 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 Normal 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 internationale Kerze	=	0,104 Carcel.
1 „ „	=	1,11 Hefner-Einheiten.
1 „ „	=	1 amerikanische Kerze.
1 „ „	=	1 Bougie décimale.

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 herrühren.

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.

Handelt es sich darum, für eine neue Leuchtölsorte die passendste Lampenkonstruktion herauszufinden, so zieht Prößdorf²⁾

¹⁾ Das geschieht z. B. auch im Materialprüfungsamt. Die Benutzung der Amylzetatlampe ist wegen der dauernden Kontrolle der Flammenhöhe, Berücksichtigung der Luftfeuchtigkeit und Luftwärme und wegen der außerordentlichen Empfindlichkeit der Flamme bei Luftbewegungen sehr umständlich und zeitraubend. Bei der elektrischen Normallampe fallen diese Übelstände fort.

²⁾ a. a. O.

die gebräuchlichsten Handelskonstruktionen der Lampen heran und führt demnach 28 Brennversuche auf 14'''- (den verschiedenen, im Handel befindlichen) Rundbrennern, 2 auf 15'''-Flachscheibebrennern und 1 auf 15'''-Flachbrenner aus. In manchen Bezirken Deutschlands werden Matador-Rundbrenner mit Brandscheibe für große Lichtstärken, z. B. in Wirtshäusern auf dem Lande viel benutzt. Nach Mitteilungen der Technik soll sich das Verhältnis der am meisten verbreiteten Reform- und Kosmosbrenner im Verkauf wie 1:3 stellen.

XIII. Heizwert.

Nach O. Mohr zeigten verschiedene Petroleumproben vom spez. Gew. 0,793—0,812 und dem fp. 22—37,5° Heizwerte von 11011—11101 cal (s. S. 82).

XIV. Unterscheidung von Petroleumsorten nach ihrer Herkunft.

Da es manchmal von Wert sein kann, die Herkunft eines Leuchtöles festzustellen, haben sich verschiedene Forscher mit dieser Frage beschäftigt. (S. auch S. 196 unter Kältepunkt von Petroleum.)

1. Mittels 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.

Graefe fand für Solaröl die Jodzahl 80, für russisches Petroleum 0—1,6, amerikanisches 5,5—16,5, galizisches 0,1, Wietzer Petroleum 0,7. Die Höhe der Jodzahl wird auch durch die Herstellungsweise des Petroleums (Krack- oder Wasserdampfdestillation) beeinflusst; im ersten Falle finden sich erhebliche Mengen ungesättigter Kohlenwasserstoffe und damit hohe Jodzahlen. Z. B. wird in Amerika Petroleum viel durch Krackdestillation gewonnen²⁾. Jodzahlen verschiedener Handelspetrole (Friedensware) s. Tab. 35.

¹⁾ Utz, Petrol. 2, 43 (1906/07); Weger, ebenda 101; Graefe, Z. angew. Chem. 18, 1580 (1905).

²⁾ Holde, Eindrücke vom VIII. Internat. Kongreß für angew. Chem. in New York usw. 1912. Chem.-Ztg. 37, 2, 53, 86, 129, 158 (1913).

Tabelle 34.
 XV. Lieferungsbedingungen der deutschen Staatsbahnen für Petroleum¹⁾.

Staat	Äußere Erscheinungen	Spez. Gew. bei 20° × 1000	Flamm-punkt nach Abel °C	Sonstige Eigenschaften
Preußen 1907	klar, wasserhell, weiß oder gelblich, weiß, weder nach roher Naphtha noch nach Roh-petroleum riechend	792—807 amerikanisch, bis 820 russisch österreichisch, rumänisch	über 23	bestgereinigt, frei von mechanischen Verunreinigungen, mit heller und weißer Flamme brennend, nicht rußend oder riechend. Über praktische Brennprobe werden später Bestimmungen erlassen.
Bayern 1908	klar, schwach gelblich, schwacher Geruch	amerikanisch nicht unter 805, bis 810 europäisches	amerikanisch nicht unter 24, europäisch nicht unter 28°	bestgereinigt, 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 ameri- kanisch, bis 830 russisch	amerikanisch über 23, russisch über 26	ein, 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, Prozente über 300° siedende Anteile.
Baden 1910	klar, schwacher Geruch	bis 830 bei 15°	über 26	vollkommen gereinigt, säurefrei, rußfrei, geruchlos mit ruhiger, nicht fallender Flamme brennend, ohne Docht- verharzung, Dochtkruste höchstens 100 mg auf 1 kg Petroleum, bei 6 h Brennzeit keine Kohlenkruste, beim Lagern nicht gelb werdend, sich nicht entmischend, Brennbarkeit und Leuchtkraft behaltend. Natrontest, Prüfung auf Raffinationsgrad durch Schüt-teln mit Schwefelsäure 1,73, Färbung höchstens = 0,04 % Bismarckbraun.
Reichs- lande 1913	klar	790—820	über 23	

¹⁾ Anfang 1913 gültig.

Tabelle 35.

Herkunft des Petroleums	Spez. Gew.	Jodzahl n. Waller
1. Urania Salonöl (amerik.) . .	0,7915	7,0
2. Salonöl (amerik.)	0,7909	6,8
3. Amerikan. Petroleum	0,7999	15,2
4. Korffs Kaiseröl (amerik.) . .	0,7884	6,3
5. Meteor Salonöl (russisch) . .	0,7997	3,1
6. Nobel-Petroleum (russisch) .	0,8243	0,7
7. Reformpetroleum (galizisch) .	0,8057	1,9
8. Galizisches Petroleum	0,8096	0,7
9. Deutsches Petroleum	0,8092	0,9

2. Ozonprobe von Molinari und Fenaroli¹⁾ zur Kennzeichnung der verschiedenen Petroleumsorten hat mehr theoretisches als praktisches Interesse.

3. Salpetersäureprobe nach Arragon²⁾: Ungefähr gleiche Teile von Leuchtöl und reiner Salpetersäure (spez. Gew. 1,4, durch Kochen mit etwas Harnstoff von salpetriger 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 s langem Schütteln in gelb um.

Nach Arragon sollen sich auf diese Weise 10% österreichisches Öl in amerikanischem nachweisen lassen. Nach Versuchen Graefes zeigen aber auch einzelne deutsche Petroleumsorten die charakteristische Rotviolett-färbung.

D. Putzöle.

I. Allgemeines.

Als Putzöle zur Säuberung der Maschinen und Maschinenteile von verbrauchtem Schmieröl und Schmutzteilchen dienen die etwa zwischen 100 und 150° oder die zwischen 200 und 250° siedenden, in den wertvolleren Produkten (Leuchtöl, Schmieröl) nicht unterzubringenden Teile des Erdöls. Abweichungen von den angeführten Siedegrenzen finden nach oben und unten in einer

¹⁾ Ber. 41, 3704 (1908).

²⁾ Chem.-Ztg. 33, 20 (1909).

Tabelle 36.
IV. Lieferungsbedingungen der deutschen Staatsbahnen für Putzöl¹⁾.

Material	Staat	Äußere Erscheinungen	Spez. Gew. bei 20° × 1000	Kältebeständigkeit	Flammrunkt O = offener Tiegel P = Pensky A = Abel	Sonstige Eigenschaften
Putzöl (zum Reinigen lackierter und blanker Maschinen- teile)	Preußen 1907	klar, hell, schwacher Geruch	800—850	—	A über 30°	säure-, harz-, fett- und wasserfrei, sowie frei von sonstigen Verunreinigungen, muß Öle und Schmutzteile gut lösen, darf auf den zu putzenden Flächen keinen schmierigen Bezug hinterlassen und darf Lackierung nicht angreifen.
	Bayern 1912	klar	—	—	P nicht unter 70°	soll Farben und Lacke nicht angreifen, keine Flecke auf Stoffen hinterlassen, Haut, Seh- und Riechorgane nicht angreifen, keine mechanischen Verunreinigungen haben. Soll bei größtmöglicher Putzfähigkeit rasch und völlig verdunsten, nicht verharzen.
	Sachsen 1913	Klar, hell, schwacher, nicht wider- wärtiger 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, durch- scheinend, kein über- Geruch	—	— 2° klarflüssig	—	frei von Säure u. Steinkohlenteeröl, Harz, Fett, Fettöl, 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.	
Reichs- lande 1912	hellgelb, schwacher Geruch	835—875 (15°)	— 10° flüssig	O über 60°	soll raffiniertes Erdöldestillat sein.	

¹⁾ Anfang 1913 gültig.

nicht unerheblichen Zahl von Fällen statt. Unter den benzinartigen Produkten finden sich öfter solche mit einem Siedebeginn von 70°.

II. Anforderungen und Eigenschaften.

Je nach den Bedürfnissen der einzelnen Betriebe, dem besonderen Verwendungszweck, werden verschiedene Anforderungen an die Feuersicherheit, Farbe usw. gestellt; Farben, Lacke und blanke Eisenteile dürfen von den Ölen nicht angegriffen werden. Putzöle aus Erdöl sollen keine Steinkohlenteeröle enthalten, da diese leicht gesundheitschädlich (hautreizend) wirken; s. a. die entsprechenden Vorschriften in den Lieferungsbedingungen (S. 217). (Über Putzöle aus Braunkohlenteer, S. 428.)

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 wohl am häufigsten vorkommenden über 200° siedenden Putzöle liegen, je nach den Siedegrenzen, zwischen 70 und 155° im Pensky-Apparat (vereinzelt bei 38°), in der Mehrzahl der Fälle jedenfalls unter 100°, und zwischen 80 und 162° im offenen Tiegel.

III. Prüfungen.

Die Eigenschaften (spez. Gewicht, Flammpunkt, Brennpunkt, Zähigkeit) sind nach den Angaben im Kapitel „Allgemeine Prüfungsmethoden“ zu ermitteln. Prüfung auf Verfälschungen kommt bei der Billigkeit der Öle kaum in Frage.

Prüfung auf Kreosot (hautreizende Stoffe): 100 cm³ Öl werden in graduierten Rohr mit 50 cm³ Natronlauge von 38° Bé. 5 min lang geschüttelt und 1/2 h in heißes Wasser zwecks Beschleunigung des Absetzens gebracht. Nach dem Erkalten wird das Volumen der mittleren Schicht von Kreosotnatron abgelesen; die Hälfte dieser Schicht ergibt, wenn auch nicht ganz genau¹⁾, den Gehalt an Kreosot. Zur gewichtsanalytischen Bestimmung der Kreosote wird die gesamte Laugenschicht nach Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Salzsäure zweimal mit Äther ausgeschüttelt, der Äther abdestilliert und der Rückstand gewogen. Zu langes Trocknen ist wegen der merklichen Flüchtigkeit der Kreosote bei Wasserbadtemperatur zu vermeiden.

¹⁾ Graefe, Braunkohle 1907, Nr. 17.

Für Öle, welche mehrere % Kreosot enthalten, eignet sich folgende Differenzmethode: Man arbeitet unter Verwendung von Lauge von 15—20° Bé. wie vorstehend angegeben; es bilden sich nur zwei Schichten, und die Volumenverminderung des Öles ergibt direkt den Prozentgehalt an Kreosot.

E. Gasöle.

I. Technologisches.

Die zur Gaserzeugung dienenden Gasöle werden durch Zersetzung in glühenden Retorten auf Ölgas verarbeitet oder dem Wassergas zwecks Karburierung im Regenerator zugemischt, wo sie bei hoher Temperatur, 800—850°, vergast werden; sie sind nicht nur aus jedem Erdöl selbst und leichten Destillaten, sondern auch aus Braunkohlenteer und Schieferölteer zu gewinnen. Es lassen sich zwar alle Mineralöle zur Gaserzeugung verwenden, aber man benutzt naturgemäß 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 Erzeugung von Wassergas aus Wasserdampf und glühenden Kohlen entsteht in der Periode des Einblasens Generatorgas, mit dem man die mit Chamottesteinen ausgesetzten Vergasungsapparate (Karburatoren) heizt; läßt man in diese Karburatoren 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 spielt das Ölgas jedoch nur noch eine recht untergeordnete Rolle, da der größte Ölgasverbraucher, die Staatsbahn, zur Benutzung von Steinkohlengas übergegangen ist. In ölreichen Ländern dagegen besitzt Ölgas noch eine große Bedeutung, und zwar sowohl als Ölgeneratorgas als auch als ölkarburiertes Wassergas.

II. Eigenschaften und Bewertung.

Gasöle sieden, soweit sie aus Erdöl gewonnen sind, in der Regel zwischen 200 und 400°, stehen also auf der Grenze zwischen Leuchtöl und Schmieröl; Gasöle aus Braunkohlenteer werden

aus den Preßölen des Rohparaffins erzeugt. Im doppelten Volumen absol. Alkohol sind sie meistens bei Zimmerwärme zum größten Teil löslich.

Seit der Einführung der Gasglühlichtbrenner und der Benutzung von Wassergas zum Betriebe stehender Motoren 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 karburierten Gases vergrößert. Spiegel¹⁾ ermittelt den Wert der Gasöle nach ihrem elementar-analytisch bestimmten Wasserstoffgehalt. Nach Arbeiten von Roß und Leather²⁾ ist diese Bewertung jedoch nicht ausreichend, da die Konstitution der Öle von Einfluß auf ihren Karburierwert ist. Hempel³⁾ setzt an Stelle der bisher benutzten Wertzahlen für die Gasöle eine „Effektzahl“, das 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 stattfindet, bleiben die Energieverhältnisse doch davon unberührt.

III. Prüfungen.

Spezifisches Gewicht, Siedegrenzen und Flammpunkt werden zur allgemeinen Information über den Charakter der Öle oder als Identitätskontrolle nach den früher beschriebenen Methoden bestimmt.

Schwefelgehalt macht das zum Karburieren 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 in 1 m³ Gas.

Vergasungswert, d. h. Gasausbeute und Heizwert des gewonnenen Gases, dienen in erster Linie zur Bewertung der Gasöle, da Prüfungen auf Verfälschungen kaum in Frage kommen.

¹⁾ J. Gasbel. 50, 45 (1907).

²⁾ J. of Gaslighting 1906, 825.

³⁾ J. Gasbel. 53, 53, 77, 101, 137, 155 (1910).

a) Bestimmung des Vergasungswertes in Versuchsgasanstalten.

Die Einrichtung ist mit nicht unerheblichen Kosten verknüpft und kommt daher nur für größere Fabriken und mit erheblicheren Mitteln ausgestattete Institute in Frage.

Beschreibung eines praktischen Vergasungsversuches mit Mineralölen auf einer Versuchsanlage.

Die Vergasung wurde in einem eingemauerten Normal-Ölgasofen genau 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.

Den Verlauf der Beobachtungen und das Verhalten eines aus Rohpetroleum hergestellten normalen Gasöls ergeben nachfolgende von F. Frank bei einem Vergasungsversuch gemachten Feststellungen:

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 = 351) eine Lichtstärke von Hefereinheiten HK (4 Messungen in Abständen von je 10 min)		11,3

Das Öl entsprach bis auf den Teergehalt den zur Zeit der Versuchsanstellung maßgebenden Anforderungen der Preussischen Bahnverwaltungen (Lichtstärke und Gasausbeute sind sogar höher).

Eine in der Fabrik zu Webau benutzte Versuchsgasanstalt zeigt Fig. 89¹⁾.

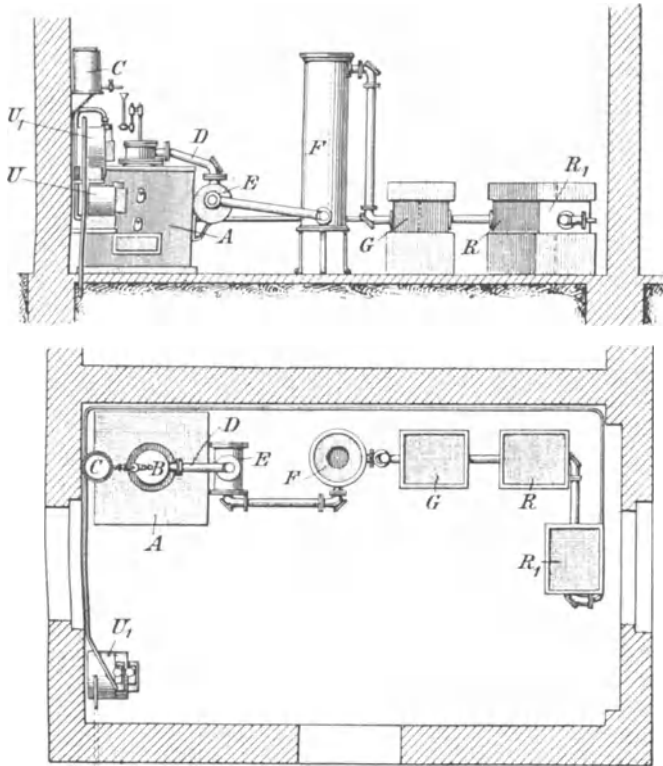


Fig. 89. Versuchsgasanstalt des Verkaufssyndikates für Paraffinöle zu Halle a. S. auf der Fabrik Webau.

A Ofen. C Ölbehälter. D Gasableitungsrohr. E Vorlage. F Teerabscheider. G Reiniger mit Putzwolle. R Reiniger. U Gasuhr.

b) Bestimmung des Vergasungswertes in Laboratoriumsapparaten.

1. Der Apparat von Wernecke hat sich bei der Prüfung von Gasölen nach Angaben einiger Techniker gut bewährt und ist zur Wertbestimmung nach den Lieferungsbedingungen der Eisen-

¹⁾ Graefe, Laboratoriumsbuch S. 160.

bahnverwaltungen zu benutzen. Es wird die Gas- und Teerausbeute von 100 cm³ Öl ermittelt (Fig. 90).

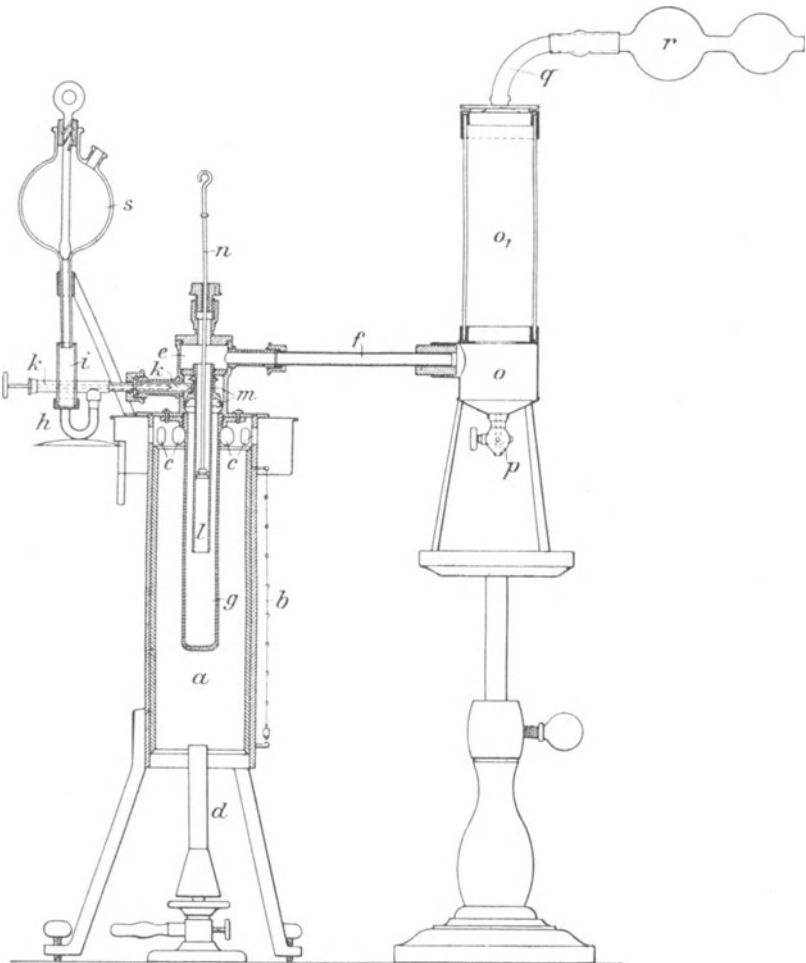


Fig. 90. Werneckes Apparat zur Bestimmung der Gasausbeute von Ölen.

Das in den Hofmannschen Fülltrichter *s* eingefüllte Öl gelangt durch den Glaszylinder *i* und das U-Rohr *h* nach der Vergasungsretorte *g*. Zur Ermittlung der vergastem Ölmenge wird die Füllvorrichtung *s* *h* vor und nach dem Versuch gewogen, ebenso Retorte *g* und Teerabscheider

00₁ zur Bestimmung der Koks- und Teermenge. Durch das in k angebrachte, mittels Schraube zu regulierende Nadelventil gelangt das Öl über die Verteilungsglocke m nur tropfenweise auf die rotglühenden Retortenwände.

Nach Anheizung der im Ofen a befindlichen Retorte durch den Brenner d auf Rotglut wird die Nadel zunächst so weit als angängig zurückgeschraubt. Die Ölfüllung ist durch Drehen des Glasstabes im Fülltrichter so zu bemessen, daß das Öl im Zylinder i stets in der Nähe der Nullmarke schwankt und 10 bis 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 00₁ 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 Dunkel-färbung des Teers sind die Anzeichen für normale Vergasung, weißes Gas und hellbrauner Teer für unvollkommene Verbrennung.

2. Apparat von Ubbelohde und Philippide. Ein von Hempel konstruierter Ofen ¹⁾, der die Mängel des Werneckeschen Apparats, nicht genügend lange Strecken konstanter Temperatur, nicht ausreichende Erhitzungsdauer und streckenweise Überhitzung, vermeiden sollte, ist nach Ubbelohde praktisch zu schwierig zu bedienen. Besser bewährt hat sich nach diesem Autor der nachstehend beschriebene Apparat ²⁾ (Fig. 91).

Als Zersetzungsretorte dient ein aus nahtlosem Stahl gefertigtes Druckrohr l von 800 mm Länge, 30 mm lichter Weite und 6 mm Wandstärke, das in einem elektrischen Röhrenofen 4 nach Ubbelohde 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-Thermoelement. Zum Verschließen des Druckrohrs dienen 1mal bzw. 2mal 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 Glaskapillare 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 Kapillare die in bestimmter Zeit ausfließende Ölmenge in graduierten Gefäßen auffängt. Aus der bei Benutzung verschiedener Drucke erhaltenen Eichungs-

¹⁾ a. a. O.

²⁾ St. Philippide, Inauguraldissertation, Karlsruhe 1914.

³⁾ Chem.-Ztg. 36, 167 (1912).

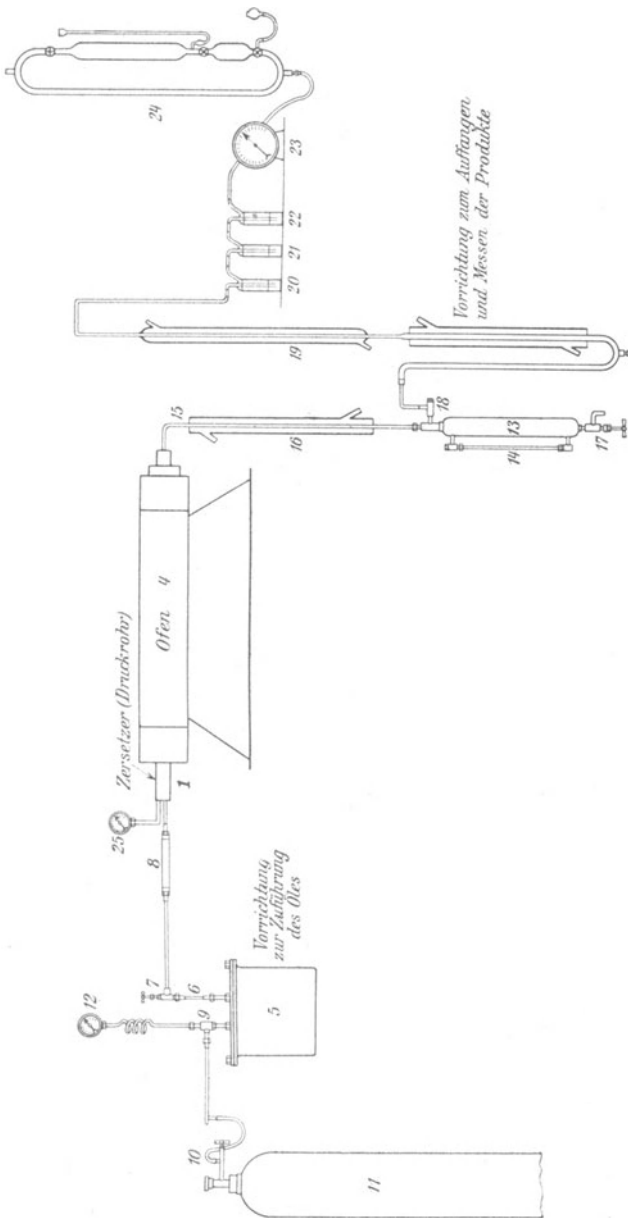


Fig. 91. Vergasungsapparat nach Ubelohde und Philippide.

kurve kann man beim Vergasungsversuch die verdampften Ölmengen ermitteln, welche dem in den Manometern 12 und 25 gemessenen hydrodynamischen Druckgefälle an beiden Enden der Kapillare 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 spez. Gewichts der Gase nach Hofsäß¹⁾.

3. Bewertung nach Roß und Leather²⁾.

Das Öl (15 cm³) wird auf einmal aus einer Retorte von $23 \times 14\frac{1}{2} \times 12$ cm. Größe vergast; das erzeugte Gasvolumen und die durch rauchende Schwefelsäure absorbierbaren Bestandteile werden bestimmt. Das Produkt beider ergibt den „relativen Wert“; als Vergleichswert wird dies Produkt bei einem Pennsylvania-Öl, bei 760° vergast, = 100 gesetzt. (Vgl. nachfolgende Tab. 37.) Die Messung der Temperatur erfolgt mit Hilfe elektrischer Pyrometer.

Tabelle 37.

Art des Öles	Ver- gasungs- Temperatur	Vol. Gas von 1 Vol. Öl	Schwere Kohlen- wasserstoffe im Gas	Relativer Wert
	° C		%	
Pennsylvanisches Öl	760	529,9	30,1	100,00
Russisches Öl	680	465,7	34,2	99,86
Russisches Öl (raffiniert) . . .	680	429,0	31,8	85,53
Texas Öl	610	325,0	30,1	61,25
Rumänisches Öl	760	459,7	28,6	82,43
Galizisches Öl	680	452,8	35,5	100,78

Versuche im Großbetriebe zeigten, daß man bei dieser Bewertung zu ähnlichen Ergebnissen kommt wie bei der Karburierung in der Praxis. Bei der Vergasung in der Retorte ist der in das Gas übergehende Wärmeanteil noch 5—10 % niedriger als im Karburator.

¹⁾ J. Gasbel. 34, 841 (1913); Z. angew. Chem. 27, 136 (1914).

²⁾ a. a. O.

Tabelle 38.
IV. Lieferungsbedingungen der deutschen Staatsbahnen für Gasöl¹⁾.

Material	Staat	Äußere Erscheinungen	Spez. Gew bei 15° C × 1000	Flamm- punkt Grad C O = offener Tiegel P = Pensky	Sonstige Eigenschaften
Gasöl (zur Herstellung von Öl(gas))	Preußen 1907	klar, satzfrei	bis 882 (20°)	—	Braunkohlenteeröl klar durchsichtig, satz- und wasserfrei, 100 kg bei 10 m ³ Gaserzeugung pro h mindestens 51 m ³ Gas, das bei stündl. Verbrauch von 35 L 11 HK Lichtstärke besitzt; geringe Rückstände beim Vergasen. Kresoölöle oder von ihrem Kresogehalt befreite sog. indifferente Öle, dgl. mit derartigen Ölen vermischt Paraffinöl und Gasöl mit Kresogehalt über 2% von der Annahme ausgeschlossen. Bestimmung einer Heizeffektzahl beabsichtigt.
	Bayern 1907	klar, gelb bis hellorangegeb. ganzschwacher Geruch	850—900	O nicht unter 85, P nicht unter 70	Kresogehalt 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 1,5° 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 Öl mindestens 56 m ³ Gas und 44—50% Teer, Lichtmenge bei 35 L Gasverbrauch mindestens 11 HK, wasserfrei. Kresogehalt höchstens 2%.
	Reichs- lande 1912	klar, hellbraun, durchsichtig	850—875	über 45	frei von Teer und Wasser, aus 1 kg mindestens 500 L Gas, Kresogehalt höchstens 2 Vol.Proz. Stündlicher Verbrauch 35 L, bei 8 mm Wasserdruck Leuchtkraft mindestens 10 HK.
	Kgl. Pul- verfabrik Spandau 1911	hellgelb, klar, nicht ranzig, riechend	über 850	—	doppelt geläutertes, gut filtriertes Paraffinöl, nicht mehr als 2% Kresot, nicht mit anderen Ölen vermischt, möglichst enge Spiedegrenzen, größtenteils unter 300° siedend. Flüssigkeitsgrad nach Engler bet 20° unter 3.

Die Bedingungen von Baden 1913 enthalten nur die Bestimmung, daß Vergasungsversuche im Apparat von Wernecke ausgeführt werden.

¹⁾ Anfang 1913 gültig

F. Transformatorenöle.

[Literatur: Holde, Mitteilungen 22, 147 (1904); Brauen, Chem. Umsch. 21, 138, 170 (1914).]

I. Technologisches.

Die Transformatoren der elektrischen Kraftanlagen, Schalter und Widerstandskästen werden vielfach zur Kühlung und zur Vermeidung des Überschlagens von Funken 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 niedrigen Dielektrizitätskonstante. Nach J. Pumphrey¹⁾ besitzt Luft die dielektrische Festigkeit 4000 V, Mineralöle etwa 9000 V, Harzöle 20 000 V.

II. 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 entsprechend hohen Flammpunkt haben. 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. Da im Freien aufgestellte Transformatoren der Winterkälte ausgesetzt sind, soll das Öl noch bei — 20° bequem flüssig sein.

III. Eigenschaften bewährter Öle.

Den an Transformatorenölen zu stellenden Anforderungen genügen helle, dünnflüssige Mineralschmieröle, wenn sie scharf raffiniert sind. Ein Öl von der abs. Zähigkeit 0,69 (E=10) ergab

¹⁾ Österr. Z. Elektrotechn. 1906, 58.

z. B. bei fünfstündiger Erhitzung auf 100° nur $0,06\%$, nach zweistündiger Erwärmung auf 170° 1% Verdampfungsverlust im Apparat von Holde (S. 267). Weit stärker verdampfen bei 100° die sehr leichtflüssigen Braunkohlenteeröle; sie erscheinen daher für den vorliegenden Zweck nicht sehr geeignet. Mineralöle neigen aber im allgemeinen bei längerer Erwärmung zu Zersetzungen durch Oxydation und Ausscheidung fester asphalt- und harzartiger Produkte (S. 273); es zeigt sich im Öl eine Trübung und danach ein flockiger, gelber bis braunschwarzer Niederschlag von Oxydationsprodukten, der bewirkt, daß das Öl in Benzin nicht mehr klar löslich ist.

Deshalb gibt Brauen¹⁾ 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. Harzöle werden zwar leichter dick als Mineralöle (sie ergeben bei fünfstündiger Erwärmung auf 100° $1-1\frac{1}{2}\%$, bei zweistündigem Erhitzen auf 170° $5,6-7,4\%$ Verdampfungsverluste), aber da die Zähigkeit des Harzöls mit steigender Temperatur wesentlich stärker abfällt als die der Mineralöle, so ist selbst das eingedickte Harzöl bei der im Transformator herrschenden Temperatur noch dünnflüssig genug, um genügend zirkulieren und wärmeableitend wirken zu können.

IV. Anforderungen an Schalteröle.

Zur Verhütung der Funkenbildung an Schaltern bei Einschaltung 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.

Harzöle werden infolge ihres hohen Kohlenstoffgehaltes durch den Lichtbogen stark verkohlt, wodurch sie die isolierende Eigen-

¹⁾ a. a. O.

schaft einbüßen. Man verwendet als Schalteröl ausschließlich dünnflüssige Mineralöle von folgenden Eigenschaften:

Spez. Gew. 0,880/900.
 Englergrad bei 20° C unter 10.
 Flammpunkt (offener Tiegel) über 170° C.
 Brennpunkt über 200° C.
 Kältepunkt unter — 20° C.

V. Prüfung von Transformatorenölen.

Die früher oft angeführte Bestimmung der spez. Wärme für Transformatorenöle erübrigt sich (die Werte liegen für verschiedenen zähflüssige Öle zwischen 0,40 bis 0,50), da es beim Transformator weniger auf die Wärmekapazität als auf die Beharrungstemperatur des Öles bei gleichmäßiger Belastung des Transformators ankommt.

Die Beharrungstemperatur und der Temperaturanstieg sind in erster Linie abhängig von der Zähigkeit des Öles, während die spez. Wärme nur eine untergeordnete zeitliche Bedeutung in diesem Falle hat.

a) Elektrische Prüfung:

1. Isoliervermögen wird gemäß S. 91 ff. durch Ermittlung des spez. Leitvermögens bestimmt. Diese nach der Siemensschen Entlademethode ermittelte Eigenschaft ist allein, sofern sich nicht ein schlechtes Isolationsvermögen ($\kappa > 10^{-13}$) ergibt, für die Beurteilung der Durchschlagsfestigkeit eines Transformatorenöls nicht maßgebend. (Schlechte Isolationsfähigkeit würde die Verwendung als Transformatorenöl ohne weiteres ausschließen.) Daher wird noch folgende Prüfung ausgeführt:

2. Durchschlagsfestigkeit¹⁾: 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 Methode²⁾ ermittelt man die Durchschlagsfestigkeit des Öles gegen Hochspannung zwischen zwei vertikal übereinander stehenden Stabkugeln von 10 mm Durchmesser und 5 mm Abstand. Das Öl wird auf 80° erwärmt und dann bei abnehmender Temperatur die Effektivwerte der Spannung ermittelt, für welche die 5 mm dicke Ölschicht kontinuierlich durchschlagen wird (s. Tab. 39.).

¹⁾ Organ f. Öl- u. Fetthandel 1904, Nr. 54.

²⁾ Chem. Umsch. 16, 232 (1909).

Tabelle 39.

Temperatur	Durchschlagsspannung
68°	50 000 Volt
59°	48 000 „
45°	45 000 „
34°	43 000 „
26°	40 000 „

Versuche über die Beziehungen des Flüssigkeitsgrades von Transformatorenölen zur Durchschlagfestigkeit hat Breth an- gestellt ¹⁾. Je dünnflüssiger ein Öl ist, um so widerstandsfähiger erweist es sich gegen Funkendurchschlag.

b) Sonstige Prüfungen und Anforderungen nach den von der Vereinigung der Elektrizitätswerke herausgegebenen „Technischen Bedingungen für die Lieferung von Transformatoren- und Schalterölen“:

1. Als Transformatorenöle sollen nur reine, hoch raffinierte Mineralöle verwendet werden. (Harzöl darf mit Mineralöl nicht vermischt sein. Prüfung s. S. 238: vgl. dagegen S. 229.)

2. Spezifisches Gewicht für Mineralöle bei 15° 0,85—0,92.

3. Englergrad bei 20° nicht über 8.

4. Der Flamm- und Brennpunkt, im offenen Tiegel nach Marcusson bestimmt, soll nicht unter 160° bzw. 180° liegen.

5. Der Gefrierpunkt soll nicht oberhalb — 20° liegen. Das Öl muß im 15 mm weitem Reagenzglas, 4 cm hoch aufgefüllt, nach Abkühlung auf — 20° klar und beim Umdrehen noch fließend sein.

6. Die Verdampfungsverluste dürfen nach 5 h Erhitzen auf 100° nicht über 0,4 % betragen.

7. Das Öl soll frei von Säure, Alkali, Schwefel und absolut wasserfrei sein.

8. Das Öl darf keine suspendierten Bestandteile, Fasern, Sand u. dgl. enthalten. (Festgestellt durch Gießen des Öles durch ein Sieb von 1/3 mm Maschenweite.)

9. Das Öl soll nach einer 70 stündigen Erwärmung auf 120° unter Durchleitung von reinem Sauerstoffgas noch vollständig klar und in Benzin 0,700 klar löslich sein. Die Teerzahl darf 0,1 % nicht übersteigen (s. S. 275).

Zu diesen Bedingungen ist im einzelnen, soweit es nicht unter

¹⁾ Petrol. 7, 290 (1911/12).

den physikalischen und chemischen Prüfungen erwähnt ist, folgendes zu bemerken:

Prüfung auf freies Alkali. Man löst das Öl in einem neutralisierten Gemisch von Alkohol-Äther (1: 4) und titriert bei eintretender starker Rotfärbung das freie Alkali mit $n/_{10}$ -Salzsäure zurück.

Verharzungsprobe¹⁾. Bei den unter 9. angegebenen Versuchen werden 150 g Öl in einem 400 cm³ fassenden Erlenmeyerkolben unter Durchleiten von Sauerstoff (lichte Weite des Einleitungsrohres mindestens 3 mm, Anzahl der Blasen in 1 s 2) im Ölbad auf 120° während 70 h ununterbrochen erwärmt. Nach Beendigung des Versuches werden zur Bestimmung der Teerzahl 50 g Öl in einem mit Kühler versehenen Glasgefäß 20 min auf siedendem Wasserbad mit 50 cm³ einer Lösung erwärmt, welche 1000 Gwtl. Alkohol, 1000 Gwtl. Wasser und 75 Gwtl. Ätznatron enthält. Nach Aufsetzen eines Kühlrohres wird das warme Gemisch während 5 min kräftig geschüttelt, alsdann in einen Scheidetrichter übergeführt und ein möglichst großer Anteil der alkoholischen Lauge abfiltriert. 40 cm³ des Filtrats werden mit Salzsäure angesäuert und die Teerstoffe mit 50 cm³ Benzol aufgenommen. Die Ausschüttelung mit Benzol ist nötigenfalls zu wiederholen. Die Benzollösung wird alsdann zweimal mit Wasser gewaschen und in einer Glasschale verdunstet. Der Rückstand wird bei 100° etwa 5 min getrocknet, gewogen und auf die gesamte angewandte Laugenmenge umgerechnet.

G. Treiböle und Heizöle.

I. Anforderungen an Treiböle.

Als Kraftquelle für Explosions- und Preßluftmotoren (Dieselmotoren) verwendet man vorzugsweise Mineralöle. Über die Benutzung des Benzins zum Antrieb von Automobilen s. S. 162.

Über Treibmittel für Dieselmotoren berichten Rieppel²⁾, Kutzbach³⁾, Constam und Schläpfer⁴⁾, Holm⁵⁾ u. a. Geeignet für diese Zwecke sind nicht nur Erdöldestillate, wie Petroleum, Gasöl, Solaröl, weniger paraffinreiche Braunkohlenteeröle u. dgl., sondern es können auch die Rohöle selbst Benutzung finden, da deren harzige und hochsiedende Teile durch die heiße Preßluft im Explosionszylinder völlig verbrannt werden.

1) Entspricht grundsätzlich etwa der Ermittlung der Verteerungszahl (s. S. 275).

2) Z. Ver. d. Ing. 1907, 613.

3) Ebenda 1907, 521.

4) Ebenda 1913, 1489.

5) Z. angew. Chem. 26, 273 (1913).

Aus den Arbeiten von Constam und Schläpfer ergeben sich folgende Klassen von Dieselmotorölen: 1. Allgemein anwendbare mit über 10 % H-Gehalt: entbenzinierte Destillate der Erdöle (Heizwert über 10000 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). 3. Im allgemeinen unbrauchbar, jedoch unter gewissen Bedingungen noch verbrennbar: Horizontal- und Schrägofenteere.

Das Hauptaugenmerk ist auf die Abwesenheit mechanischer Verunreinigungen zu richten.

Dem Verwendungszweck entsprechend wird auf möglichst großen kalorischen Wert gesehen, dessen Bestimmung S. 70 ff. angegeben ist. In Betracht kommt für den Dieselmotorbetrieb nur der „untere Heizwert“, d. h. der durch Verbrennung in der Bombe ermittelte Wärmeeffekt, vermindert um die Verdampfungswärme des gebildeten Wassers (s. S. 71 u. 79). Dieses entsteht bei der Verbrennung in Dampfform und entweicht mit den Auspuffgasen des Motors auch dampfförmig, während es bei der Bestimmung in der Kalorimeterbombe zu tropfbarem Wasser verdichtet wird, wobei die Verdampfungswärme des Wassers frei wird. Um diesen Betrag erscheint also der so ermittelte Wärmebetrag, der sog. „obere Heizwert“ zu hoch. Der untere Heizwert beträgt für Leuchtpetroleum etwa 10 600, bei Petroleumgasölen und Braunkohlenteerölen etwa 9800, bei Steinkohlenteerölen etwa 8900 cal.

Der Asphaltgehalt der verwendeten Öle ist nach Graefe ohne Einfluß auf die Brauchbarkeit der Öle für den Motorbetrieb, da sowohl Rückstände asphaltreicher Öle als auch Öle mit festem Rückstandsasphalt im Dieselmotor glatt verbrannt werden können.

Auch ein etwaiger Schwefelgehalt der Öle ist für die motorische Leistung ohne Belang, nur wegen der Angreifbarkeit der Auspuffrohre wird lieber ein schwefelärmeres Öl verwendet. Ein Angriff der entstehenden Schwefeloxycide auf den Motor selbst findet nicht statt, da dies nur möglich wäre, wenn gleichzeitig tropfbares Wasser zugegen ist, welches die Oxyde auflöst; das Wasser bleibt im Motor selbst aber stets dampfförmig.

Da die Motoren in der Regel für eine bestimmte Ölart konstruiert sind, wird es sich bei der Laboratoriumsprüfung meistens nur darum handeln, die Identität der nachbezogenen Öle mit den früher gelieferten auf Grund allgemeiner Prüfungen wie spez. Gewicht, Flammpunkt usw. nachzuweisen.

Nach J. C. Allen¹⁾ sind an Treiböle folgende Anforderungen zu stellen: 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 Kokrückstand soll nicht über 3% betragen, da asphaltreiche Öle im Zylinder unangenehme Störungen durch Kokausscheidung 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 notwendig. 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%. Wassergehalt soll 1% nicht übersteigen, da jedes % Wasser den Heizwert um 1,06% erniedrigt. Kreosotgehalt kann bis zu 12% betragen, wenn auch Kreosot Rauchbildung bei der Verbrennung veranlaßt; noch kreosotreichere Öle würden durch zu starke Verkokung Störungen verursachen. Paraffingehalt soll nicht zu hoch sein, da Paraffin zur Verbrennung mehr Sauerstoff bedarf; 15% Paraffin geben bereits Anlaß zu Störungen.

¹⁾ Heavy oil as fuel for internal-combustion engines, Washington 1913; Petrol. 10, 16 (1914/15).

Tabelle 40.

Lieferungsbedingungen der deutschen Staatsbahnen für Gasöl
(Treiböl für Dieselmotoren)¹⁾.

Staat	Spez. Gew. bei 15° C × 1000	Flammpunkt ° C O=offener Tiegel P=Pensky	Sonstige Eigenschaften
Bayern 1908	830—900	P nicht unter 70	Kreosotgehalt nicht über 2 ⁰ /. Heizwert mindestens 9500 cal.
Reichslande 1912	830—880	O nicht unter 80	Rohes Erdöldestillat, frei von Wasser und Mineralsäure, im Dieselmotorzylinder ohne Rückstand verbrenn- bar, Heizwert mindestens 10 000 cal.

II. Heizöle.

(Literatur: Zaloziecki-Lidow, Naphtha 1904, Nr. 21/22.)

Rohe Erdöle und deren flüssige Destillationsrückstände dienen zur Heizung von Lokomotiven, Schiffsmaschinen, Öldestillationskesseln und zu sonstigen Heizzwecken der Technik, wie auch vielfach Teeröle hierfür benutzt werden. Der Kohlenfeuerung gegenüber besitzt die Ölfeuerung, abgesehen vom höheren Heizeffekt, noch die Vorteile der bequemerem Umfüllungs- und Transportmöglichkeit, sowie der geringeren Rauminanspruchnahme des Öls, ferner der Verbrennung ohne Rauch-, Ruß- und Staubentwicklung, der Reinlichkeit, bequemen Kontrolle und einfachen Wartung der Heizung, der leichten An- und Abstellens der Feuerung ohne Verschwendung von Brennmaterial.

a) Prüfung.

Die Untersuchung des Materials kann sich auf Bestimmung des Heizwertes (s. S. 70 ff.) beschränken. Für den Identitätsnachweis genügen die üblichen Bestimmungen des spez. Gewichts, Flammpunkts, der Zähflüssigkeit usw. Bisweilen ist noch das Verhalten in der Kälte (s. S. 51 ff.) zu prüfen, da leicht erstarrende

¹⁾ Anfang 1913 gültig.

Öle bei Winterkälte Verstopfung der Brenneröffnungen und Zuleitungsröhren veranlassen können.

Über die Bestimmung des Schwefels im Verlauf einer kalorimetrischen Heizwertbestimmung s. S. 75.

Sand und Asche werden nach den S. 105 und 106 angegebenen Verfahren ermittelt.

b) Lieferungsbedingungen für Heizöle.

Das Bergbauamt der Vereinigten Staaten¹⁾ hat folgende Lieferungsbedingungen für Heizöle aufgestellt: Grundlage für die Bewertung ist der Heizwert, mindestens 10 000 cal. Flammpunkt nicht unter 60°, d. h. alle Öle mit niedrigem Flammpunkt müssen abdestilliert sein. Spez. Gewicht zwischen 0,85 und 0,96 bei 15°. Das Öl darf bei 0° nicht erstarren, und mehr als 2 % Wasser und 1 % Schwefel sollen nicht zugehen sein.

Tabelle 41.

Heizwerte und Elementaranalysen leichtflüssiger Brennstoffe²⁾.

Nr.	Art des Brennstoffes	Spez. Gewicht bei 15°	100 Teile enthalten			Heizwert in Kcal pro Kilogramm	Verbrennungswärme (auf flüssiges Wasser bezogen) (ober. Heizwert)
			Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff ³⁾		
1	Paraffinöl (aus Braunkohlenteer)	0,915	85,42	11,33	3,25	9 790	10 440
2	desgl.	0,890	85,58	11,49	2,93	9 836	10 454
3	Solaröl (aus Braunkohlenteer)	0,825	85,48	12,31	2,21	9 988	10 653
4	Petroleum	0,796	84,76	14,09	1,15	10 305	11 066
5	desgl.	0,789	85,24	14,34	0,42	10 335	11 109
6	Benzin	0,716	85,20	14,80	—	10 359	11 157

H. Staubbindende Öle.

Die Wirkung der Imprägnierung der Straßenoberfläche mit Teer oder Öl zur Staubverhütung beruht auf dem äußerst lang-

¹⁾ Petrol. 7, 153 (1911/12).

²⁾ Langbein, Z. angew. Chem. 13, 1266 (1900).

³⁾ Für Öle aus Braunkohlenteer ist in die Sauerstoffmenge wohl auch die Schwefelmenge eingeschlossen.

samen Verdunsten der schweren Anteile, ihrer Oxydationsfähigkeit unter Bildung asphaltartiger Produkte und auf dem Desinfektionsvermögen der Teere und Teeröle. Der heiß auf die Straße gebrachte Teer wird durch Bürsten automatisch in den Straßenboden hineingebürstet, oder man benutzt unter Zusatz emulsionsbildender Stoffe hergestellte Mischungen von Öl und Wasser (z. B. Westrumit). Als geeignetes Material zur Staubverhütung dienen Erdöle, schwere Asphaltöle, Abfallöle, Teere, flüssige Asphalte u. dgl., nach Raschig ein Gemisch von Teer und Ton, sog. Kiton.

Zur Bekämpfung der Staubplage in Buchdruckereien und Schriftgießereien wurden die Fußböden früher oft geölt, da bei einem Anstrich mit einem nicht trocknenden Öl der auf den Boden gelangende Staub dort festgehalten und, ohne aufzuwirbeln, durch trockenes Kehren beseitigt werden kann; jedoch wird dieses Verfahren teilweise von der Praxis bekämpft, weil durch die Ölung der Fußboden schlüpfrig wird und leicht zu Unfällen Anlaß geben kann.

R. Heise¹⁾ hat festgestellt, daß sog. wasserlösliche Öle (siehe S. 340 ff.), die vor dem Gebrauch mit Wasser verdünnt werden, nicht empfehlenswert sind. Von den Ölen, die unmittelbar auf den Fußboden aufgetragen werden, erfüllen dünnflüssige reine Mineralöle am besten den gewünschten Zweck; als handelsübliche Fußbodenöle fanden sich teils reine Mineralöle mit Farb- und Riechstoffsätzen, teils Mischungen von Mineralöl mit fettem Öl (Leinöl, Rüböl, Lanolin) sowie Riechstoffen, Farbstoffen und Desinfektionsmitteln.

Ein Zusatz von Riechstoffen ist nicht erwünscht, Nitrobenzolzusatz vom gesundheitlichen Standpunkt aus zu verwerfen. Auch ein Zusatz von fettem Öl kann als zweckwidrig betrachtet werden, da es Anlaß zur Bildung klebriger Ausscheidungen und zu dadurch bedingter Unreinlichkeit des Bodens geben kann. Nach Angaben von F. C. Krist²⁾ soll ein Zusatz von einigen % Olein zu dem Öl jedoch von Vorteil sein, weil dadurch das Aufwaschen der Fußböden mit Seifenwasser oder verdünnten Laugen erleichtert wird. Als Entscheidungsmittel für die benutzten Mineralöle darf Chinolingelb verwendet werden; ein Zusatz von Nitronaphthalin (s. S. 107 f.)

¹⁾ Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamt 30, Heft 1 (1909).

²⁾ Seifensiederztg. 40, 850, 879 (1913).

ist nicht zulässig, da es im Sonnenlicht nachdunkelt und dadurch zu Dunkelfärbung des Fußbodens Veranlassung gibt.

Das zur Ölung von Holzfußböden verwendete Öl soll reines Mineralöl sein, zur Vermeidung des Abfettens und von zu großer Schlüpfrigkeit eine spez. Zähigkeit von 30—40 bei 20° besitzen; ferner soll es im Verlauf einiger Wochen keine klebrigen Abscheidungen geben.

Breitet man 1 cm³ 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 Zusammenschieben mit einem Kartonblatt leicht entfernen lassen; zähe, fest am Boden des Glases haftende Schichten dürfen nicht vorhanden sein.

Ebenso verlangt Krist¹⁾, daß als Fußbodenöle reine Mineralöle von nicht großer Viskosität verwendet werden, damit sie möglichst schnell in die Poren des Fußbodens eindringen und umgekehrt wieder schnell in der sich ansammelnden Staubschicht durch Kapillarwirkung emporsteigen und den Staub abbinden. Am besten sollen sich gut raffinierte, geruchsschwache Mineralöle vom spez. Gew. 0,800—0,885 und nicht über 6,5 E bei 20° bewähren. Reines Mineralöl ist zur Ölung von Linoleum ungeeignet, da es dies in seinem 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.

J. Mineralschmieröle.

I. Herstellung²⁾.

Nach Abtreibung der leichter siedenden Benzin-, Leuchtöl- und Gasölfractionen aus dem rohen Erdöl (S. 136) verbleiben flüssige Rückstände, welche in Rußland „Masut“, in Rumänien „Pacura“ heißen. Solche Rückstände werden entweder im Rohzustande oder nach Reinigung mit konzentrierter Schwefelsäure als Schmieröle (z. B. für Eisenbahnwagen-, Kleinbahnwagenachsen usw.) benutzt oder, was der Regel entspricht, durch Destillation mit über-

¹⁾ l. c.

²⁾ Engler-Höfer, Bd. III, bearbeitet von L. Singer; Holde, Ein-drücke vom VIII. Internation. Kongreß f. angew. Chem. 1912, Chem.-Ztg. 37, 53 (1913).

hitztem Wasserdampf in einzelne, verschieden zähflüssige Fraktionen und weitere Rückstände zerlegt. Diese Fraktionen werden je nach den gewünschten Eigenschaften des Endproduktes (leichte, schwere Maschinenöle, Zylinderöle) untereinander oder mit Rückständen der Destillation gemischt und nach Bedarf mit konz. Schwefelsäure oder Monohydrat raffiniert, deren Überschuß mit Laugen ausgewaschen wird¹⁾. Da bei diesen Operationen beträchtliche Mengen Öl (bis zu 25%) als solches durch Verharzung und Emulsionsbildung verloren gehen können, wurden die teureren Raffinatöle während des Krieges infolge des Ölmangels nur für diffizilere Verwendungszwecke, z. B. Spinnereispindeln, gewisse Dynamolager, Kältemaschinen usw., benutzt. In letzterer Hinsicht haben die Erfahrungen des Krieges auch für die Friedenswirtschaft wertvolle Fingerzeige für Ölersparung gebracht. Die bei der Refination abfallenden Säureharze werden anderweitig, z. B. nach Abstumpfung mit Kalk, zur Herstellung fester Schmiermaterialien nutzbar gemacht.

Die mit überhitztem Dampf überdestillierten Fraktionen werden durch Luftkühlung (s. Fig. 57, S. 136) nach ihrer Schwere und Zähigkeit geordnet getrennt. L. Singer empfiehlt zur Vermeidung von Zersetzungen und Erzielung höchst entflammbarer Schmieröle, hochschmelzender Paraffine usw. die Hochvakuumdestillation, bei welcher neben überhitztem Dampf ein hohes Vakuum angewendet wird.

In amerikanischen Raffinerien werden Schmieröldestillate aus Erdöl auch vielfach zunächst zur Erhöhung der Leuchtöl- und Benzinausbeute mit direkter Feuerung angetrieben und erst nach erfolgter Abtrennung der leichteren Destillate (durch Redestillation) mit überhitztem Dampf destilliert.

Von den Zylinderölen waren vor dem Krieg die russischen in der Regel Destillate, die amerikanischen und die meisten anderer Herkunft Rückstände der Destillation, die z. T. in Verdünnung

¹⁾ In der Raffinerie der Standard Oil C. of Illinois in Whiting bei Chicago wird bei der Laugung von raffiniertem Illinoisöl statt Natronlauge Ammoniak benutzt, weil sich die Ammoniakseifen besser als Natronseifen auswaschen lassen. Ferner werden in den großen amerikanischen Erdölraffinerien in großem Maßstabe Schmieröle mit Fullererde, also durch Adsorption der Verunreinigung, auf dem Wege der Filtration gereinigt, wobei das in der Bleicherde verbleibende Öl mit Benzin ausgezogen und als geringere dunklere Marke wiedergewonnen wird.

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.

a) Reibungsverminderung.

Die Aufgabe der Schmiermittel besteht darin, an Stelle der hohen Reibung der metallischen, sich aneinander bewegenden Gleitflächen die geringere Reibung des zwischen die Gleitflächen gebrachten Schmiermittels zu setzen ¹⁾. Da nun die Schmieröle einschließlich der festen Schmierfette je nach ihrer Konsistenz verschieden hohe innere Reibung besitzen, so ist es zur Ersparung von Reibungsarbeit erforderlich, den jeweiligen Druck-, Geschwindigkeits- und Temperaturverhältnissen entsprechend das tunlichst dünnstflüssige Öl anzuwenden. Dabei ist insbesondere auch auf die Erhaltung einer genügend starken Schmierschicht Rücksicht zu nehmen. Man benutzt mithin für die unter sehr großer Geschwindigkeit, aber geringen Drucken laufenden Spindeln, für Ringschmierlager von Dynamos, Turbinen usw. dünnflüssige, für schwerbelastete Lager dickerflüssige Öle, für Dampfzylinderschmierung die dickstflüssigen, oft vaselineartigen Öle.

Zur Theorie der Reibung geschmierter Flächen liegen die Arbeiten von Newton, Petroff²⁾, Reynolds³⁾, Striebeck⁴⁾,

¹⁾ Nach dem Ingenieurtaschenbuch der Hütte 1902, S. 203, ist z. B. der Reibungskoeffizient μ bei 31,5 kg/cm² für Stahl auf Gußeisen 0,354, für Messing auf Gußeisen 0,208, während z. B. nach Tower und Thurston bei 36,5 kg/cm² (ebenda S. 213) Stahlzapfen in Bronzeschale (d = 102 mm, l = 152 mm) von oben einseitig belastet, bei Mineralölschmierung $\mu = 0,00123$ bei 8,8 m/s Geschwindigkeit und $\mu = 0,00178$ bei 2,13 m/s ergeben.

²⁾ Neue Theorie der Reibung, Hamburg 1887, Verl. v. Leop. Voß.

³⁾ On the theory of lubrication etc. Philosophical Transactions Royal Society of London 1886 and Scientific Papers Vol. II, p. 228.

⁴⁾ Z. Ver. D. Ing. 46, 341 (1902). Die wesentlichen Eigenschaften der Gleit- und Rollenlager, abgedruckt in den Mitteilungen über Forschungsarbeiten.

Sommerfeld¹⁾, Gümbel²⁾ und wichtige praktische Versuche von G. Schlesinger und M. Kurrein³⁾ vor. Nach Petroff ist der Gesamtreibungswiderstand geschmierter Flächen der inneren Reibung der Öle (d. h. [7]) und der Geschwindigkeit der reibenden Teile direkt, dagegen dem Druck umgekehrt proportional. Hieraus ergibt sich die schon oben bemerkte Auswahl verschiedener zähflüssiger Öle je nach Geschwindigkeit und Druck im Lager. Petroff hat freilich nach Ansicht von Gümbel irrtümlich die konzentrische statt der exzentrischen, von Reynolds zuerst erkannten Lagerung der Welle angenommen, dagegen hat er in Übereinstimmung mit 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. Sommerfeld hat das Problem der Flüssigkeitsreibung behandelt, ohne seine Schlüsse durch Versuche zu stützen; er ist infolgedessen nach Gümbel zu falschen Schlüssen über die Art der Verlagerung der Welle in der Lagerschale gelangt, wenn er auch überhaupt die Verlagerung der letzteren in der Drehrichtung festgestellt hat.

Gümbel kommt wie Ubbelohde⁴⁾ zu dem Schluß, daß die Zähigkeit der Öle (von Gümbel „Schubmodul“ genannt) und der Verlauf der Temperaturkurve bei der Zähigkeit das wichtigste hydrodynamische Kriterium für die Eignung der Schmieröle ist. Die Adhäsion des Schmieröls an den Wandungen, d. h. die äußere Reibung desselben, ist für alle Flüssigkeiten nach Ubbelohde unendlich groß, so daß sie gegenüber der Zähigkeit vernachlässigt werden kann. Diese Adhäsion ist, wie Ubbelohde aus Versuchen von E. Warburg, Couette und eigenen Versuchen ableitet, 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 bei allen als unendlich groß anzunehmen ist.

¹⁾ Z. f. Mathematik u. Physik 1904, 97.

²⁾ „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.

³⁾ Werkstattstechnik, 1916, Heft 1—3.

⁴⁾ Petrol. 7, 773, 882, 983 (1912/13).

Zur Stütze dieser Auffassung erwähnt Ubbelohde Ausflußversuche von Wasser in Glaskapillaren, die noch mit Öl benetzt waren; obwohl das Wasser infolgedessen nicht die Wände benetzte, wurden dieselben Ausflußzeiten wie bei den von Öl völlig gereinigten Kapillaren gefunden, welche von Wasser benetzt wurden. Wenn mithin die innere Reibung der Schmieröle, d. h. $[\eta]$ oder (η) die wichtigste Konstante für deren Beurteilung ist, so weist doch derselbe Autor gleichzeitig darauf hin, daß das Benetzen der Schmieröle, d. h. ein möglichst geringer Randwinkel und die geringe Oberflächenspannung der eigentlichen Öle deshalb für ihre dynamische Wirkung von größter Wichtigkeit sind, weil diese Eigenschaft der echten Öle im Gegensatz zu Flüssigkeiten mit größerer Oberflächenspannung (Quecksilber, Wasser) das Eindringen der Schmieröle in die engen Räume zwischen den Gleitflächen erst vermittelt.

In seinen späteren Ausführungen über die Theorie der Reibung geschmierter Flächen stellt Ubbelohde aber, ohne auf die Oberflächenspannung weiter einzugehen, 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 ist deshalb der Ansicht, daß Prüfungen auf Ölprobiermaschinen zur Beurteilung der Schmierfähigkeit sich erübrigen, wenn man die weit einfachere zu bestimmende Zähigkeit ermittelt, nach der man die Reibungskoeffizienten auf diesen Maschinen vorhersagen könne.

Ein gewisser Parallelismus zwischen den Reibungskoeffizienten auf der Martensschen Maschine und den Zähigkeiten der Öle war auch dem Konstrukteur nicht unbekannt; er erstreckt sich freilich nur auf das Gebiet der flüssigen Reibung bei der genannten Maschine und ist auf andere praktische Verhältnisse nicht ohne weiteres übertragbar. Dementsprechend zeigen auch G. Schlesinger und M. Kurrein¹⁾ an Versuchen mit Voltolölen (d. h. künstlich durch Glimmentladungen eingedickten tierischen Ölen oder Mischungen dieser mit Mineralschmierölen), die sie auf dem Spindelkasten einer Schnelldrehbank auf ihren mechanischen Wirkungsgrad (Kraftleistung und Reibung, sowie Temperaturkurve) im Vergleich zu normalen Mineralmaschinenölen prüften,

¹⁾ loc. cit.

daß ein Rückschluß aus den Zahlen der bekannten Ölprobiermaschinen (Martens und Ossag) oder den spezifischen Zähigkeiten auf die Leistungsfähigkeit der Öle im praktischen Betriebe nicht immer möglich sei; deshalb wären zur endgültigen Entscheidung über den Gebrauchswert eines Öles praktische Dauerversuche der von ihnen gewählten Art oder andere, dem jeweiligen Verwendungszweck angepaßte praktische Versuche nötig. Für den Praktiker kommt es nach Schlesinger ¹⁾ darauf an, durch die Prüfung zu erfahren, um wieviel er durch Anwendung eines bestimmten Öles den Kraftverbrauch seines Betriebes (z. B. Werkstatt) herabsetzen könne. Eine solche Information könne nach vorstehendem weder die Zähigkeit noch der Versuch auf einer der bekannten Ölprobiermaschinen geben.

Diese Einwände gegen die aus den Zähigkeitswerten und den Reibungskoeffizienten auf der Ölprobiermaschine gezogenen Schlüsse auf den Schmierwert des Öls sind gewiß beachtlich. Aber es ist auch, wie oben angedeutet wurde, von dem Konstrukteur der Martens-Maschine nicht beabsichtigt gewesen, die auf dieser ermittelten Reibungskoeffizienten auf abweichende praktische Versuchsbedingungen ohne weiteres übertragen zu wollen. Wie übrigens auch G ü m b e l und Ubbelohde bemerkt haben, ist der Reibungskoeffizient im geschmierten Lager nicht nur von der Zähigkeit des Öles, dem Druck und der jeweiligen Geschwindigkeit, sondern auch von der Form des Lagers, insbesondere von der Differenz der Radien von Lagerschalen und Zapfen abhängig. Letzterer Einfluß ist bei den gebräuchlichen Ölprobiermaschinen nicht berücksichtigt, z. B. habe das Lager der Martens-Maschine (drei schmale Stege) von den gebräuchlichen Lagern ganz abweichende Form (siehe S. 262).

Da nun z. B. fette Öle tatsächlich weit besser als etwa gleich zähflüssige oder etwas zähflüssigere Mineralöle schmier-schicht-haltend wirken, so dürften wahrscheinlich neben der Zähigkeit, wie oben angedeutet, noch andere bisher noch nicht genügend beachtete dynamische Eigenschaften der Öle, z. B. Oberflächenspannung, Randwinkel usw. eine größere Rolle beim Schmier-vorgang spielen. Daher sind noch weitere Studien dieser Fragen erforderlich, um für die Beurteilung der Schmierwirkung der Öle

¹⁾ Diskussion zum Vortrag von G ü m b e l über das Problem der Lagerreibung im Berliner Bezirksverein Deutscher Ing. (s. S. 241, Fußnote 2).

im chemischen Laboratorium feststellbare weitere Anhaltspunkte zu erhalten.

Einstweilen wird man sich — von den erörterten physikalischen und chemischen Anforderungen abgesehen — mit der Feststellung der Zähigkeit der Öle aus Erdöl, Braunkohlen- und Steinkohlenteer, sowie synthetischer Öle als der wichtigsten, einfach zu ermittelnden dynamischen Konstante zur Beurteilung der Öle begnügen, daneben einfache Benetzungsversuche auf Metallplatten anstellen und einer späteren Zukunft die Mitverwertung anderer dynamischer Konstanten vorbehalten.

Die in Friedenszeiten an die Zähigkeit der Mineralöle für verschiedene Verwendungszwecke gestellten Anforderungen sind unter Lieferungsbedingungen, S. 296 und S. 298 ff. angegeben. Während des Krieges sind diese Bedingungen vielfach gemildert worden, insbesondere hat man für schwere Maschinenlager, Großgasmotoren, Automobilzylinder usw. wesentlich dünnere Öle benutzt; es mag sein, daß auch in der Zeit nach dem Krieg die jetzt gemachten Erfahrungen erheblich nachwirken werden. Hierüber schon jetzt zahlenmäßige Vorschläge zu machen, erscheint aber nicht tunlich, bevor stetigere Produktionsverhältnisse und weitere Beurteilungsunterlagen vorliegen.

b) Temperaturbeständigkeit.

Die Schmieröle sind je nach dem Verwendungszweck den verschiedensten Temperaturen ausgesetzt, in der Eismaschine -20° , bei Maschinen zur Erzeugung flüssiger Gase weit unter -100° , weshalb bei diesen Benzin oder Graphit als Schmiermittel benutzt wird, und im Heißdampfzylinder steigt die Temperatur auf über 300° . Im Explosionszylinder des Gasmotors herrschen trotz der Kühlung der Wände durch Wasser oder Luft noch erheblich höhere Temperaturen.

Eisenbahnwagenöle, Förderwagenöle usw. sind ebenfalls Temperaturen bis unter -20° ausgesetzt und müssen daher bei diesen Kältegraden tunlichst so flüssig bleiben, daß der Schmiervorgang nicht gestört wird. Prüfung S. 51 und 264.

Deshalb werden sowohl an Kältepunkt wie an Flammpunkt bzw. die quantitativ zu ermittelnde Verdampfbarkeit je nach dem Verwendungszweck besondere mehr oder weniger strenge Anforderungen gestellt (s. Lieferungsbedingungen S. 298 ff.). Während

des Krieges sind naturgemäß, weil das kältebeständige paraffinfreie russische Öl und das sehr hoch entflammbare amerikanische Zylinderöl fehlte, auch die Anforderungen an die Temperaturbeständigkeit etwas herabgesetzt worden. Um wegen der niedrigeren Entflammbarkeit der Zylinderöle (Naßdampföle 220 bis 240°, Heißdampföle 280—290° im offenen Tiegel) einen Ausgleich zu schaffen, wurden vielfach geringere Dampfüberhitzungen benutzt.

c) Chemische Unveränderlichkeit.

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 Asphalt, der in Benzin unlöslich ist oder in ätherischer Lösung durch Alkohol ausgefällt wird (s. S. 144 ff.), Verharzungen und Erhöhung der Reibung, im Motor- oder Dampfzylinder Krusten- und Rückstandsbildung veranlassen kann. Deshalb sind auch in bezug hierauf besondere Anforderungen in Friedenszeiten gestellt gewesen. Während des Krieges sind naturgemäß auch in dieser Hinsicht die Anforderungen herabgesetzt worden, weil die Abscheidung des Asphalts aus den Ölen durch Schwefelsäure mit beträchtlichen Materialverlusten verknüpft ist. Aus ähnlichem Grunde sind auch während des Krieges, wie S. 239 erwähnt, viel unraffinierte Destillate zur Schmierung von Maschinen, Transmissionen, Motoren, Kurbeln, Kreuzköpfen, Luftpumpen, Kompressoren usw. benutzt und nur bei den genannten diffizileren Verwendungszwecken gereinigte Destillate herangezogen worden.

Zur Erfüllung der Anforderung an chemische Widerstandsfähigkeit und Reinheit dürfen die Öle auch keine trocknenden Öle oder Harzzusätze, auch nicht einmal ganz geringe 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. Lieferungsbedingungen S. 303), weil sie in diesem Fall keine schädigenden Wirkungen auf die Lager ausüben.

Dagegen ist bei Dampfturbinenölen Säurefreiheit und das Erfordernis, auch bei langer Betriebsdauer, also langer Einwirkung von Luft und erhöhter Temperatur keine Säure zu bilden, wichtig, weil sonst bei der Eigenart der Schmierung (Umlaufschmierung)

und den oft mehrtausendstündigen Betriebsperioden sich aus den freien Säuren und dem Metall der Gleitflächen Seifen bilden können, welche mit Öl und hinzutretenden Dampfkondensaten schlammige Emulsionen entstehen lassen.

Daher wird bei Turbinenölen auch häufig, ähnlich wie bei Transformatorenölen, die sog. Verharzungszahl (Kißling) bestimmt, welche über die Bildung organischer Säure unter Einfluß von Erhitzung und Luftzufuhr zahlenmäßigen Aufschluß gibt.

d) Löslichkeit.

Soweit Mineralschmieröle nicht erhebliche Mengen Asphalt oder mechanische Verunreinigungen oder endlich Verdickungszusätze von neutralen Seifen enthalten, sind sie in Benzin, Benzol, Schwefelkohlenstoff, gechlorten Kohlenwasserstoffen oder Äther völlig löslich. Sie eignen sich wegen ihrer Löslichkeit in Benzin daher nicht zur Schmierung der Flugzeug-Umlaufmotoren (Gnommotoren), für welche bereits früher in Frankreich das in Benzin nicht lösliche Rizinusöl benutzt wurde. Die Schwerlöslichkeit in Benzin ist für die Schmieröle des Umlaufmotors erforderlich, da hier die Öle und Benzin gleichzeitig eingespritzt werden.

e) Sonstige Verwendungen von Mineralschmierölen.

1. Zu Schmierfetten usw.; ölfreie Schmiermittel.

Zur Ersparung von Schmieröl und an Stellen, wo Ölschmierung un bequem zu bedienen ist, z. B. bei hochgelegenen Transmissionslagern, bei Exzentrerscheiben usw. benutzt man sog. konsistente Fette oder Starrschmieren (Tovotefette), die in der Regel aus Auflösungen von Kalk-, Magnesia- oder Alkaliseifen in Mineralölen und wenig Wasser bestehen (s. S. 311). Auch Graphit wird sowohl Mineralschmierölen als auch konsistenten Fetten zur Ersparung von Öl zugesetzt (s. S. 320).

Elektrisch leitfähige Schmiermittel, die Graphit oder naphthen-saure Salze enthalten, werden für besondere Zwecke, z. B. Gleitkontakte usw. hergestellt (s. S. 309).

Schiffsmaschinenöle für die kalt gehenden Teile bestehen aus Mischungen von Mineralölen mit eingedickten fetten Ölen (meistens Rüböl, s. S. 544).

Auch Schmieröle für die feinen Triebwerke der Torpedomaschinen müssen fettes Öl neben dünnflüssigem Mineralöl enthalten.

Ebenso bestehen feinere Uhren- und andere Chronometeröle z. T. oder ganz aus reinem Knochenöl.

Sauerstoffkompressionszylinder werden mit wässrigem Glycerin geschmiert, da Mineralöle in ihnen verbrennen würden.

Chlorkompressionsmaschinen werden mit konzentrierter Schwefelsäure geschmiert, weil Chlor Mineralöle zerstören würde. 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.

2. Kühl-, Gleit- und Härteöl.

Mineralschmieröle werden auch den verschiedenen wasserlöslichen Bohrölen (Auflösungen von Alkaliseifen aus Fettsäuren, Montanwachs, Buchenholz- und Kienteer, von Sulfit-Zellstofflaugen, Glycerinpech usw.) zugesetzt (S. 340). Ferner werden sie unmitttelbar bei Metallbearbeitung als Kühl- und Gleitöl benutzt, wenn die wässrigen Seifenlösungen infolge von Rostgefahr usw. nicht ausreichen.

Zum Härten von Stahl haben sich tierische Fette, z. B. Talg bewährt, jedoch werden bei Fettmangel auch Mineralölzusätze benutzt.

3. 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 ungenützt abfließen. Vielfach werden ihnen noch Vaseline, Wollfett oder bei Gewehrölen auch Seifen zur Neutralisation der nitrosen Gase des rauchlosen Pulvers usw. zugesetzt¹⁾.

4. Formenöle²⁾.

In der Metallgießerei werden Mineralschmieröle als Bindemittel für den Formensand an Stelle des teureren Leinöls im reinen Zustand oder als Zumischung zu anderen Ölen benutzt.

¹⁾ D. R. P. 261070 von Ubbelohde, s. a. Holde, Ber. 48, 14 (1915).

²⁾ Seifensiederztg. 38, 121 (1911).

5. Spinnöle.

Dünne Mineralschmieröle werden als Zusatz zum Olein oder Olivenöl zum Einfetten der Garne vor dem Verspinnen benutzt.

6. Transformatoren- und Schalteröle.

Eine große Verwendung haben die Mineralöle wegen ihrer isolierenden Eigenschaften in der Elektrizitätsindustrie als Transformatoren- und Schalteröle gefunden. Über die an diese zu stellenden Anforderungen s. S. 230 ff.

III. Die Bedeutung der Schmiervorrichtungen¹⁾.

Die Wahl bzw. Konstruktion der Schmiervorrichtungen, auch die Lage der Schmiernuten ist, wie man neuerdings immer mehr erkannt hat, von weitesttragender Bedeutung. Eine gewisse Kenntnis dieser Verhältnisse ist für Fragen der technischen Schmierölprüfung unerlässlich; da sie aber naturgemäß in erster Linie den Maschineningenieur angeht, sollen hier nur die wichtigeren Gesichtspunkte in Betracht kommen, soweit sie die Ersparnis an Öl und Vermeidung von überflüssiger Reibung und sonstigen Störungen (Verstopfungen der Schmierkanäle, Rückstandsbildung usw.) betreffen.

Man kann die Schmiervorrichtungen einteilen in

a) nur örtlich angebrachte

(Tropföler, Dochtöler, Schmierhähne, Ringschmierlager, Kugellager, Staufferbüchsen, Kalypsollager für konsistente Fette usw.).

Die Docht- und Nadelöler schmieren auch bei Stillstand der Maschine, wenn man nicht die Döchte oder Nadeln aus den Röhren herauszieht. Die Wirkung dieser Öler wird natürlich durch mechanische Verunreinigungen oder sonstige feste Ausscheidungen der Öle (Seifen, Graphit usw.) sehr beeinträchtigt, weil sie die Schmierkanäle verstopfen können.

Die Ringschmiervorrichtungen beruhen darauf, daß ein exzentrisch auf der Welle hängender Ring in ein unter der Welle

¹⁾ M. Rudeloff, Z. Ver. d. Ing. 33, 1047; Künkler, Die Maschinenschmierung; L. Singer, Die Verwendung des Erdöls usw. in Engler-Höfer, Das Erdöl, Bd. IV, S. 619; derselbe, Über die Schmierung von Maschinenteilen, Petrol., 7, 1307 (1911/12); Gumbel, Einfluß der Schmierung auf die Konstruktion, Vortrag, gehalten auf der XVIII. ordentl. Hauptversammlung der Schiffbautechn. Ges. 23. Nov. 1916.

im Lager angebrachtes Ölbad taucht und bei Umdrehung der Welle jedesmal Öl zwischen diese und die obere Lagerfläche bringt. Das überschüssige Öl fließt stets 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. Die heute allgemein bei Dynamos und auch schon viel bei Transmissionen eingeführten Ringschmierlager werden in immer fortschreitendem Maße benutzt. Sehr ökonomisch sowohl in bezug auf Öl- als auch hinsichtlich Reibungsersparnis 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.

Bei den 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. 312).

Graphit wird auch in Form von Stiften, sog. Carbonstiften, die ein Bindemittel enthalten, in die Lager eingelassen (s. a. S. 328).

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 Ölkämen 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 Ölteile werden gesammelt, von Wasser und mechanischen Verunreinigungen durch Dekantieren und Filtrieren gereinigt und wieder benutzt. Beim Ringschmierlager verbleibt das Öl gänzlich im Ölbehälter und wird nur nach langer Betriebsdauer und nach Bedarf (z. B. nach $\frac{1}{2}$ Jahr oder 1 Jahr) erneuert.

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 Auffangbehälter 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 Ölverbrauch zum Schmieren 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.

IV. Äußere Erscheinungen.

Farbe, Grad der Durchsichtigkeit, Geruch und Konsistenz geben bereits wertvollen Anhalt zur Beurteilung der Schmieröle und des erforderlichen Prüfungsgangs; sie werden in der Regel im 15 mm weiten Reagenzglas beobachtet.

a) **Farbe.** Bei hellen Ölen ist die Farbe in 10 cm dicker Schicht anzugeben; kolorimetrische Messungen, wie für Petroleum, kommen für Schmieröle nicht in Frage. Nach Beschlüssen der I.P.K. 1912 wird die Färbung in der Regel durch den bloßen Augenschein im Reagenzglas (15 mm Weite), in besonderen Fällen in parallelepipedischen 10 cm hohen, 10 cm breiten und 15 mm weiten Gefäßen aus reinem weißen Glas von 5 mm Wandstärke, im durchfallenden und auffallenden Lichte festgestellt.

Die Farbe variiert je nach dem Reinigungsgrad von wasserhell (Paraffinum liquidum) über gelb, rötlichgelb usw. bis blutrot im durchfallenden Licht. Die nicht mit Entscheidungsmitteln (Nitronaphthalin, Anilinfarbstoffen) behandelten hellen Öle fluoreszieren sämtlich, amerikanische Öle mit stark grasgrünem, russische mit bläulichem Schimmer, der besonders gut an einem Tropfen auf schwarzem Glanzpapier zu beobachten ist; entscheinte Mineralöle und fette Öle erscheinen bei dieser Probe tiefschwarz.

Öle, welche erhebliche Mengen Destillationsrückstände enthalten und nicht über Fuller- oder Floridaerde (Aluminiummagnesiumhydrosilikat) filtriert wurden, sind undurchsichtig und braun- bis grünschwarz im auffallenden Lichte. Hierher gehören die Eisenbahnwagen- und Lokomotivöle, Bergwerks- und sonstige Kleinbahnöle. Sämtliche Maschinenöle sind destilliert, also im Reagenzglas durchsichtig (vgl. auch S. 245).

b) **Konsistenz.** Zur Beurteilung der Konsistenz (zahlenmäßige Bestimmung S. 10 ff.) sind folgende Unterschiede nach dem Augenschein festzusetzen:

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.

Bei Dampfzylinderölen bewirken Bewegungen und Temperaturschwankungen vor der Prüfung öfter recht wechselnde Konsistenz; das eine Mal erscheinen sie nicht fließend, das andere Mal fließend.

Zur einheitlichen Beurteilung der Konsistenz werden die Öle vor der Prüfung im 15 mm weiten Reagenzglas 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 verraten sich häufig durch ihre fadenziehende Beschaffenheit beim Ablauen vom Glasstab oder beim Proben zwischen den Fingern (Prüfung siehe S. 293). 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.

c) Geruch. Beim Verreiben des Öles auf der Hand oder beim schwachen Anwärmen tritt der charakteristische Geruch deutlich hervor. Ein leimartiger Geruch bei Mineralzylinderölen weist in der Regel auf Gegenwart von Knochen- oder Klauenfett hin, welche bei ihrer Herstellung (Auskochung von Knochen und Klauen) leimartig riechende Teile aufnehmen. Sehr charakteristisch ist auch der Geruch des rohen Rüböls oder des Senföls, ferner des Harzöls und Steinkohlenteeröls. Der eigenartige Geruch mancher Öle kann durch gehörige Behandlung mit Dampf oder chemisch wirkenden Agenzien oder durch Zusatz von Nitrobenzol in vielen Fällen derartig verringert werden, daß er selbst bei größeren Zusätzen der betreffenden Öle nicht mehr erkennbar ist.

d) Trübungen. 1. 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 rühren von Paraffin oder Erdwachs her, die als natürliche Bestandteile des Öls vorkommen, vereinzelt auch als Verdickungsmittel zu leicht flüssigen Zylinderölen zugesetzt werden. Diese durch feste Kohlenwasserstoffe hervorgerufenen Trübungen unterscheiden sich von den unter 2. angegebenen dadurch, daß beim An-

wärmen des Öls auf 40—50° die Trübung verschwindet und nach dem Erkalten allmählich wiederkehrt.

2. Durch Wasser bedingte Trübungen entstehen schon durch geringe Wassermengen; sie verschwinden beim Erwärmen unter 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. 104).

e) **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 $\frac{1}{3}$ mm Maschenweite erkennen. Bestimmung S. 105.

V. Spezifisches Gewicht.

Bestimmung und Bedeutung dieser Konstante s. S. 2 ff. Für Schmierzwecke benutzt man, bei sonst gleichen Eigenschaften, lieber Öle mit niedrigem spez. Gewicht, da für den Schmiervorgang nur das Volumen des vorhandenen Öls, nicht aber sein Gewicht maßgebend ist, so daß der Nutzinhalt von 1 kg Öl bei niedrigem spez. Gewicht ein größerer ist als bei höherer Dichte.

Nach Mendelejeff sind folgende Temperaturkorrekturen für die spez. Gewichte bei hochsiedenden russischen Petroleumdestillaten verschiedener Siedegrenzen anzubringen:

Tabelle 42.

Für spez. Gewicht	Korrekturen für 1° Temperaturunterschied
von 0,860—0,865	0,000 700
„ 0,865—0,870	0,000 692
„ 0,870—0,875	0,000 685
„ 0,875—0,880	0,000 677
„ 0,880—0,885	0,000 670
„ 0,885—0,890	0,000 660
„ 0,890—0,895	0,000 650
„ 0,895—0,900	0,000 640
„ 0,900—0,905	0,000 630
„ 0,905—0,910	0,000 620
„ 0,910—0,920	0,000 600

VI. Ausdehnungskoeffizient.

Bestimmung S. 7 ff.

a) Die Werte für α betragen bei schweren, zähflüssigen Mineralmaschinen- und Wagenölen ($d > 0,908$) zwischen $+20$ und $+78^\circ$: $0,00070$ — $0,00072$, steigend mit der Temperatur wie bei sonstigen homogenen Flüssigkeiten. Bei den Ölen, die unter 20° feste Vaseline- oder Pechteilchen suspendiert enthalten, ist zwischen 12 und 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, vgl. auch Tab. 43 u. 44 und Fig. 92 (S. 256).

Das Paraffin erleidet beim Schmelzen größere Ausdehnung als die flüssigen Ölteilchen, daher sind die spez. Gewichte und die Flüssigkeitsgrade der völlig flüssigen Auflösungen von Paraffin in anderen Ölen niedriger als die entsprechenden Werte der ursprünglichen Öle. Auflösungen von 1 — $1\frac{1}{2}\%$ Paraffin in paraffinarmen russischen Ölen verringern den Flüssigkeitsgrad um 10 — 15% , das spez. Gew. um $0,001$ — $0,003$.

Bei leichtflüssigen, zum Schmieren leichtgehender Teile, z. B. von Spindeln, kleinen Dynamos usw., benutzten Ölen ($d < 0,905$ bei 15°) ist α höher als bei schweren Maschinenölen, nämlich $0,00072$ bis $0,00076$ zwischen 20 und 78° . Für rumänische Erdölresiduen ist nach Singer $\alpha = 0,00073$ — $0,00079$.

α ist bei Mineralölen verschiedener Herkunft, aber gleicher Zähigkeit erheblich verschieden, was den Unterschieden der chemischen Zusammensetzung entspricht; ferner läßt die erwähnte Änderung von α beim Erhitzen der Öle leicht schmelzbare Paraffin- oder Pechteilchen erkennen (vgl. Fig. 92).

In Tab. 43 und 44 sind die Ausdehnungskoeffizienten amerikanischer Zylinder- und Maschinenöle im Vergleich zu sonstigen Eigenschaften dargestellt.

b) Die Korrektur für die Umrechnung des spez. Gewichts von einer gegebenen Temperatur auf eine höhere oder niedere beträgt für 1° $\alpha \times$ spez. Gewicht (s. S. 3), bei flüssigen Mineralschmierölen für je 1° $0,00063$ — $0,00072$ oder etwa $0,00068$ im Mittel.

Die Korrektur für die spez. Gewichte der vaselinartigen, sehr schwerflüssigen Zylinderöle, bei denen α zwischen $0,000777$

Tabelle 43.

Lfd. Nr.	Farbe, Durchsicht	Spez. Gew. bei 15° × 10 000	E bei		ep im Reagenzglas °C Konsistenz	fp Pensky-Martens °C	$\alpha \cdot 10^6$ zwischen °C 20—35,35—61 61—78
			100°	180°			
1	dunkelgrün, undurchsichtig	8946	2,97	1,32	+ 25 dicksalbig	232	869 755 730
2	grün-schwarz, undurchsichtig	9078	3,90	1,40	—	270	896 734 709
3	dunkelgrün, undurchsichtig	9028	3,91	1,36	0 dicksalbig	267	829 788 710
4	desgl. undurchsichtig	9030	3,91	—	0 dünn-salbig	270	846 712 696
5	grün-schwarz, undurchsichtig	9029	4,27	1,40	—	269	806 700 710
6	braun-schwarz, undurchsichtig	9166	6,00	1,51	—	278	781 702 683
7	schwarz, undurchsichtig	9165	6,40	1,53	—	293	670 711 694

Tabelle 44.

Lfd. Nr.	Farbe, Durchsicht	Spez. Gew. bei 15° × 10 000	E bei		fp Pensky-Martens °C	$\alpha \cdot 10^6$ zwischen °C 20—35,35—61 61—78
			20°	50°		
1	grünlichgelb, klar	8994	9,5	2,70	201	726 732 740
2	grün, braunrot, klar	8932	19,2	4,35	197	741 733 736
3	grün, braunrot, durchscheinend	8834	25,1	5,50	186	726 738 757

Amerikanische Maschinenöle



Fig. 92. Veränderungen des Ausdehnungskoeffizienten von Mineralölen mit der Temperatur.

und 0,000876 gefunden wurde¹⁾, ist im Mittel zu 0,00075 anzunehmen. Vereinzelt wurden auch niedrigere Werte gefunden.

VII. Zähigkeit.

Wie S. 10 und 240 gezeigt wurde, ist die Zähigkeit die wichtigste, im chemischen Laboratorium leicht zu bestimmende, dynamische Konstante der Mineralschmieröle; sie gibt bei genügend frischen fetten Ölen, die nicht durch Polymerisation oder Oxydation oder beide Einflüsse eingedickt sind, gleichzeitig ein Kriterium für die Reinheit der Öle (s. Tab. 95—98, S. 574 ff.), bei Mineralölen bietet sie nur einen rein dynamischen Beurteilungsmaßstab dar. Die praktischen Erfahrungen an den verschiedenen Betriebsmaschinen haben gelehrt, welche Zähigkeitswerte etwa für die verschiedenen Verwendungszwecke in Betracht kommen (s. die Lieferungsbedingungen S. 298 ff.). Die hierbei zum Ausdruck gelangenden Grundsätze decken sich im wesentlichen auch mit den von Petroff u. a. theoretisch entwickelten, S. 241 ff. besprochenen Anforderungen, welche je nach Druck, Geschwindigkeit der Gleitflächen und Temperatur an das Schmiermittel zu stellen sind.

L. Singer²⁾ gibt folgende beachtenswerte Einteilung der Öle nach Englergrad und Flammpunkt (P.M.):

1. Spindelöle sind Öle bis zu E 3,5/50° C und 5—15/20°, fp. 140—200° P.M., sie dienen für alle Maschinen mit geringem Druck und größerer Geschwindigkeit; hierher gehören Öle für Separatoren, Zentrifugen, Turbinen, leichte Transmissionen, schnelllaufende Dampfmaschinen bis 20 P.S., Elektromotoren, Dynamos, Fahrräder, Nähmaschinen, Schnellpressen, hydraulische Anlagen, Autogetriebe, Kompressoröle für Eismaschinen.

2. Leichte Maschinenöle E 3,5—5,5/50°, bis 25/20°, fp. 170 bis 220° P.M., dienen als Ersatz für Rüböl und Olivenöl für Transmissionen, für alle oben genannten Zwecke, wo schwere Spindelöle benutzt werden, auch für Ventilatoren, Dreschmaschinen, mäßig rasch laufende Dampfmaschinen mit nicht zu hohem Lagerdruck, Lokomobilen usw.

3. Schwere Maschinenöle von E 5,5/50° bis 60 bei 20° aufwärts, fp. 190—220 P.M. Die Öle von E > 3/100° gelten als Zylinder-

¹⁾ Mitteilungen, Ergänzungsheft V, 23 (1895).

²⁾ Engler-Höfer, Das Erdöl, Bd. IV, S. 634ff.

deröle. Werden bei allen schwer belasteten Maschinen, Transmissionen, schweren Maschinen für Kraftzentralen usw. benutzt.

S. 19 ff. ist vorgeschlagen worden, die Englergrade fallen zu lassen und dafür die auf Wasser von 20° (genau $20,2^{\circ}$) bezogene spez. Zähigkeit zu setzen. Wie S. 21 und 40 gezeigt ist, stehen die Englergrade zu den letztgenannten dynamischen Konstanten in einfacher Beziehung. Die spez. Zähigkeiten (Wasser von $20,2^{\circ} = 1$) betragen etwa das 6,9fache der Englergrade vom Englergrad 10 an aufwärts. Bei niederm Englergrad z. B. $7,24-3,7$ fällt der Koeffizient für die Umrechnung von $6,77$ auf $6,30$. Für sehr dünnflüssige, z. B. petroleumartige Öle vom Englergrad 1,26 ist der Multiplikationsfaktor kaum halb so groß. Die genaueren Zahlen für $[\eta]$ und (η) , bezogen auf Wasser von $20,2^{\circ}$, lassen sich für Öle vom Englergrad < 10 mit Hilfe der wie folgt modifizierten Ubbelohdeschen Umrechnungsformel (S. 21)

$$\text{I. } [\eta] = (4,072 E - 3,518/E) \text{ s. } 0,0179$$

aus den Englergraden berechnen. In der einfachen Ubbelohdeschen Formel II ist die auf Wasser von 0° bezogene spez. Zähigkeit

$$\text{II. } (\eta) = (4,072 E - 3,518/E) \text{ s.}$$

Multipliziert man (η) mit der absoluten Zähigkeit von Wasser bei 0° , $0,0179$, so erhält man gemäß Formel I $[\eta]$, das mit 100 multipliziert, nach den Ausführungen S. 20 die spez. Zähigkeit, bezogen auf Wasser von $20,2^{\circ}$, ergibt.

Im folgenden sind in der Regel die Zähigkeiten, um vorläufig noch den Lieferungsbedingungen und der sonstigen Gewöhnung der Technik und des Handels Rechnung zu tragen, und da ja die Umrechnungszahlen zur Ermittlung der spez. und absoluten Zähigkeit im vorstehenden angegeben sind, als Englergrade angegeben. Es muß einem späteren Zeitpunkt vorbehalten bleiben, nur noch mit den unmittelbaren dynamischen Werten (η) oder $[\eta] \times 100$ zu rechnen.

Wie die Zähigkeitsbestimmungen am zweckmäßigsten auszuführen sind, ist S. 38 beschrieben.

Die Darstellung einer kleinen, von G. Meyerheim vorgeschlagenen Verbesserung an dem S. 39 und 40 beschriebenen neuen Viskosimeter von Holde sei hier noch kurz nachgeholt. In dem U-förmig gebogenen Rohr n des Quecksilberdruckreglers no steigt das Quecksilber bei zu-

fälligem Nachlassen des Kochens des Wassers in B leicht infolge Kondensation und Druckverminderung in dem Raum oberhalb des Quecksilbers nach B über. Diesem Übelstand wird durch das nebenan (Fig. 93) gezeichnete Rückschlagventil p begegnet, welches in dem U-Rohr am absteigenden, in das Quecksilber eintauchenden Schenkel angebracht ist.

In der Technik und wohl auch in zahlreichen Untersuchungslaboratorien findet man heute noch immer statt der Engler-Apparate mit geschlossenem Wasserbad solche mit offenem Ölbad. Diese Apparate sollten wegen der S. 24 und auch bereits in der 4. Auflage dieses Buches S. 139 erwähnten unzulässigen Überhitzung des Ausflußröhrchens durch das bei höheren Temperaturen (70—100°) stets zu hoch erhitze Ölbad unbedingt verworfen werden, auch schon deshalb, weil die Temperaturregelung im Ölbad weit umständlicher ist, besonders für Versuche bei 100°, als beim Wasserbad.

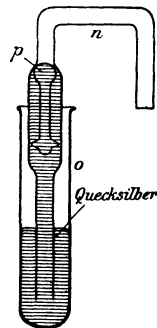


Fig. 93. Rückschlagventil beim Druckregler des Viskosimeters von Holde.

VIII. Die mechanische Prüfung der Öle auf der Ölprobiermaschine.

a) Allgemeines.

Die unmittelbare mechanische Prüfung des Reibungswertes der Öle geschieht in der Praxis oft auf einfachen, den Fabrikbedürfnissen angepaßten Einrichtungen, bestehend aus Versuchszapfen mit Lager, in letzteres eingelassenem Thermometer und irgendwelchen Vorrichtungen zur Messung der zur Umdrehung der Welle erforderlichen Leistung (z. B. bei elektrodynamischem Antrieb Messung des Wattverbrauchs); letztere gibt den Maßstab für die Größe der Reibung im geschmierten Versuchslager, welches möglichst in seiner wesentlichen Einrichtung den Transmissionslagern oder anderen zur Beurteilung in Frage kommenden Lagern der Fabrik usw. angepaßt ist. Besonders bemerkenswert ist die von Schlesinger und Kurrein vorgeschlagene praktische Prüfung auf einer Spindeldrehbank (s. S. 242 f.).

Die in der Literatur bekannt gegebenen sog. Ölprobiermaschinen 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 teilweise S. 241 bemerkt wurde, vom Flächendruck, von der Geschwindigkeit der rotierenden Welle, von Temperatur und Dicke der Schmierschicht, vom Lager- und Zapfenmetall, dem Bearbeitungszustand des letzteren, insbesondere auch sehr erheblich von der Differenz der Radien von Lagerschale und Zapfen ab.

Die verschiedenen Ölprobiermaschinen weichen nun 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 die auf ihnen ermittelten Reibungskoeffizienten weder untereinander vergleichbar sind, noch ohne weiteres auf praktische Fälle übertragen werden können; sie gelten vielmehr nur für die Arbeitsbedingungen jeder einzelnen Maschine, gestatten aber immerhin, einzelne Fragen, z. B. die Einflüsse von Zusätzen von Graphit, Kautschuk usw. zu den Ölen auf die Reibungsminderung bzw. -erhöhung zu studieren (s. S. 292, 326).

Für manche Verwendungszwecke, z. B. für die Schmierung der Dampf- und Gasmotorzylinder, der Heißdampfturbinen usw., sind die entsprechenden Bedingungen auf den bekannteren Ölprobiermaschinen überhaupt noch nicht hergestellt.

Bei der Auswahl der Öle für solche Fälle, in denen die Bedingungen des praktischen Gebrauchs nicht genau zu ermitteln, sondern nur summarisch anzugeben sind, hält man sich an bekannte Ölsorten, die sich nach den Betriebserfahrungen in ähnlichen Fällen bewährt haben, oder man stellt unmittelbar praktische Versuche auf den in Frage kommenden Maschinen unter gleichzeitiger Ermittlung des Verbrauchs an. Im ersteren Fall sind die bewährten Öltypen durch die chemischen und physikalischen Eigenschaften im allgemeinen genügend charakterisiert.

b) Die Ölprobiermaschine von A. Martens.

Im Prinzip der Messung der Reibung geht Martens auf die Thurstone'sche Maschine zurück. Die im Kgl. Materialprüfungsamt benutzte Maschine ist auch in kleinerem, für die Bedürfnisse der Praxis konstruierten Modell (Fig. 94 u. 94a) gebaut¹⁾. Der Kon-

¹⁾ Zu beziehen von der Deutschen Waffen- und Munitionsfabrik in Karlsruhe. Eingehende Beschreibung: Mitteilungen 8, 1 (1890).

strukteur will die bei Transmissionen und sonstigen Achslagern am häufigsten vorkommenden Fälle der horizontal gelagerten

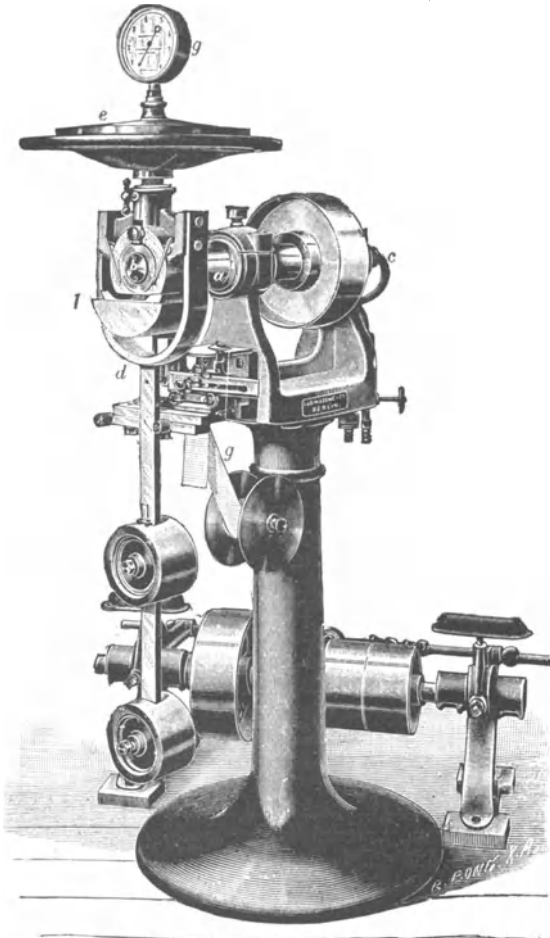


Fig. 94. Ölprobiermaschine von Martens.

Achse bei der Maschine berücksichtigen; sie gestattet, die Öle unter wechselnden Geschwindigkeits-, Druck- und Temperaturverhältnissen zu prüfen.

Die Maschine, deren Mängel teilweise bereits oben und S. 242 f. erwähnt sind, besteht in ihren wesentlichen Teilen aus der Welle a, Versuchszapfen b, welchem durch Riemenantrieb Oberflächengeschwindigkeiten von 0,5—1,0 und 2,0 m/s erteilt werden, dem auf dem Zapfen reitenden Pendelkörper d e, 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 bewirkt das feststehende Tauchbad f, doch können auch andere Schmiervorrichtungen benutzt werden. Z. B. sind Versuche mit Tropföln und Staufferbüchsen bei gleichzeitiger Benutzung umfassender Lagerschalen ausgeführt worden. In die der Länge nach durchbohrte Welle führt ein Wasserzuleitungsrohr c, welches den hohlen Versuchszapfen mittels einer Brausevorrichtung oder durch besondere Kühl- oder Heizflüssigkeiten kühlt oder erwärmt. Die Lagerschalentemperatur kann so auf bestimmte, der Umdrehungsgeschwindigkeit und dem Druck anzupassende Beträge gebracht werden.

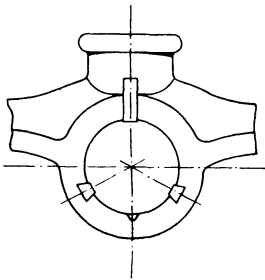


Fig. 94 a. Querschnitt von Zapfen und Lager bei der Martensschen Maschine.

Der 100 mm starke und 70 mm lange Versuchszapfen ist aus zähem, dichtem Stahl hergestellt, 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 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.

Um einen möglichst gleichmäßigen Druck auf alle Teile der Lagerschalen wirken zu lassen, wurden früher absichtlich nicht solche Lagerschalen benutzt, die den Zapfen vollständig umschließen, sondern drei schmale Leisten, die in gleichen Abständen um den Zapfen verteilt sind (s. Fig. 94a). Die Leisten sitzen fest im gußeisernen Pendelkörper, der den Zapfen so eng umschließt, daß zwischen ihm und der Oberfläche des Zapfens nur ein Raum von etwa 0,5 mm Dicke verbleibt. Diesen Zwischenraum füllt das zu prüfende Öl, in welches die untere Seite des Zapfens eintaucht, sehr leicht aus, so daß für reichliche Schmierung gesorgt ist. Außer diesen Lagern werden auch seit längerer Zeit solche mit vollen Schalen benutzt. Der doppelwandige Ölbehälter ist so eingerichtet, daß man kaltes oder warmes Wasser, auch Dampf durch das äußere Gefäß leiten kann. Die in die unteren Lagerschalen eingelassenen Stabthermometer von 0—120° sind rechtwinklig gebogen und an dem Gußkörper befestigt. Der selbst-

tätig aufgezeichnete Ausschlag des Pendels gibt ein Maß für die Größe der Reibung, beziehentlich für den Reibungskoeffizienten.

Im Materialprüfungsamt werden die Prüfungen auf der Probiermaschine unter Anwendung folgender Druck- und Wärmestufen ausgeführt:

Tabelle 45.

bei $p = \frac{Q}{3f} =$	10	25	40	53	66	80	93	106	119	132	145	158	a t
und t 0,5 m/sec	22,0	22,8	23,5	24,1	25,4	27,0	29,4	33,0	38,5	45,0	52,0		
1,0 „	23,5	26,8	30,0	33,2	36,8	40,7	45,0	49,5	55,0	61,4	68,0	—	° C
2,0 „	31,0	34,5	38,0	41,7	45,3	48,6	54,5	59,5	65,5	72,0	79,0		

worin Q die Gesamtbelastung in kg und f die reibende Fläche einer Lagerschale in cm^2 bedeutet. Nach Erreichung der richtigen Versuchstemperatur läßt man die Maschine noch etwa 5 min laufen. Der Pendelausschlag kann während dieser Zeit noch um ein geringes abnehmen; es ist aber für praktische Zwecke untunlich, bis zum Eintritt des Beharrungszustandes zu warten, zumal wesentlich andere Ergebnisse dadurch nicht erzielt werden.

Der normale Zustand der Reibungsflächen usw. wird dadurch kontrolliert, daß von Zeit zu Zeit ein reines Mineralmaschinenöl auf der Maschine geprüft wird. 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 ($p = 50\text{—}70$ kg) solange einlaufen lassen (zuweilen wochenlang), bis sie den normalen Zustand wiedererlangt hat.

c) Sonstige Ölprobiermaschinen.

Von anderen Ölprobiermaschinen seien noch erwähnt die Maschine von Dettmar¹⁾, von Fein-Kapff²⁾, der Apparat von Wilkens³⁾, die Maschine von Kirsch-Wien und die Ossag-Maschine der Ölwerke Stern-Sonneborn.

IX. Verhalten in der Kälte.

Allgemeines und Bestimmung der auch für fette Öle gültigen Gefriergrenze siehe S. 51. Für Mineralöle kommt noch hinzu die bei stärkeren Anforderungen in Betracht zu ziehende zahlenmäßige Vergleichung des Fließvermögens in der Kälte

¹⁾ Fabrikant Lahmeyer & Co., Frankfurt a. M., s. a. H. Dettmar, Neue Versuche über Lagerreibung usw., Dinglers Polyt. J. 1900, 88.

²⁾ Dinglers Polyt. J. 1900, 608 und Z. Ver. D. Ing. 1901, 343.

³⁾ Elektrotechn. Z. 1904, Heft 7.

(Fig. 95—98). Fig. 95 stellt die bei den preußischen Bahnverwaltungen, Fig. 98 die im Materialprüfungsamt zur gleichzeitigen Prüfung von 8—10 Proben benutzte Anordnung dar.

1. Das in der Probeflasche gut durchgeschüttelte Öl wird zur Entfernung mechanischer Verunreinigungen durch ein Sieb von $\frac{1}{3}$ mm Maschenweite gegossen. Zur Berücksichtigung der Einflüsse von Erhitzung auf den Kältepunkt 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 (Fig. 95 a und 97).

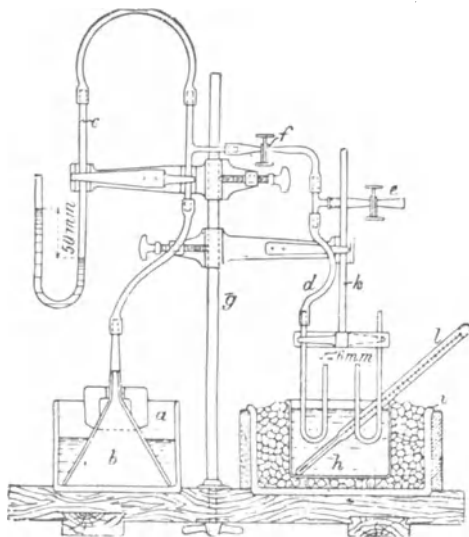


Fig. 95.

Kälteprüfer der Eisenbahnverwaltungen.

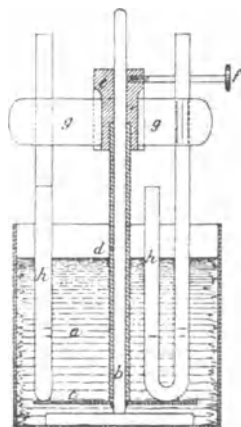


Fig. 95 a.

2. Die Öle werden in die U-Röhren durch den langen Schenkel mittels kleiner mit Gummiball versehenen Pipetten (Fig. 96) bis zur 0-Marke eingefüllt; bei dem kürzeren Schenkel schließt sich an die 0-Marke nach oben hin eine Millimeterteilung an. Die Röhrenweite darf, auch an der Biegungsstelle, gegen die vorgeschriebenen 6 mm höchstens um $\pm 0,3$ mm abweichen und ist vor Benutzung der Röhren 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.

3. (Fig. 98). Der oben durch die Schlauchklemme k und das Wassermanometer n abgeschlossene Trichter a wird, beschwert durch das Gewicht c, auf das Wasser im Gefäß b gesetzt. Hierdurch entsteht in dem Trichter

und dem anschließenden Luftraum in den Verbindungsschläuchen und Röhren ein der Niveaudifferenz des Wassers im Trichter und außerhalb



Fig. 96. Einfüllpipette.

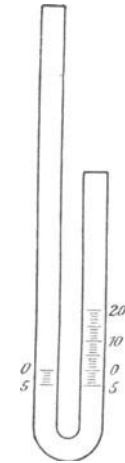


Fig. 97. U-Rohr für Kälteprüfung.

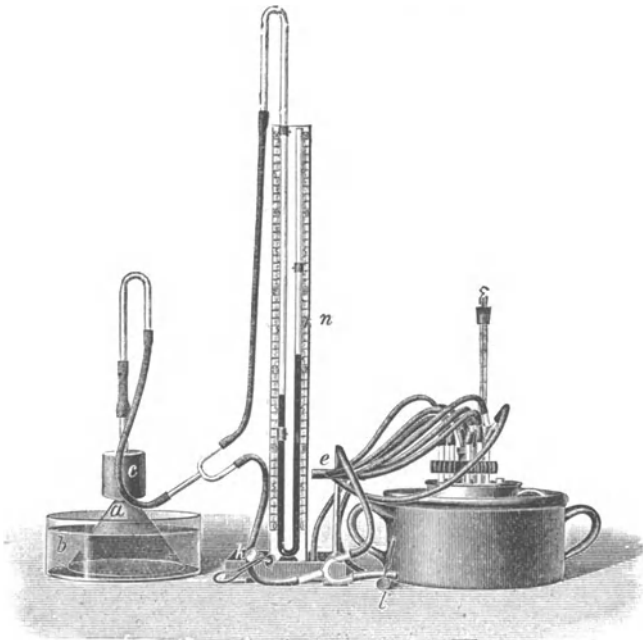


Fig. 98. Kälteprüfer des Materialprüfungsamtes.

desselben entsprechender Druck, der im Manometer gemessen wird. Die Einstellung des Druckes auf genau 50 mm Wassersäule geschieht durch Zugießen von Wasser in b oder Lüften des Quetschhahnes k, wobei Quetschhahn l geöffnet ist.

4. Nach einstündiger Abkühlung der Proben wird der Quetschhahn l 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 werden die Schläuche des Zehnwegehahns e auf die U-Röhren gestülpt, und der Quetschhahn l wieder angebracht. Dann läßt man den Druck 1 min lang auf die Öle einwirken, indem man den Quetschhahn k lüftet. Durch schnelles Abziehen des Quetschhahnes l wird nunmehr der gewöhnliche Luftdruck hergestellt. Der an der Skala am kürzeren Schenkel jetzt beobachtete Aufstieg, welcher auch nach dem Abfließen des Öles durch die zurückbleibende Benetzung der Wände zu erkennen ist, bezeichnet die Größe des Fließvermögens. Im Öle bemerkte Trübungen oder Ausscheidungen von Parafinkristallen sind zu beachten.

X. Verdampfbarkeit.

Die Mineralschmieröle sollen erst bei starker Erhitzung verdampfen. Als Vergleichsmaßstab wurde früher der verhältnismäßig einfach zu bestimmende Flammpunkt (s. S. 56 ff.) 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 den Grad der Verdampfbarkeit eines Schmieröls, wenn er oberhalb der festgesetzten Minimalgrenze liegt, nicht näher zu kennzeichnen. Bei auffallend niedrigem Flammpunkt wird daher im Bedarfsfall ein quantitativer Verdampfungsversuch im offenen Gefäß herangezogen. Im allgemeinen werden die quantitativen Bestimmungen der Verdampfbarkeit fast nur bei Dampfzylinder-, Heißdampfzylinder-, Dampfturbinen- und Transformatorölen (S. 228) ausgeführt.

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.

a) **Genauere Ermittlung der verdampfenden Ölmengen nach Holdo.** Bei diesem allgemeiner eingeführten Apparat¹⁾ (Fig. 99) wird das in seinen Abmessungen genau festgelegte Ölgefäß des Pensky-Probers (s. S. 57)

¹⁾ Lieferant: Paul Altmann, Berlin N.W., Luisenstr. 21.

benutzt, (Eger empfiehlt gleich dimensionierte Porzellantiegel, die wegen ihres wesentlich geringeren Gewichts bessere Wägung gestatten und das Überkriechen des Öles verhindern sollen). Als Siedeflüssigkeiten werden im äußeren Dampfbade a wässrige 33 proz. Kochsalzlösung (Kp. 107°), Toluol (Kp. 111°), Anilin (Kp. 184°), Nitrobenzol (Kp. 209°), Diäthylanilin (Kp. 216°), oder Anthracen (Kp. 343°) verwendet; vgl. auch Tab. 133 auf S. 723. Die Dämpfe verdichtet ein Wasserkühler oder ein 1 cm weites, 0,75 m langes Dephlegmatorrohr d. Zur Messung der Temperatur des Dampfbades dient Thermometer t; die Auffüllhöhe der Badflüssigkeit zeigt der Schwimmer e an. Das Sicherheitsdrahtnetz c, welches den Brenner umgibt, verhindert

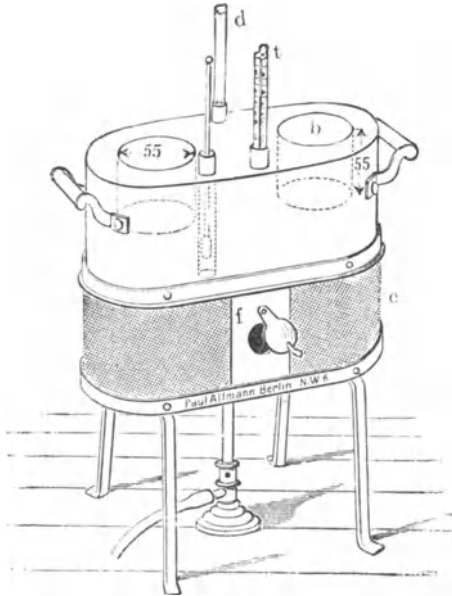


Fig. 99. Verdampfungsprober nach Holde.

das Anbrennen der Dämpfe der Siedeflüssigkeit. 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 ($f_p > 300^\circ \text{P.M.}$). 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.

Das Öl im Tiegel nimmt wegen des Wärmeaustausches mit der Umgebung nicht ganz die Temperatur des Dampfbades an. In siedender Salz-

lösung (Kp. etwa 107°) wird im Messingtiegel das Öl nahezu 100°, in Nitrobenzoldämpfen 193—195°, in Anthrazendämpfen 305—310° heiß. 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 bringt man ein Thermometer und wischt zum Schluß der Versuche die am Thermometer anhaftende Ölmenge mit einem Stückchen Fließpapier ab, das gemeinschaftlich mit dem ölgefüllten Tiegel gewogen wurde. Der abgekühlte Tiegel wird samt ölhaltigem Fließpapier nach Abtrocknen der Außenwandungen und nach wenigstens $\frac{1}{2}$ stündigem Verbleiben im Exsikkator gewogen.

Zur Bestimmung der Verdampfbarkeit bei höheren Temperaturen als 300°, z. B. bei 350°, wird der mit dem Öl gefüllte Tiegel im Heizkörper des Penskyschen Flammpunktsapparats durch Dreibrenner erhitzt, 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 ist von den preußischen Behörden in die Lieferungsbedingungen für Dampf- und Heißdampfzylinderöle aufgenommen.

b) Neuere Verfahren. 1. Schreiber¹⁾ erhitzt zur Ermittlung der Verdampfbarkeit je 10 g Öl in 80—85 mm breiten und 20 mm hohen Glasschalen in einem doppelwandigen Trockenofen, der mit Siedeflüssigkeiten beschickt ist. Die Ergebnisse stimmen mit den nach Holde ermittelten gemäß den veränderten Versuchsbedingungen natürlich nicht überein; die Öle sollen in der neuen Anordnung aber besser von allen Seiten erhitzt werden und den praktischen Bedingungen entsprechend mehr in großer Oberfläche verdampfen.

2. H. Camerman und H. Nicolas²⁾ bestimmen durch Einleiten von überhitztem Dampf (z. B. 300°) in ein zylindrisches, unten konisch verlaufendes Gefäß, in welches das zu prüfende Öl durch Quecksilberdruck hineintropft, wieviel Öl in einer bestimmten Zeit (z. B. 50 min) fort dampft und wieviel zurückbleibt. Letzteres wird als der eigentlich brauchbare Teil, ersteres als der unbrauchbare, mit dem Zylinderdampf fortgeführte Teil des Öles angesehen.

Diese Apparatur wurde von Kammerer³⁾ verbessert (Fig. 100):

¹⁾ Z. angew. Chem. **23**, 99 (1910).

²⁾ Mittel. des Intern. Verb. f. d. Materialprüfungen d. Technik, **15**, 186 (1910).

³⁾ Bull. soc. industr. de Mulhouse **82**, 505 (1912); Gurwitsch u. Schmitz, Chim. et Techn. du naphthe en 1912, S. 21 (Mat. grasses).

Der im Dampfentwickler A erzeugte Wasserdampf wird durch den Heizmann-Kalorisor B auf 250° oder 300° überhitzt, gemessen am Thermometer T beim 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 Ölteile 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 cm^3 Öl verdampfen; die von

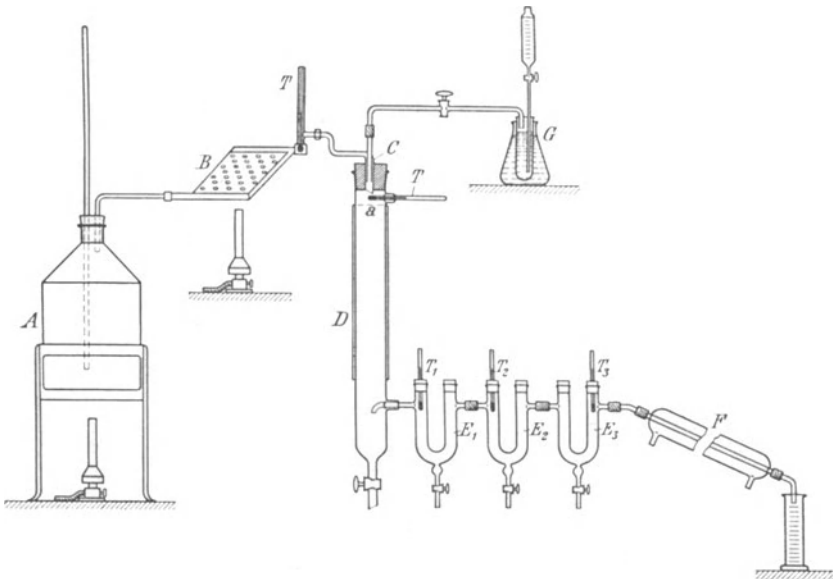


Fig. 100. Apparat von Kammerer zur Bestimmung der mit überhitztem Dampf flüchtigen Ölbestandteile.

der Anfangstemperatur in T bis zur Endtemperatur in T_3 nicht kondensierten Ölteile werden beim Verlassen von F gemessen und betragen je nach dem angewandten Öl und der angewandten Temperatur 2—30 %.

Über Flammpunktsbestimmung s. S. 57 ff.

XI. Optische Eigenschaften.

(Siehe S. 82 ff.)

Mineralschmieröle haben bei 18° den Brechungsquotienten 1,4755 bis 1,517, schwere Harzöle 1,530—1,550, so daß die Verfälschung

eines Schmieröls mit Harzöl sich bei nicht zu geringen Zusätzen bereits durch den Brechungsexponenten zu erkennen gibt.

Die Drehung der Polarisationssebene beträgt bei Mineralölen 0—1,2°, vereinzelt bis + 3,1°, bei Harzölen + 30 bis 50°.

Chemische Prüfungen.

XII. Säuregehalt und freies Alkali.

In hellen raffinierten Mineralölen finden sich in der Regel keine freien Säuren oder höchstens Spuren (bis 0,2%, als Ölsäure berechnet). In dunklen Ölen steigt der Säuregehalt bis zu 2%, ausnahmsweise auch wohl bis zu 3,5%, wenn Abfallöle, sog. Seifenöle (S. 393) mitverarbeitet sind. In der Regel beträgt aber der Säuregehalt der dunklen Öle auch nicht mehr als 1%, als Ölsäure berechnet.

Öle, welche weniger als 0,07% freie Säure, berechnet als Ölsäure, enthalten, gelten als säurefrei. Bestimmung der freien Säure s. S. 100. Die Gegenwart freien Alkalis verrät sich durch Rotfärbung der benzolalkoholischen, mit Phenolphthalein versetzten Lösung bei hellen Ölen, bzw. des alkoholischen Auszugs bei dunklen Ölen. Die Menge des Alkalis wird alsdann durch Titration mit $n/10$ -HCl bestimmt.

XIII. Gehalt an Harz.

a) Die natürlichen Harze der Mineralschmieröle. Harzartige Stoffe finden sich auch in unverfälschten Mineralölen in nicht unerheblichen Mengen, in kolloidalem Zustande gelöst, wie mit dem Ultramikroskop nachzuweisen ist¹⁾. Man teilt sie ein in alkohol- (70%) lösliche und alkoholunlösliche. Letztere sind die in allen dunklen residuenhaltigen Ölen sich vorfindenden schwarzen Asphalt- und Pechstoffe (s. S. 124 u. 144).

Der Gehalt an natürlichen alkohollöslichen Harzen beträgt in hellen Mineralölen meistens nicht mehr als 0,6%, in dunklen Mineralölen nicht mehr als 1%, in schlecht raffinierten Ölen finden sich bis zu 3,5%. Wie die Asphalt- und Pechharze sind auch diese alkohollöslichen Harze sämtlich in Benzol leicht lös-

¹⁾ Holde, Z. Chem. u. Ind. d. Kolloide 1908, 274; Z. angew. Chem. 12, 6 (1908).

lich; die Lösungen hinterlassen nach dem Verdunsten lackartige, transparente, mehr oder weniger harte braungelbe Rückstände.

In Petroläther sind die hellen Harze zum Teil vollständig, zum Teil mehr oder weniger unvollkommen löslich; die letzteren bilden, mit dem Lösungsmittel geschüttelt, oftmals gelblichweiße bis braungelbe flockige Niederschläge. In Alkoholäther (4 : 3) und (3 : 4) sind die in 70 proz. Alkohol löslichen Harze völlig löslich. Die für Kolophonium charakteristische Morawskische Reaktion (s. S. 273) geben diese Harze nicht. Einzelne dieser Harze sind völlig neutral.

Nach Holde und Eickmann¹⁾ enthalten alle hellen und dunklen Mineralschmieröle, von den Asphalt- und Pechstoffen der dunklen Öle abgesehen, 2—3% weiche bis spröde Harze, die sich durch fein verteilte Knochenkohle aufsaugen lassen. Die Harze haben spez. Gew. > 1, Sauerstoffgehalt 3—6%, 1—2% Schwefel, Jodzahl 13—26 und sind in Benzol oder Chloroform, aber nicht mehr in Benzin löslich, während sie im Öl gelöst auch in Benzin löslich sind. Somit sind nunmehr alle Übergangsstufen von den öligen Stoffen bis zu spröden Asphaltharzen der Residuen aus Mineralschmierölen abgeschieden (s. a. S. 124).

Es läßt sich hiernach vermuten, daß die in den Mineralölen enthaltenen Harze durch Kondensation oder Polymerisation ungesättigter Verbindungen unter Einlagerung von S oder O oder von beiden entstanden sind.

Marcusson²⁾ hat diese Harze später in größerer Menge isoliert, indem er das in Benzin gelöste Öl im Verhältnis 1 : 8 von Fullererde aufsaugen ließ und dann mit leicht siedendem Benzin im Soxhletapparat extrahierte; durch darauffolgendes Ausziehen mit Chloroform wurden hiernach die Harze, feste, rotbraun bis braunschwarz gefärbte Massen, gewonnen, die bereits auf dem Wasserbade schmelzen. Die merkliche Jodzahl der Harze spricht nicht für ungesättigten Charakter, sondern ist auf Addition von Halogen zurückzuführen, wie sie auch bei anderen Sauerstoff- und Schwefelverbindungen festgestellt ist, die in Oxonium- bzw. Sulfoniumverbindungen mit vierwertigem Sauerstoff oder Schwefel überzugehen vermögen. Danach sind die Erdölharze gesättigte polyzyklische Körper, welche neben Kohlenstoff und Wasserstoff

¹⁾ Mitteilungen 25, 148 (1907).

²⁾ Chem.-Ztg. 39, 581 (1915); Z. angew. Chem. 29, 346 (1916); Mitteilungen 34, 374 (1916).

Brückenschwefel oder -Sauerstoff enthalten, in ringförmiger Bindung oder in Form von Sulfiden oder Äthern.

Träger des Verharzungsvermögens von Dampfturbinenölen hat F. Schwarz¹⁾ in den azetonlöslichen Teilen (10—30 %) der Öle gefunden. Ein russisches Maschinenöl hatte die Verteerungszahl (nach Erhitzen auf 120°, s. S. 232) 0,76, der Azetonextrakt (19 %) 1,8, das Azetonunlösliche (81 %) hingegen nur 0,55; die Verkokungszahl betrug beim ursprünglichen Öl 0,28, beim Azetonextrakt 1,7, beim Azetonunlöslichen 0. Im Azetonextrakt finden sich neben den stark zur Verharzung neigenden sauerstoff- und schwefelhaltigen Bestandteilen noch erhebliche Mengen beständiger Öle, wie durch Behandeln des Auszuges mit Sand und Knochenkohle und Extrahieren mit leicht siedendem Benzin bewiesen wurde. Durch Ausschütteln des in Benzin gelösten Azetonextraktes mit Rizinusöl wurden die harzartigen Stoffe weiter angereichert. Die in Rizinusöl löslichen Anteile (etwa 25 % des Azetonextraktes = 4,5 % des ursprünglichen Öls) zeigten nach Abtrennen des Rizinusöls durch Verseifen usw. weichharzige, stark fadenziehende Beschaffenheit, $d = 1,0152$, $E_{50} = 37,6$, $n = 1,578$, $J.-Z. = 12,4$, während das ursprüngliche Öl $d = 0,9085$, $E_{50} = 6,70$, $n = 1,498$, $J.-Z. 6,0$ hatte.

b) Nachweis von Kolophonium. Weder Kolophonium, d. i. der Rückstand der Destillation von Kiefern- oder Fichtenharz, noch andere Naturharze werden im allgemeinen ohne weitere Beimischungen als Zusatz zu Mineralschmierölen verwendet. Nichtsdestoweniger sei der Nachweis des Kolophoniums für vorkommende Fälle nachstehend beschrieben; quantitative Bestimmung in Pechen s. S. 387, in Seifen, Firnissen u. dgl. s. S. 637.

1. Qualitative Prüfung: Ist bei säurefreien Ölen nicht erforderlich, da Kolophonium sich durch erhöhten Säuregehalt verrät. Eine Säurezahl von 14 (= 7 % Ölsäure) entspricht etwa 9 % Kolophonium, da dieses im wesentlichen aus Abiétinsäure $C_{20}H_{30}O_2$ (amerikanisches Harz) oder der isomeren Pimarsäure (französisches Harz) besteht und je nach dem Gehalt an Nebenbestandteilen die Säurezahl 140—180 besitzt (s. S. 664). Bei positivem Befund an freier Säure wird die Prüfung auf Harz wie folgt ausgeführt:

¹⁾ Z. angew. Chem. 26, 385 (1913).

8—10 cm³ Öl werden im Reagenzglas mit dem gleichen Vol. 70%igem Alkohol heiß durchgeschüttelt. Die abgekühlte alkoholische Schicht wird durch ein mit 70%igem Alkohol angefeuchtetes Filter filtriert, das Filtrat wird eingedampft. Der Rückstand hat bei Gegenwart von Kolophonium harzartige, nicht ölige Konsistenz; er wird in etwa 1 cm³ Essigsäureanhydrid unter Verreiben mit dem Glasstab kalt gelöst und gibt auf Zusatz von einem Tropfen Schwefelsäure (1,53) bei Gegenwart von Kolophonium Violett färbung, die nach einigem Stehen in ein unbestimmtes Braun umschlägt (Morawskische Reaktion). Mit alkoholischer Natronlauge reagiert der Rückstand unter Bildung von Harzseife; aus der wässrigen Lösung lassen sich durch Mineralsäure klebrige, beim Schütteln sich zusammenballende Harzteilechen abscheiden.

2. **Quantitative Prüfung:** Bei Abwesenheit von fettem Öl oder Fettsäuren wird Kolophonium durch Ausziehen des in Benzin oder Äther gelösten Öls mit Lauge und Wägung der aus dem alkalischen Auszug durch Mineralsäure abgeschiedenen Harzsäuren bestimmt.

5—10 g Öl werden in 50 cm³ Äther gelöst und mit 50 cm³ Twitchellscher Kalilauge (10 g Kali, 10 g Alkohol, 100 cm³ Wasser) ausgeschüttelt; die Ätherlösung wird wiederholt mit Wasser gewaschen, noch zweimal mit je 10 cm³ Kalilauge und schließlich wieder mit Wasser ausgeschüttelt, bis letzteres farblos bleibt. Die vereinigten wässrig-alkalischen Auszüge werden zur Entfernung mechanisch anhaftenden Öls mit 50 cm³ Äther geschüttelt, letzterer mit 5 cm³ Kalilauge einmal gewaschen und dieser Auszug mit der Hauptmenge der alkalischen Flüssigkeit vereinigt. Man säuert dann mit verd. Salzsäure an, schüttelt bis zur Erschöpfung mit je 50 cm³ Äther aus, wäscht mit Wasser mineral säurefrei, dampft den Äther ab und wägt den Rückstand. Aus den so gewonnenen Harzsäuren erhält man durch Multiplikation mit 1,07 den Gehalt an Harz.

Bei gleichzeitiger Gegenwart freier Fettsäuren wird gemäß S. 637 gearbeitet.

XIV. Verharzungsvermögen und Sauerstoffaufnahme in dünner und dicker Schicht.

a) **Verharzungsvermögen.** Hohe Anforderungen an die Unveränderlichkeit der Öle während des Schmiervorgangs stellt man insbesondere bei den Dampfturbinen, in denen das Öl lange auf höhere Temperaturen erhitzt wird¹⁾. Während bei der früher üb-

¹⁾ 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, sodaß die Bildung elektrischer Potentiale anscheinend die Ursache der Säure- und Seifenbildung ist.

lichen Schmierung von Lagern stets neu auftropfendes Öl das verbrauchte bzw. abgetropfte Öl ersetzt, gelangt bei den Ringschmierlagern (s. S. 250) auf lange Zeit immer wieder das nämliche Öl auf die Lager, weshalb Unveränderlichkeit der Öle in diesem Falle von besonderer Wichtigkeit ist.

Durchsichtige destillierte und sorgfältig raffinierte Mineralschmieröle zeigen weder bei Zimmerwärme noch bei höheren Wärmegraden (50—100°) nach monatelangem Stehen Verharzungserscheinungen. In dünner Schicht dagegen, auf 100° erhitzt, verflüchtigen sich fast sämtliche hellen Maschinenöle schon in 35 h bis auf Spuren.

Dunkle residuenhaltige Öle verharzen bei Zimmerwärme etwas, bei höheren Wärmegraden (50—100°) erheblicher, pechreiche Öle verharzen bei 50—100° völlig, wobei die leichteren Kohlenwasserstoffe sich zum größeren Teil 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° sind in dünner Schicht auch Wagenöle nur dickflüssiger und wenig klebrig geworden, während Rüböle nach dieser Zeit fast ganz eintrocknen. Dunkle Öle verharzen auch weniger, wenn Asphalt- und Pechstoffe aus ihnen entfernt sind, weshalb die Bestimmung dieser Stoffe bei dunklen Ölen, insbesondere auch bei Heißdampfzylinderölen wichtig ist (s. S. 147ff.).

1. Qualitative Prüfung. Man breitet 1 Tropfen Öl auf einer Glasplatte (5 × 10 cm) aus, erhitzt Maschinenöle und Wagenachsenöle auf etwa 50°, Dampfzylinderöle auf etwa 100° und beobachtet von Zeit zu Zeit, etwa täglich einmal, nach dem Erkalten die Konsistenz der Ölschicht.

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 Schmieröldestillate nicht mehr, wohl aber unter teilweiser Verflüchtigung bei 9—15monatigem 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 15monatigem Erhitzen feste Pechrückstände.

Die beim Erhitzen der Mineralöle verbleibenden Harze sind in Petroleumbenzin nicht oder nur unvollkommen löslich; in Benzol lösen sie sich dagegen fast völlig auf.

2. Quantitative Prüfung, sog. Kißlingsche Verharzungs-konstanten¹⁾, Teer- und Kokzahl sowie Verteerungs- und Verkokungszahl: Unter „Teerzahl“ versteht Kißling die beim Erwärmen von 100 g Öl mit alkoholischer Natronlauge in diese übergehenden und nach dem Ansäuern der alkalischen Lösung durch Benzol herauslösbaren Stoffe. Die „Kokzahl“ ist die Menge der nach Entfernung der teerartigen Bestandteile des Öles in Petroläther unlöslichen kokartigen Stoffe. Wird das Öl längere Zeit erhitzt und die teer- bzw. kokartigen Stoffe abermals bestimmt, so stellt ihre Menge die sog. „Verteerungs- bzw. Verkokungszahl“ dar. Diese Ausdrücke sind nicht gut gewählt, weil eigentliche Teer- und in Benzol unlösliche Kokstoffe gar nicht bei der Kißlingschen Probe in Betracht kommen. Für Kok- und Verkokungszahl könnte man Asphalt- und Asphaltisierungszahl sagen, freilich müßte man auch den unbestimmten „Petroläther“ durch einen „Normalpetroläther“ oder „Normalbenzin“ ersetzen.

a) Teerzahl. 50 g Öl werden mit 50 cm³ alkoholischer Natronlösung (50 g Alkohol und 50 g einer 7,5 % Natriumhydrat enthaltenden wässrigen Lösung) in einer mit Steigrohr versehenen Flasche auf etwa 80° erwärmt; man setzt einen Stopfen auf und schüttelt 5 min lang kräftig durch, läßt in einem Scheidetrichter in der Wärme absitzen und filtriert nach dem Erkalten einen möglichst großen Teil der die teerartigen Bestandteile des Öles enthaltenden Natronlösung in einen Meßzylinder ab. Die klare Lösung wird im Scheidetrichter angesäuert und durch zweimalige Ausschüttelung mit je 50 cm³ Benzol ausgezogen; die Benzollösung wird eingengt und der Rest in gewogener Schale zur Trockne verdampft und gewogen.

β) Kokzahl. Ist das ursprüngliche Öl in Petroläther nicht klar löslich, so wird das nach a) durch Ausschütteln mit Natronlauge vom Teer befreite Öl unter Nachspülen der Versuchsflasche, des Scheidetrichters und Filters mit 500 cm³ Petroläther behandelt, von dem zwischen 30 und 80° nicht weniger als 90 % überdestillieren. Man läßt über Nacht stehen und filtriert dann die abgeschiedenen kokartigen Bestandteile durch ein bei 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Filter ab; zur Entfernung von anhaftendem Öl wird mit Petroläther, zur Entfernung des im Kok und Filter vorhandenen Natrons mit heißem Wasser gründlich nachgewaschen. Das Filter wird dann bei 105° getrocknet und gewogen; die Gewichts-differenz ergibt die Menge der kokartigen Stoffe.

γ) Zur Ermittlung der Verteerungs- und Verkokungszahl wird das Öl 50 h auf 150° erhitzt und dann die Menge der teer- und kokartigen Stoffe abermals in der unter a) und β) angegebenen Weise festgestellt. Zur bequemen Konstanthaltung der Temperatur während der Erhitzung hat

¹⁾ Chem.-Ztg. **30**, 932 (1906); **31**, 328 (1907); **33**, 529 (1909); Chem. Umsch. **13**, 302 (1906); **16**, 3 (1909); Petrol. **3**, 108, 938 (1907/08).

sich ein elektrisch geheiztes Ölbad der Firma Heraeus, Hanau, mit einem mit 2 Glühlampen versehenen Relais bewährt.

Bei Maschinenölen verschiedener Provenienz erhielt Kießling folgende Werte:

pennsylvanische Öle:	Verteerungs-	+	Verkokungszahl	0,2—0,5	
russische Öle:	„	+	„	1,2
Texasöle:	„	+	„	2,2—2,8.

Je höher bei einem Schmieröl diese Konstanten ausfallen, um so veränderlicher ist das Öl im Betrieb.

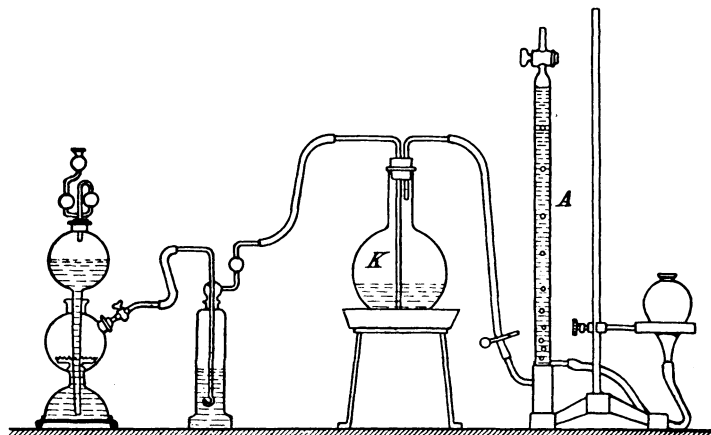


Fig. 101. Apparat zur Bestimmung des in Öl gelösten Sauerstoffs.

Die von Kießling angegebene Arbeitsweise ergibt manchmal Schwierigkeiten; stark verharzende Öle z. B. scheiden bei der Behandlung mit Lauge klumpige, weder im Öl noch in der Lauge lösliche Massen aus, die eine scharfe Abtrennung der Teer- und Kokstoffe vom unangegriffenen Öl erschweren. F. Schwarz und J. Marcusson ¹⁾ benutzen daher zur Bestimmung der Verteerungszahl die zur Prüfung von Transformatorenölen vorgeschriebene Erhitzung auf 120° (S. 232). Bei dieser Temperatur findet eine Kokbildung in merklichen Mengen überhaupt nicht statt, so daß nur die Bestimmung der Verteerungszahl erforderlich wird. Die genannten Autoren waschen die vom Öl getrennte

¹⁾ Z. angew. Chem. **26**, 385 (1913).

Laugenschicht noch einmal mit 30 cm³ leicht siedendem Benzin, um die geringe Menge anhaftenden Öls zu entfernen; die Benzollösung der teerartigen Stoffe wird mineralsäurefrei gewaschen. Waschen der Laugenschicht mit Benzin wird von H. Kantorowicz¹⁾ beanstandet, weil nach seinen Erfahrungen stets teerartige Substanzen durch das Benzin mit ausgezogen werden, die

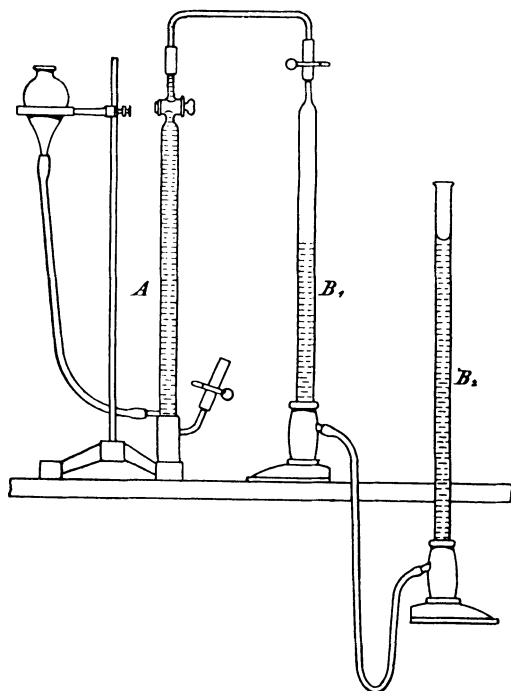


Fig. 102. Bürette und Pipette zur Messung des in Ölen gelösten Sauerstoffs.

Teerzahlen also zu niedrig ausfallen. Dies entspricht den früheren Beobachtungen Holdes, nach denen in 50 proz. alkoholischen neutralen Lösungen von Fettseifen durch Benzin das Gleichgewicht gestört wird und abgespaltene Fettsäuren in das Benzin übergehen (s. S. 629).

b) Die Sauerstoffaufnahme der Mineralöle ist Luft oder reinem Sauerstoff gegenüber bei Zimmerwärme oder höherer Temperatur

¹⁾ Z. angew. Chem. 26, 432 (1913).

teils chemischer, teils physikalischer Natur und wird folgendermaßen bestimmt:

1. Chemische Sauerstoffabsorption bei großer Oberfläche. 0,3—0,5 g Öl werden auf 1—1,5 g ausgeglühtem Bimsstein in einem 30 bis 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) 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 bei 20° nach 3 std. Erhitzung auf 100° keinen Sauerstoff auf, wasserhelles Paraffinöl (fp 158°, E 5,9) 2,4 cm³ O.

Bei Petroleum kann die der Menge nach geringe Sauerstoffaufnahme, insbesondere bei Einwirkung direkten Sonnenlichtes schon erhebliche Qualitätsverschlechterung bewirken (s. S. 189, 207).

Über die Sauerstoffaufnahme von Vaseline s. S. 362. Erheblich ist unter den oben beschriebenen Versuchsverhältnissen die Sauerstoffaufnahme fetter Öle und flüssiger Wachse. Bei 100° absorbiert 1 g Spermazetiöl 14—25, Olivenöl 3—34, rohes Rüböl 45 bis 50, Cottonöl 69 cm³ Sauerstoff.

2. Freier, in Öl gelöster Sauerstoff findet sich in allen Ölen neben Luftstickstoff in geringen Mengen.

Durch einen 200 g Öl enthaltenden 500 cm³-Rundkolben K (Fig. 101), 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 A vollkommen absorbiert werden. Das kurz über der Öloberfläche 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 (Fig. 102) B₁ B₂, aus dieser nach Ablesen des Volumens in eine mit alkalischer Pyrogalllösung beschickte Hempelsche Pipette über und mißt nachher das nicht absorbierte Gas durch Zurücktreiben in die Gasbürette B₁. 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 folgende Mengen freien Sauerstoffs:

Öl Nr.	1	2	3	4
cm ³ freier Sauerstoff	0,9	1,1	0,7	1,4

XV. Angriffsvermögen auf Metalle, Zement u. dergl.

a) **Maschinen- und Wagenöle.** Das Angriffsvermögen säurefreier Mineralöle auf Lagermetalle ist bei den in Frage kommenden Temperaturen gleich Null oder verschwindend gering. Die Prüfung

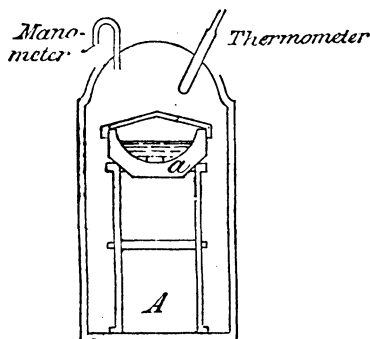


Fig. 103. Autoklav zur Bestimmung des Angriffsvermögens von Ölen auf Metall.

des Angriffsvermögens geschieht z. B. bei vergleichenden Prüfungen säurehaltiger Öle, wie folgt:

Blank geschmirgelte, gewogene Platten der Metalle, 30×30×3 mm, werden möglichst lange mit dem zu prüfenden Öl in Glas- oder Porzellanschalen, vor Staub geschützt, 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.

b) **Dampfzylinderöle.** Auch bei Gegenwart von gespanntem Dampf greifen die Schmieröle die in Frage kommenden Metalle nur bei Gegenwart fetter Öle merklich an, da diese durch den gespannten Dampf in freie Fettsäuren und Glycerin gespalten werden. Das Angriffsvermögen wird bei solchen Ölen, wie folgt, festgestellt:

25—30 g Öl werden in einer mit einem Kupferblech bedeckten Achat-
schale a (Fig. 103) mit einer blank geschmirligten, gewogenen Gußeisen-
platte von $30 \times 30 \times 3$ mm in einem zur Hälfte mit Wasser gefüllten Auto-
klaven A der Einwirkung des hochgespannten Dampfes ausgesetzt (Fig. 104).
Das Manometer c mit selbsttätiger Regulierung des Druckes hält die
Dampfspannung auf der durch die Anfangseinstellung des Zeigers ge-
gebenen Höhe (z. B. 10 Atm.). Die in die Gaszuführung eingeschaltete
Weckeruhr A mit selbsttätiger Hahnschließung a unterbricht zu dem ein-
gestellten Zeitpunkt die weitere Erhitzung. Die nach Abkühlung der Ge-

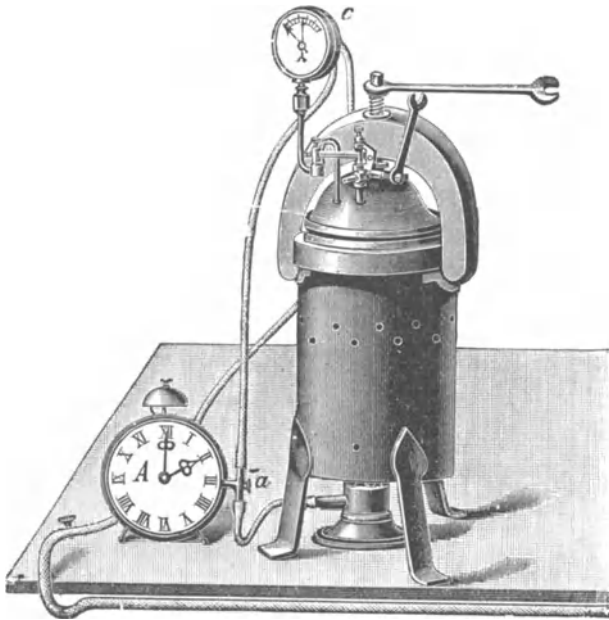


Fig. 104. Autoklav mit selbsttätiger Abstellung der Gaszufuhr und
automatischer Druckeinstellung.

fäße ermittelte Gewichtsabnahme der mit Fließpapier und Äther gereinigten
Platte zeigt 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 Zeitdauer der Versuche erstreckt sich auf 4- bis 6- oder, wenn bis
dahin kein merklicher Angriff des Metalls stattgefunden hat, auf 10stün-
dige Erhitzung.

Tab. 46 (S. 281) zeigt Wasserdampfspannungen bei verschie-
denen Temperaturen, Tab. 47 (S. 282) das Angriffsvermögen von

Ölen auf Gußeisen bei Einwirkung von auf 10 Atm. gespanntem Wasserdampf.

Tabelle 46.

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

c) **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⁾.

XVI. Prüfung auf Wasser.

a) **Qualitativ** s. S. 104. Vgl. auch Trübungen heller Öle durch Wasser S. 253.

b) **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 Chlorkalzium 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

¹⁾ Tonindustrie-Ztg. 1912, Nr. 100.

Tabelle 47.

Angriffsvermögen von Ölen auf Gußeisen bei gleichzeitiger 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 m. 20% Rüböl	-1,4	-1,6	-1,4	—	—	—	—	—	—
Mineralzylinderöl mit 6% Knochenöl		—	—	-6	—	—	0	0,85	—	—

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. 104) dient zur quantitativen Bestimmung des Wassers in sehr wasserreichen Schmierölen, z. B. stark wasserhaltigen Zylinderölen, die durch einen Friesdorfschen Ölabscheider gereinigt waren, ferner auch bei Ölen mit leicht flüchtigen Stoffen.

XVII. Gehalt an Asche.

Die Bestimmung erübrigt sich in der Regel, wenn das Öl in Benzin, Benzol oder Azeton völlig löslich ist und der wässrige und salzsaure Auszug des Öls keinen Rückstand oder höchstens Spuren eines solchen beim Eindunsten hinterlassen. Nicht sorgfältig raffinierte Öle enthalten meistens noch kleine Mengen Alkaliseife (entsprechend 0,1—0,2% Asche), welche beim Schütteln des Öls mit phenolphthaleinhaltigem Wasser oder wässrigem Alkohol infolge von Hydrolyse der Seife Rotfärbung ergeben (s. S. 270). Gut raffinierte Maschinenöle dürfen höchstens 0,01%, Zylinderöle bis 0,1% Asche enthalten; letztere darf aber keine Alkalien in merklicher Menge aufweisen.

Bestimmung des Aschengehaltes s. S. 106.

XVIII. Zusätze von Seife.

Manchen Mineralölen werden zur Erhöhung ihrer Konsistenz Tonerde-, Kalk- oder Alkaliseife, letztere auch zur Erzielung einer gewissen Emulgierbarkeit mit Wasser, zugesetzt (s. S. 340). Spuren Seife, welche beim Laugen der mit Schwefelsäure raffinierten Öle aus den Naphthen- und Naphthensulfosäuren entstehen, finden sich auch in nicht genügend sorgfältig raffinierten Ölen. Dampfzylinderöle sollen keine seifenartigen Bestandteile enthalten, damit nicht der Wasserdampf mit dem Öl Emulsionen bildet, und so das Öl, statt zu schmieren, mit dem Kondenswasser fortgeführt wird. Bei Dampfturbinenölen verursacht schon ein sehr geringer Seifengehalt störende Schlamm- und Schmutzbildung in der Umlaufschmierung. Die Öle müssen daher durchaus seifenfrei gewaschen sein.

a) Qualitativer Nachweis. 1. Ein merklicher Gehalt an Alkaliseife verursacht beim Schütteln des Öles mit Wasser weiße, schleimige Emulsionen. Diese rötlich-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, Kalzium, 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.

2. Emulgierungsprobe:

a) Für Dampfzylinderöle u. dgl. (Vorschrift des kgl. Eisenbahnenzentralamts, Berlin.)

10 cm³ Öl und 10 cm³ dest. Wasser werden im 20 mm weiten Reagenzglas bei 85° 1 min lang geschüttelt. Als nicht emulgierend wird ein Öl angesehen, wenn sich Öl und Wasser bei 1stündigem Stehen auf 85° trennen, und wenn die Zwischenschicht < 1 mm stark ist; als schwach emulgierend, wenn die Zwischenschicht nicht > 2 mm ist. Trennt sich Öl vom Wasser nicht, oder bilden sich mehr als 2 mm Zwischenschicht, so gilt die Ölprobe als emulgierend.

β) Für Maschinenöle bei Zimmerwärme:

10 cm³ Öl und 10 cm³ dest. Wasser werden im Meßzylinder von 25 cm³ Inhalt mit eingeschliffenem Stopfen 5 min lang bei Zimmerwärme geschüttelt. Man liest nach 1 std. Stehen bei Zimmerwärme an der Teilung ab, wie weit sich die Schichten getrennt haben.

b) Quantitative Bestimmung.

1. Das nur bei Abwesenheit von Seifen wasserlöslicher Säuren¹⁾ anwendbare Verfahren beruht darauf, daß Mineralsäure aus der im Öl vorhandenen Seife freie Fettsäure abscheidet und nach Auswaschen der überschüssigen Mineralsäure der ursprüngliche Säuregehalt des Öles sich um eine der Seifenmenge äquivalente Menge freier Fettsäure erhöht.

10 g Öl werden im Scheidetrichter mit etwa 100 cm³ Äther und 5—10 cm³ verdünnter Salzsäure stark geschüttelt. Man läßt die untere salzsaure Schicht ab, zieht sie noch ein- bis zweimal mit etwa je 30 cm³ Äther aus und prüft sie nach dem üblichen Gang der qualitativen anorganischen Analyse auf die Natur der Seifenbasis. Man wäscht die vereinigten Ätherlösungen mit konzentrierter Glaubersalzlösung, dann zweimal mit wenig destilliertem Wasser²⁾, bis die Waschflüssigkeit gegen Silbernitrat nicht mehr reagiert. Bei hellen Ölen wird hierauf nach Zusatz von etwa 30 cm³ neutralen Alkohols unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator die freie Säure titriert. Bei dunklen Ölen wird die ätherische Fettlösung durch Destillation von Äther befreit, der Rückstand mit 20 cm³ heißen Alkohols in einem graduierten Zylinder kräftig durchgeschüttelt, worauf man nach Trennung der Schichten in der alkoholischen Lösung den Gehalt an freier Säure ermittelt. Von dem so festgestellten Gesamtfettsäuregehalt wird die im ursprünglichen Öl vorhandene Menge freier Fettsäure subtrahiert und die Differenz der Berechnung des Seifengehalts zugrunde gelegt.

Von den in der titrierten ätherischen oder alkoholischen Schicht enthaltenen Alkaliseifen ist nun noch das Molekulargewicht der Fettsäuren

¹⁾ Gegenwart wasserlöslicher Säuren gibt sich dadurch zu erkennen, daß das Auswaschen der Mineralsäure aus der zersetzten Seifenlösung sehr lange dauert. So reagiert das Waschwasser bei Vorliegen wasserlöslicher Säuren noch sauer gegen Methylorange, wenn z. B. mit Silbernitrat freie Salzsäure nicht mehr nachweislich ist.

²⁾ Zur Aufhebung etwaiger Emulsionen vergrößert man den Ätherzusatz oder läßt, ohne Schütteln der Flüssigkeit, wenig Alkohol zufließen.

zu bestimmen. Zu diesem Zweck wird das Lösungsmittel verjagt, der Rückstand in leicht siedendem Petroläther und 50%igem Alkohol aufgenommen und nach Spitz und Hönig (s. S. 286) das Mineralöl völlig entfernt. Aus der Seifenlösung werden nach S. 287 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 das mittlere Fettsäuremolekulargewicht 300 der Rechnung zugrunde legen und so die umständliche Abscheidung der Fettsäuren und Bestimmung des Molekulargewichts vermeiden.

2. Bei Gegenwart von Seifen wasserlöslicher Säuren, z. B. Naphthensulfosäuren, wird nach Marcusson, sofern es sich um Alkaliseife handelt, das Öl wiederholt mit 50%igem Alkohol ausgekocht, die alkoholische Schicht abgetrennt, einmal mit einigen cm^3 leicht siedenden Benzins behandelt und die jetzt ölfreie Seifenlösung eingedampft; das Gewicht des Rückstandes ergibt unmittelbar den Seifengehalt (Chem. Umsch. 25, 2, 1918).

XIX. Gehalt an fettem Öl.

a) Qualitative Probe s. S. 109.

b) Quantitativer Nachweis.

1. Titrimetrisch (Verseifungszahl), wenn es sich darum handelt, Annäherungswerte zu erhalten, oder wenn die Art des fetten Öls bekannt ist. Unter Verseifungszahl (V.-Z.) eines Öles versteht man die Anzahl von mg KOH, die zur Verseifung von 1 g Öl erforderlich sind.

Je nachdem viel oder wenig fettes Öl vermutet wird, kocht man 4 bis 10 g der Probe mit je 20—60 cm^3 n_1 -alkohol. Kalilauge und schwefelfreiem Benzol $\frac{1}{2}$ h am Rückflußkühler und titriert nach Zusatz von 50 cm^3 neutralisiertem 96%igem Alkohol den verbliebenen Überschuß an Lauge mit wässriger n_2 -Salzsäure bei Gegenwart von Phenolphthalein (bei dunklen Ölen unter Verwendung von 3 cm^3 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 cm^3 Lauge¹⁾

¹⁾ Beim Entleeren der Pipetten kommt es nicht darauf an, genau 25 cm^3 abzumessen, sondern nur darauf, daß beim Haupt- und blinden Versuch stets dieselbe Anzahl von Tropfen nachfließt.

mit der gleichen Menge Benzol am Rückflußkühler $\frac{1}{2}$ h lang gekocht und dann mit $n/2$ -Salzsäure titriert werden.

Die Berechnung der Verseifungszahl ergibt sich aus folgendem Beispiel:

Angewendete Substanzmenge: 10,00 g.

Blinder Versuch: 46,85 cm³ $n/2$ -HCl.

Verbrauch beim Zurücktitrieren 43,30 cm³, mithin Säureäquivalent der zum Verseifen verbrauchten Laugenmenge: 46,85—43,30 = 3,55 cm³.

Titer der $n/2$ -Salzsäure: 1 cm³ = 28,055 mg KOH.

$$\text{Verseifungszahl} = 3,55 \cdot 28,055/10 = 9,96.$$

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

$$185 : 100 = \text{V.-Z.} : x, \text{ wie folgt:}$$

$$185/100 = 9,96/x$$

$$x = 9,96 \cdot 100/185 = 5,4\%$$

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, nicht diejenige des gesamten fetten Öles 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.

2. Gewichtsanalytisch nach Spitz und Hönig durch Bestimmung des Unverseifbaren. Nachdem das fette Öl durch Verseifen in alkohollösliche Seife übergeführt ist, wird das Unverseifbare der Lösung durch Behandeln mit Benzin entzogen.

a) Bei Abwesenheit von Wachsen. 10 g der Probe werden mit je 50 cm³ $n/1$ -alkohol. Kalilauge und Benzol etwa 1 h am Rückflußkühler gekocht, mit 50 cm³ Wasser versetzt und nochmals aufgekocht. Die abgekühlte Seifenlösung wird unter Nachspülen mit 50 gew.-proz. Alkohol und etwa 50 cm³ leicht siedendem Benzin (30—50°) im Scheidetrichter durchgeschüttelt; die abgetrennte alkoholische Seifenlösung wird mit je 50 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 50⁰/₁₀igem Alkohol, dem man eine Spur Alkali zugesetzt hat, ausgeschüttelt; die Waschflüssigkeiten werden nach einmaligem Ausschütteln mit Benzin zu der Seifenlösung hinzugefügt. Die eingedampften, häufig Wassertröpfchen enthaltenden Benzinlösungen werden mit 5—8 cm³ absolutem Alkohol verrührt und bis zum Verschwinden des Alkoholgeruches erwärmt. Nach je 5 min langem Trocknen bei 100° bis zur annähernden Gewichtskonstanz in tarierter 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.

Bei Mischungen von fettem Öl mit einem leicht verdampfbaren Mineralöl, z. B. Laternenöl, das aus Petroleum und Rüböl besteht, kann das Trocknen des nach Spitz und Hönig abgeschiedenen 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) Zeresin hinzu und erhitzt dann bis zur Gewichtskonstanz auf dem Wasserbade; das Zeresin hält die leichterflüchtigen Petroleumbestandteile zurück.

Bei Anwesenheit größerer Mengen unverseifbaren Öles oder schwer verseifbaren Fettes (Talg oder dgl.) wird das erhaltene Unverseifbare auf Gehalt an fettem Öl nach S. 109 geprüft 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 c).

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 Reagenzglas 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 Zeresin, so ist der Schm. nach dem Azetylieren unverändert; bei höheren Alkoholen sinkt der Schm., da die Azetate niedriger schmelzen. Da Wollfett und andere feste Wachs selbst wechselnde Mengen von Kohlenwasserstoffen (10—53%) enthalten, so liefert die quantitative Bestimmung des Mineralöls bei Gegenwart von Wollfett und festen Wachsen immer nur Annäherungswerte. Über die Versuchsausführung bei Gegenwart fester Wachs siehe unter Wollfett S. 693.

e) **Ermittelung der Art des fetten Öles.** Die nach 2. a) 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 Wasser mit Methylorange keine Rotfärbung mehr gibt. Der Petroläther wird nach kurzer Trocknung mit wenig Chlorkalzium filtriert, abdestilliert und die zurückbleibenden Fettsäuren 5 min lang bei 105° getrocknet. Unlösliche Oxyssäuren, die auf Gegenwart von Rizinusöl, 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 durch Abgießen oder Filtrieren der Lösung und spätere Auflösung in abs. Alkohol isoliert. Die übrigen Fettsäuren werden nach genügender Trocknung auf Jodzahl, Molekulargewicht und Schm. geprüft. Aus diesen Eigenschaften wird nach den S. 556 u. 574 ff. gegebenen Anleitungen die Natur des fetten Öles ermittelt.

In Zweifelsfällen ist durch Abscheidung der unverseifbaren Alkohole (Cholesterin oder Phytosterin) zu unterscheiden, ob pflanzliches oder tierisches Fett oder ein Gemisch beider Fette vorliegt (s. S. 553 f.).

XX. Gehalt an fremden unverseifbaren Ölen.

Harzöle und Destillate aus Steinkohlen-, Braunkohlen-, Buchenholzteer.

a) Harzöle. 1. Herstellung. Bei der Destillation des Fichtenharzes mit Wasserdampf wird Terpentinöl und als Rückstand Kolophonium erhalten. Bei der Destillation des Kolophoniums unter direkter Erhitzung erhält man neben leichtflüchtigem dünnflüssigen Harzspiritus oder Pinolin über 300° siedendes schweres Harzöl. Der Rückstand der Destillation des Kolophoniums ist das zum Dichten der Fässer benutzte Brauerpech.

2. Zusammensetzung. Rohes Harzöl enthält neben wechselnden Mengen (bis zu 30%) mitübergerissenen sauren Harzes Kohlenwasserstoffe, nach Bruhn und Tschirch¹⁾ hauptsächlich hydrierte Retene.

3. Verwendung. Rohes und gereinigtes Harzöl dienten vor dem Kriege zur Herstellung von Wagenfetten, als Transformatoröl zum Isolieren, zum Verschneiden von Schmierölen und Firnissen, zur Herstellung von wasserlöslichen Ölen.

Wegen ihres leichten Verharzungsvermögens (bei 50° in dünner Schicht nach 24h fest oder merklich dickerflüssig bis klebrig) gelten Harzöle als minderwertiges Schmieröl.

4. Verdampfbarkeit. Die Harzöle verdampfen leichter und entflammen dementsprechend niedriger als Mineralöle, von denen sie sich auch durch charakteristischen Geruch und Geschmack unterscheiden (s. Tab. 48).

5. 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.

¹⁾ Chem.-Ztg. 24, 1105 (1900) und Arch. f. Pharm. 1903, 523—545.

Tabelle 48.

	Verdampfungsverluste in % im Apparat Holde (S. 267)		Flammpunkt Grad C	
	nach 5 std. Erhitzen auf 100°	nach 2 std. Erhitzen auf 170°	P.M.	offener Tiegel
Schwere Harzöle . . .	0,4—0,8	5,6—7,4	109—146	148—162
Mineralspindelöle . . . (Friedensware)	0,05—0,10	0,5—1,8	177—203 (1 Öl 121)	189—213
Mineralmaschinenöle . . (Friedensware)	0,06—0,13	0,6—1,05	188—195 (1 Öl 126)	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 Rotviolettffärbung (Storch-Liebermannsche Reaktion). Diese Reaktion ist schärfer als erstere, wird aber auch von Harz veranlaßt. Neben freiem Harz wird Harzöl nach 4—9 sowie durch den Geruch nachgewiesen.

γ) Wird Harzöl für sich oder in Schwefelkohlenstofflösung mit 1 Tropfen Zinntetrachlorid (nach Allen besser Zinnbromid) geschüttelt, so tritt schöne Violettffärbung ein.

6. Löslichkeit. Harzöle sind im doppelten Vol. abs. Alkohol zu 50—100 %, schwere Mineralschmieröle zu 2—15 %, leichtere bis zu 35 % löslich. Mit Azeton ist Harzöl in jedem Verhältnis mischbar, Mineralschmieröl löst sich schwerer.

7. Der Brechungsexponent der Harzöle beträgt bei etwa 18° 1,535—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 (E 4,3 bis 18,6 bei 20°) steigende Brechungsexponenten 1,476—1,489 (Brauen).

8. Optisches Drehungsvermögen. Mineralöle drehen sehr wenig ($[\alpha]_D$ bis + 3,1°¹⁾, oft fast 0), bei Harzölen beträgt $[\alpha]_D$ + 30 bis + 50°, bei entsäuerten Harzölen ist $[\alpha]_D$ niedriger, z. B. + 23°.

9. Das spez. Gewicht der Harzöle beträgt 0,97—1,00, der Mineralschmieröle 0,840—0,940, meistens 0,880—0,925 bei + 15°.

10. 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.

¹⁾ M. A. Rakusin, Chem.-Ztg. 28, 574 (1904).

Liegt nach den Farbenreaktionen Verdacht auf Harzöl vor, so prüft man noch nach 6—10, nötigenfalls auch an dem in absol. Alkohol löslichen Teil des zu prüfenden Öls, der bei Gegenwart von Harzöl dessen Eigenschaften noch ausgeprägter zeigt.

11. Quantitativer Nachweis von Harzöl in Mineralöl.

Nach Storch werden 10 g Öl (fettfreies) mit 50 g 96^o/_oigem Alkohol leicht erwärmt und geschüttelt. Die abgegossene gekühlte Lösung wird, nachdem man das ungelöst gebliebene Mineralöl mit wenig 96^o/_oigem 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 Abreiben 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 g 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.

12. 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^o/_o) nicht scharf erkennen.

α) Nach Valenta: 2 cm³ Öl werden mit 20—22 cm³ eines Gemisches von 10 T. Alkohol (91 Gew.-Proz.) und 1 T. Chloroform kräftig geschüttelt. Eine Trübung durch Öltröpfchen oder eine sich abscheidende Ölschicht verrät Mineralölzusatz.

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.-proz. 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) abgegossen; der am Öl haften gebliebene Rest alkoholischer Lösung wird mit einigen cm³ 96^o/_oigem Alkohol abgespült, worauf der zurückgebliebene Ölrest im Schüttelzylinder in 20 cm³ 96^o/_oigen 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 absoluten Alkohol in ein kleines Glasschälchen gebracht. Nach Verdampfen des Alkohols und Abkühlen der zu-

rückbleibenden 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.

b) Schwere Steinkohlenteeröle. Die durch Abpressung des Anthrazens erhaltenen, Mineralölen zugesetzten dunklen Öle zeigen meist spezifischen Teergeruch und folgende Eigenschaften:

Spez. Gew. über 1,0. In Alkohol mit dunkler Farbe völlig oder zum größeren Teil bei Zimmerwärme 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 Viskosität bei 20° ist meistens gering ($E = 2,29-4,6$). Die sog. Fettöle sind zum Teil schwererflüssig.

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 mit salzsaurem Diazobenzol (frisch bereitet durch Zugabe von salpetrigsaurem Kali zu einer in Eis gekühlten salzsauren Lösung von salzsaurem Anilin) versetzt. Phenol- oder kreosothaltige Öle geben intensive Rotfärbung (s. auch S. 383).

Unterscheidung der Steinkohlenteeröle von Mineralölen durch die Valentasche Reaktion¹⁾: Benzolkohlenwasserstoffe, wie sie im Steinkohlenteer vorkommen, werden bei Zimmerwärme von Dimethylsulfat leicht gelöst, während Paraffinkohlenwasserstoffe (Erdöl, Benzin, Leuchtöl, Mineralöl) sowie Harzöl ungelöst bleiben. Im Meßzylinder wird eine bestimmte Menge Öl mit dem $1\frac{1}{2}$ -2fachen Volumen Dimethylsulfat 1 min lang geschüttelt und nach erfolgter Trennung der Schichten die Volumendifferenz abgelesen (Vorsicht wegen der Giftigkeit des Dimethylsulfats!).

Nach Graefe²⁾ gibt die Methode bei Mischungen von hochsiedenden Steinkohlenteer- und Mineralölen fast theoretische Werte; nur bei niedrig siedenden Erdölderivaten ist eine merkliche Löslichkeit in Dimethylsulfat vorhanden, und bei Braunkohlenteerölen tritt ein konstanter Fehler von etwa 10% auf, bei dessen Berücksichtigung aber auch die Trennung von Steinkohlen- und Braunkohlenteerölen durchführbar ist.

c) Hochsiedende normale Braunkohlenteeröle sind durch folgende Eigenschaften gekennzeichnet:

Geruch meistens etwas kreosotartig, spez. Gew. 0,89—0,97, bei Zimmerwärme im doppelten Volumen Alkohol zu 22—62% löslich. Sie enthalten merkliche Mengen Schwefel (s. S. 428 f.), reagieren mit Salpetersäure vom spez.

¹⁾ Chem.-Ztg. 30, 266 (1906).

²⁾ Chem. Umsch. 14, 112 (1907).

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 (siehe oben). Nach Krey¹⁾ kann man auch Braunkohlenteerdestillate in Erdölprodukten durch die charakteristische Farbenreaktion mit Antimonpentachlorid nachweisen. Sonstige Unterschiede s. S. 428/29.

Neuerdings kommen auch künstlich zur Schmierölkonsistenz eingedickte Braunkohlenteeröle auf den Markt, deren analytische Daten bisher noch nicht publiziert sind.

d) Buchenholzteeöl zeigt einen durchdringenden spezifischen Geruch, hat ein spez. Gewicht nahe bei 1, ist in absol. Alkohol wie Steinkohlenteeröl völlig löslich und wird nur zu geringeren Schmierzwecken, z. B. für Seilschmiere, benutzt. Mit Diazobenzol gibt es die Phenolreaktion.

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 Buchenholzteeöl, das mit kaltem Alkohol vom Mineralöl getrennt werden konnte.

XXI. Gelöster Kautschuk.

Zwecks Erhöhung der Zähflüssigkeit und Schlüpfrigkeit wurden früher den Ölen gelegentlich 1—2% unvulkanisierten Kautschuks zugesetzt²⁾. Dieser verrät sich durch die fadenziehende Beschaffenheit des Öles, die aber auch durch Seifen hervorgerufen werden kann; Unterscheidung s. S. 252.

In einem Fall wurden aus der ätherischen Lösung eines sehr stark fadenziehenden, zum Teil gelatiniert klumpigen Öles durch Alkohol (4 T. Äther auf 3 T. Alkohol) 2% Kautschuk abgeschieden³⁾.

Auf der Ölprobiemaschine von Martens 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.

¹⁾ Z. angew. Chem. 26, 528 (1913).

²⁾ Colemann, Engl. Pat. vom 30. 12. 1870; Ber. 4, 812 (1871). Lepena u, D.R.P. 55109 v. 25. 10. 1895.

³⁾ Hierbei sind die in Alkoholäther löslichen Harze des Kautschuks nicht berücksichtigt.

Das auf 150° erhitze 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 ($E_{20} = 46,5$), 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 verhält sich somit wie ein normales, reines schweres Mineralmaschinenöl.

Der quantitative Nachweis des Kautschuks ist noch auszubilden; vorläufig sind folgende Verfahren verfügbar:

a) **Fällung in ätherischer Lösung durch Alkohol.** 10 g Öl in 20 cm³ Äther werden mit soviel absol. 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 verd. 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.

b) **Bestimmung nach Budde, Modifikation Hinrichsen-Kindscher¹⁾.**

Durch einmaliges Behandeln des Öles mit Azeton 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 h 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 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 Br = 136,1 C₁₀H₁₆) ermittelt.

¹⁾ Hinrichsen, Materialprüfungswesen, Verl. Ferd. Enke, Stuttgart, S. 511.

XXII. Suspendierte Stoffe.

a) **Zufällige mechanische Verunreinigungen** sind bei hellen Ölen mit bloßem Auge, bei dunklen Ölen nach dem Durchgießen durch ein Sieb von $\frac{1}{3}$ mm Maschenweite und Abspülen des letzteren mit Äther zu erkennen.

Qualitative und quantitative Prüfung s. S. 105.

b) **Asphaltartige Stoffe** (benzollöslich) können sich in dunklen Ölen außer im gelösten auch im suspendierten Zustand finden.

Man bestimmt den Asphaltgehalt nach S. 147 im bei Zimmerwärme filtrierten und nicht filtrierten Öl. Aus der Differenz ergibt sich die Menge des suspendierten Asphalts. In analoger Weise kann der in Alkoholäther unlösliche, im Öl suspendierte Asphalt bestimmt werden (s. S. 147 f.).

c) **Vaselin, Paraffin, Metallseife usw.** Die Natur von suspendierten Vaselin- und Paraffinteilchen, Eisenseifen usw., von denen die letztere durch lange Einwirkung freier Naphthensäuren auf das Metall der Lagergefäße entstehen kann, stellt man nach dem Abfiltrieren fest. Z. B. hinterläßt Eisenseife beim Verbrennen Eisenoxyd, durch Salzsäure läßt sich die Fettsäure abspalten. Über die Zusammensetzung aller nicht zufälligen Verunreinigungen muß von Fall zu Fall entschieden werden.

Über die Bestimmung des im Öl suspendierten Graphits s. S. 337.

XXIII. Gelöster Asphalt und gelöstes Paraffin

sind natürliche Bestandteile von Schmierölen. In dunklen Ölen sind z. B. die in den Erdölen enthaltenen und bei der Destillation gebildeten Asphaltstoffe kolloidal gelöst.

Die Bestimmung des Asphaltgehaltes (s. S. 147 ff.) ist oft wichtig, da beträchtliche Asphaltmengen Verharzungen und Verschmierung der Lager und Schmierkanäle bzw. Bildung von Schieberückständen veranlassen können. Von einzelnen Behörden sind daher in Friedenszeiten für Wagenöle und Zylinderöle Bedingungen über den zulässigen Asphaltgehalt aufgestellt (vgl. S. 302—305).

Alkoholätherunlöslicher Asphalt wird nur von einzelnen Eisenbahndirektionen beanstandet; die Bayerischen Staatsbahnen ließen für Naßdampfzylinderöle 1,5%, für Heißdampföle 1%, die Württembergischen Bahnen für Naßdampfzylinderöle 1% zu (s. a. S. 149, Fußnote).

Die Mehrzahl der dunklen, im Frieden benutzten Zylinderöle hatte unter 1,7% alkoholätherunlöslichen Asphalt. Nur ganz

vereinzelt fanden sich höhere Asphaltgehalte, 2—3,5%. In Kriegszeiten sind wegen der Ölknappheit wesentlich höhere Asphaltgehalte vorgekommen.

XXIV. Gehalt an Zeresin.

Den bei Zimmerwärme flüssigen Dampfzylinderölen wurden früher bisweilen zur Erzielung salbenartiger Konsistenz geringe Mengen Zeresin 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. Vgl. auch S. 411 ff.

XXV. Raffinationsgrad.

Dieser wird zum größeren Teil durch die beschriebenen Prüfungen auf Säure, Alkali, Asche usw. genügend gekennzeichnet. Ein gut raffiniertes Schmieröledestillat soll ferner 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. 106).

Die von der I. P. K. 1912 an Stelle der Aschenbestimmung angegebenen 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 Reagenzglas von 15 mm Weite werden 0,5 cm³ 0,5°-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 Alkaliauszug soweit durchsichtig erscheinen, daß Petidruck 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 Wiederverbenutzung des Kondenswassers bedingen, ist neuerdings die S. 283 angegebene Emulgierprobe vorgeschlagen.

XXVI. Bedingungen für Schmieröllieferungen.

Die Lieferungsbedingungen für Kleinbahnöle entsprachen vor dem Krieg im allgemeinen denjenigen der Staatsbahnen, sofern es sich um wirkliche Kleinbahnen handelt, die dem öffentlichen oder einem großen internen Verkehr dienen, z. B. Kreisbahnen, Untergrundbahnen usw. Vielfach wurden zwar geringere Anforderungen gestellt (z. B. fp 130—140⁰) 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 minderwertige Öle, z. B. auch Vulkanöle von E = 70—100 bei 20⁰ bewährt. Die Große Berliner Straßenbahn-Ges. schrieb für Wagenöl spez. Gewicht 0,900/925, fp im offenen Tiegel 150⁰, E bei 50⁰ = 6,5—7,5 vor.

Technische Bedingungen für die Lieferung von Marineschmieröl vor dem Kriege (Prüfung s. S. 672).

A. Das Öl soll eine Mischung aus Mineralöl und fettem Öl, das für die Mischung verwendete fette Öl vollkommen reines eingedicktes Rüböl sein.

B. Analyse des fertigen Gemisches:

1. E bei 20⁰ = 38—44, bei 50⁰ = 7—8.
2. d (15⁰) = 0,915/935.
3. Säurezahl (nur organische Säuren) nicht > 3,5.
4. Völlige Abwesenheit von Mineralsäuren, Harz, Harzöl, Teeröl und Verunreinigungen.
5. Gehalt an Mineralöl nicht > 76⁰/₀.
6. Keine Veränderung des Öles beim Erhitzen in dünner Schicht während 10 h auf 50⁰.
7. Das Öl muß nach 1 std. Abkühlen im 15 mm weiten Reagenzglas auf — 10⁰ fließend bleiben.
8. Die aus dem Öl abzuschheidenden wasserunlöslichen Fettsäuren sollen J.-Z. 57—67 und Schm. nicht > 25⁰ haben.
9. Der fp. (Pensky-Martens) darf nicht < 170⁰ sein.

C. Das in der Mischung enthaltene Mineralöl muß

1. E bei 20⁰ = 22—25,
2. d bei 15⁰ 0,90—0,92 (Wasser von 4⁰ = 1) haben.

Lieferungsbedingungen (Friedenszeiten) für Öle siehe auch Tab. 49—53. Kriegsvorschriften für Schmiermittel s. S. 730 ff.

XXVII. Prüfung gebrauchter Schmieröle.

Die zum Schmieren kaltgehender Maschinenteile wie der Dampfzylinder benutzten Schmieröle werden vielfach nach Gebrauch gereinigt und wieder verwendet.

Diese Öle sind oft etwas dunkler als die unbenutzten Öle, enthalten bei ungenügender Reinigung oft beträchtliche Mengen Wasser und mechanische Verunreinigungen. Wasser wird durch längeres Erhitzen der Öle in siedendem Kochsalzbade, Ablassen des abgeschiedenen Wassers und Filtrieren durch einen Heißwassertrichter, nötigenfalls unter nachfolgendem Trocknen des Öles mit Chlorkalzium entfernt; hierbei werden auch durch das Filtrieren gleichzeitig mechanische Verunreinigungen abgeschieden. Spez. Gewicht und Zähigkeit der Öle werden durch den Gebrauch infolge Verdunstung leichterer Teile etwas erhöht. Gebrauchte fetthaltige Zylinderöle haben oft einen durch Zersetzung von Neutralfett erhöhten Gehalt an freier Säure, Eisenseife und Asphaltstoffen.

XXVIII. Rückstandsbildungen¹⁾.

Wiederholt haben sich in den Schieberkästen und Zylindern von Dampfmaschinen, an den Flachscheiben von Kompressorzylindern, in Koksofengasmaschinen, Lokomotivzylindern usw. pechartig harte, kohlige Rückstände mit weicheren Einschlüssen vorgefunden, nachdem bei einigen dieser Funde recht heftige Explosionen oder andere unangenehme Störungen im Betriebe der Maschinen vorangegangen waren. Die Bildung derartiger Rückstände ist vielfach 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 Wasserdampf betrieben werden, beobachtet worden. Die Rückstände bestehen aus z. T. unveränderten sowie z. T. stark bis zur Asphaltkonsistenz und Verkohlung veränderten Schmierölen in wechselnden Mengen neben anorganischen Stoffen. In Gasmotorenzylindern von Hoch-

¹⁾ Vgl. H o l d e, Mitteilungen **22**, 175 (1904); Chem. Umsch. **12**, 137 (1905); Schlüter, Chem.-Ztg. **37**, 222 (1913).

Ta-
Anforderungen an helle Maschinen-

Hauptklasse	Untergruppe	Englergrad (E) bei °C		Spez. Gewicht bei 15° C × 1000	Kältepunkt (ep) mindestens flüssig bei °C
		20	50		
A. Leichte Ma- schinenöle E 4—25/20° 1,9—5,0/50° ep Kl. I <—10 „ II <— 5 „ III < 0 „ IV <+ 5	Eismaschinenöle	4,5—15	1,9—2,5	850/910	— 21
	Spindelöle	5—15	2—2,5	850/910	I — 10 II — 5 III 0 IV + 5
	Stellwerksöle für Eisenbahnbetrieb	10—20	—	903/918	— 15
	Spindelöl für feine Meßmaschinen	—	2—3	nicht unter 853	— 10
	Dampfturbinenöle	9—13	2,6—2,9	—	I — 10 II — 5 III 0
	—	—	3—5	850/900	—
	Öle für Luftkompressor- zylinder mit selbsttätigen Ven- tilen ¹⁾	9,5—22	2,7—4,9	870/900	I — 10 II — 5 III 0
—	mindest. 10	—	870/900	—	
B. Schwere Ma- schinenöle E 25—60/20° 4,5—8/50° ep Kl. I <—10 „ II <— 5 „ III < 0 „ IV <+ 5	Lageröle für kalt- gehende Teile von Dampfmaschinen, Dynamos, Gas- kraftmaschinen usw.	15—25	2,5—4,5	860/910	0
	—	30—40	5—7	900/915	—
	Dynamo- maschinenöl	—	6—8	875/940	—
	Lageröl	—	5—7	903/928	— 10
	—	38—51	6—7,5	907/909	— 10 selten höher
—	—	nicht unter 6	908/920	—	

¹⁾ Für Luftkompressionsmaschinen, deren Zylinder mit selbsttätigen Ventilen arbeiten, werden dünnflüssige Kompressoröle (wie bei den Ammoniakemaschinen) verwendet, da die Schmiermittel hier nur an den gekühlten Wänden des Zylinders benutzt werden, die Ventile selbst aber keiner besonderen Schmierung bedürfen.

belle 49.

öle (reine Mineralöle).

Säure- gehalt ber. als % Ölsäure, höchstens	Flammpunkt ° C mindestens		Die Eigenschaften sind vorgeschrieben von	Sonstige Bemerkungen
	Apparat Pensky- Martens	Off. Tiegel		
0,07	145	—	—	—
0,07	140	—	—	Das typische russische Spindelöl Nobel II hat E bei 20° C = 12,3; bei 50° = 2,97; fp (Pensky) = 171°; ep = — 15°; Spez. Gew. 0,900.
0,07	160	—	den Preußischen Staatsbahnen 1907	—
0,07	140	—	der Kgl. Pulverfabrik Spandau 1911	—
0,07	175	—	—	Auch höher viskose Öle, z. B. E bei 20° = 31,7, haben sich vereinzelt bewährt.
säurefrei	210	—	Brown, Boveri & Co.	Öl in Normalbenzin völlig löslich frei von Fett oder fetten Ölen.
0,07	200	—	—	Hohe Temperaturen treten bei selbsttätigen Ventilen nicht ein.
—	160	—	den Bayerischen Staatsbahnen 1907	—
0,07	—	200	den Preußischen Staatsbahnen 1907	—
säurefrei	175	—	den Bayerischen ¹ Staatsbahnen 1907	—
0,07	190	—	der Kgl. Pulverfabrik Spandau 1911	—
0,21	160	—	desgl.	Das typische russische Schwermaschinenöl Nobel I hat E bei 20° = 41; bei 50° = 6,6; fp (Pensky) = 213°; ep unter — 10°; Spez. Gew. 0,907.
0,07	193—201	—	—	In behördlichen Betrieben bewährte Öle.
0,07	180	—	der Kaiserl. Werft Wilhelmshaven	—

Für Schieberkompressoren werden dickflüssige Öle mit hohem Entflammungspunkt benutzt, da die Schieberreibung zu hohen Temperaturen und zur Entflammung des Öles führen kann, und weil dünnflüssige Öle durch die großen Luftgeschwindigkeiten weggeblasen werden.

Ta-
Anforderungen an

Englergrad (E) bei ° C		Spez. Gewicht × 1000 bei 15° C	Säuregehalt ber. als % Ölsäure, höchstens
20	50		
20—30	4—6	910/930	1,06

Ta-
Anforderungen an helle Mineral-

Hauptklasse	Untergruppe	Englergrad (E) bei ° C		Spez. Gewicht bei 15° C × 1000	Kältepunkt(ep) mindestens flüssig bei ° C
		20	50		
C. Gasmotoren- öle	a) Öle für kleine und größere Gas- motoren	12,4—77	3,4—8,2	—	I < - 10 II < - 5 III < 0 IV < + 5
	b) Öle für Großgas- motoren von 1000 PS	77—130	8—15	—	desgl.
D. Dieselmotoren- öle	für Zylinder und Luftpumpe, Kolben- und Kurbelzapfen	—	9—10	—	- 5
	für die Lager Steuerung u. Regulator	—	höchstens 7	—	- 10
E. Automobil- zylinder- und Getriebeöle 1)	Dickflüssiges Motoröl (Sommer)	42—80	7—11	880/940	—
	Dünnflüssiges Motoröl (Winter)	20—42	4—7	870/940	- 12
	für die Zylinder	20—85	4,4—10,8	—	—
	für Zylinder und Getriebe	—	8—15	—	—
F. Zentrifugalluft- pumpenöl	—	60—80	—	—	—
G. Zentrifugalwas- serpumpenöl	—	3—8 (höch- stens 10)	—	—	—

belle 50.

Compoundmaschinenöl.

Flammpunkt ° C mindestens		Die Eigenschaften sind vorgeschrieben von	Sonstige Bemerkungen
Apparat Pensky- Martens	Off. Tiegel		
175	—	den Bayerischen Staatsbahnen 1910	Reinstes, helles Mineralöl mit min- destens 10% Rüböl, frei von Was- ser und mechanischen Verunrei- nungen.

belle 51.

schmieröle für Explosionsmotoren.

Säure- gehalt ber. als % Ölsäure, höchstens	Flammpunkt ° C mindestens		Vorgeschrieben von	Sonstige Bemerkungen
	Pensky- Martens (P)	Offener Tiegel (O)		
0,07	190—211 selten niedriger bis 170	—	—	Öle vom E bei 20° = 16,4 und fp (O) = 218° haben sich für Motoren von 2—8 PS, ein Öl mit 3% Knochenöl E = 23,4 bei 20° und fp (O) = 196 für Motoren von 150PS in behördlichen Betrieben bewährt.
0,07	210	—	—	—
0,07	—	220-240	—	Höchstens 10% von konz. Schwefelsäure zerstörbare Stoffe.
0,07	—	190-210	—	Desgl.
0,00	—	210	den Verkehrs- truppen	helles, durchscheinendes, reines Mineralöl.
0,00	—	195	desgl.	Desgl.
0,07	185—215 ¹⁾	—	Allgemeine Er- fahrungen K. M. A.	¹⁾ Automobilöle dürfen nicht zu hoch sie- dend sein, da ein Teil des Schmieröls im Explos.-Zylinder immer mitverbrennt. Je höhersiedend und dickerflüssig das Öl ist, desto unvollständiger verbrennt es. ²⁾ Vereinzelt bis 175.
0,07	206—240	—	desgl.	—
—	185—215	—	—	Dünneres Öl, z. B. E ₂₀ = 7,8—9,8 wird er- fahrungsgemäß fortgeschleudert.
—	—	—	—	Öl von E = 17,6 ergab bei Ringschmier- lager bereits Heißlaufen.

Ta-
Anforderungen an dunkle Mineralöle

Hauptklasse	Eisenbahn- verwaltung	Englergrad (E) bei °C		Spez. Gewicht bei 20° C × 1000	Aufstieg im 6 mm- U-Rohr mindestens 10 mm bei °C
		20	50		
H. Sommeröl	Preußen 1907 Württemberg Reichslande 1912	40—60	7—10	900/940	— 5
	Bayern 1907	50—80	7,5—11	905/940	— 5
	Baden 1910	25—60	6—10	900/950	— 5
	Sachsen 1910	40—60	6,5—10	—	— 5
I. Winteröl	Preußen 1907 Württemberg Reichslande 1912	25—45	4,5—7,5	900/940	— 20 **)
	Bayern 1907	25—50	4,5—7,5	905/940	— 15 ***)
	Baden 1910	25—60	6—10	900/950	— 12
	Sachsen 1910	25—45	4—7	—	— 20

ofenanlagen wurden Rückstände gefunden, die Teer enthielten, der von den, die Motoren speisenden Verkockungsgasen 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 sind auch meistens nur in letzteren zu suchen. In Verunreinigungen oder abnormen physikalischen oder chemischen Eigenschaften der zum Schmieren verwendeten Öle wurde in der Mehrzahl der untersuchten Fälle ein Grund für die Rückstandsbildung nicht gefunden. Nur in einem Falle konnte die Rückstandsbildung in einem Motorzylinder auf die Bildung von Eisenseife durch Einwirkung des etwa 0,6% freie organische Säure enthaltenden Schmieröls auf die Zylinderwandung zurückgeführt werden. Während des Krieges haben allerdings asphaltreiche, nicht raffi-

belle 52.

für Eisenbahnwagenachsmaschierung.

Säuregehalt ber. als % Ölsäure höchstens	Flammpunkt ° C mindestens		Sonstige Bemerkungen
	Apparat P. M.	Offener Tiegel (O)	
2,12	—	160	Höchstens 0,2% in Normalbenzin unlösliche Stoffe.
2,12	145	—	Höchstens 0,3% in Normalbenzin unlöslich.
0,19	—	150*)	*) Bp > 190; höchstens 0,5% in Normalbenzin unlöslich, höchstens 6 Vol.-Proz. unter 300° siedende Anteile, höchstens 13% Destillationsrückstand.
0,00	—	—	—
2,12	—	145	Höchstens 0,2% in Normalbenzin unlösliche Stoffe. **) Probe vor dem Versuch auf 50° erhitzt.
2,12	135	—	Höchstens 0,3% in Normalbenzin unlöslich. ***) Nach wiederholtem Abkühlen.
0,19	—	150****)	Höchstens 0,5% in Normalbenzin unlöslicher Asphalt, höchstens 6 Vol.Proz. unter 300° siedende Anteile, höchstens 13% Destillationsrückstand. ****) Bp > 190.
0,00	—	—	—

nierte Zylinderöle, die in Benzin erhebliche Mengen unlöslicher Bestandteile zeigten, vielfach Rückstandsbildung im Zylinder und Störungen veranlaßt.

Auch nach Allen ¹⁾ ist der Grund für die Rückstandsbildungen in der Regel nicht bei den Ölen, sondern in dem Eindringen mechanischer Verunreinigungen, besonders Sand, zu suchen, die Verschleiß der Metallwandung verursachen; hierdurch wird lokale Überhitzung und damit zusammenhängende Zersetzung der Öle bewirkt. Stolzenburg ²⁾ meint, daß mit der angesaugten Luft oder dem Dampf 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

¹⁾ Chem. Umsch. 12, 137, 187 (1905).

²⁾ Chem. Umsch. 13, 54, 79 (1906).

Ta-
Eigenschaften bewährter

Hauptklasse	Bedingungen der	Zulässiger Gehalt an fettem Öl %	Englergrad (E) bei ° C		Spez. Gewicht bei 15° C × 1000
			50	100	
K. Naßdampf- zylinderöle	Kgl. Pulverfabrik Spandau 1911	0	—	mindestens 4	—
	Preußischen Staatsbahnen 1909	5	—	desgl.	bei 20° nicht unter 885
	Bayerischen Staatsbahnen 1910	0	—	mindestens 3 ²⁾	890/950
	Württembergischen Staatsbahnen 1909	5	—	mindestens 4 ²⁾	890/950
	Badischen Staatsbahnen 1910	0	mindestens 30	mindestens 3	890/940
	Militäreisenbahn Preußen	0	—	etwa 4	885/900
	Reichslande 1912	7,5	—	mindestens 4	893/923
	—	—	—	25—40	3,5—5
L. Heißdampf- zylinderöle	Kgl. Pulverfabrik Spandau 1911	0	—	mindestens 4	—
	Kgl. Bergwerksdirek- tion Hindenburg O.-S.	5	—	7,2	906
	Preußischen Staatsbahnen 1910	0	—	mindestens 6,7	bei 20° mindestens 900
	—	0—10	45—60	5—8 (vereinzelt bis 10)	—
	Bayerischen Staatsbahnen 1910	0	—	5—7 ²⁾	890/950
	Württembergischen Staatsbahnen 1909	5	mindestens 60	mindestens 7 ⁴⁾	890/950

stellen. Das verwendete Schmieröl kommt also bei normaler Beschaffenheit immer erst in zweiter Linie bei der Rückstandsbildung in Betracht.

belle 53.
Dampfzylinderöle.

Flammpunkt ° C mindestens		Verdampfungs- menge in 2 Stunden %	Säure- gehalt, ber. als % Ölsäure höchstens	Aschen- gehalt %	Sonstige Bemerkungen
Pensky- Martens	Offener Tiegel				
260	—	—	0,07	—	Für gespannten Dampf von 11 Atm.
265	—	bei 200° nicht > 0,2	0,7	—	—
250	280	bei 200° nicht > 0,1	0,35	—	¹⁾ E bei 150° über 1,5. In Normalbenzin klar löslich, höchstens 1,5 % alkohol- ätherunlöslicher Asphalt.
265	280	bei 200° nicht > 0,2	0,49	muß fehlen	In Normalbenzin klar löslich; höchstens 1 % alkoholäther- unlöslicher Asphalt. ²⁾ E bei 150° nicht unter 1,5.
—	270	—	0,11	—	Bei + 15° fließend, in Normal- benzin klar löslich.
290/300	—	—	0,21	—	Bei Zimmerwärme fließend.
275	—	bei 200° nicht > 0,2	0,21	—	Gemisch aus 92,5 % raff. Mine- ralöl und 7,5 % Talg.
250	—	—	—	kleiner als 0,1	Allgemeine Erfahrungen*)
285	—	—	0,07	—	—
300	—	—	0,07	—	Bis 0,4 % benzinunlöslicher As- phalt.
300	—	—	0,7	—	In Normalbenzin höchstens 0,2 % unlöslicher Asphalt; E bei 180° über 1,6.
nahe bei 300 oder darüber	—	—	—	kleiner als 0,1	Allgemeine Erfahrungen *).
300	320	nach 6 h bei 300° nicht > 0,3	—	—	Kein Rückstand mit Normal- benzin; mit Alkohol-Äther höchstens 1 % Asphalt. ²⁾ Bei 180° E mindestens 1,5
300	334 ²⁾	bei 350° nicht > 9,2	0,49	muß fehlen	¹⁾ Bei 180° E mindestens 1,6. ²⁾ Bp nicht unter 378.

*) Schwarz, Mitteilungen 27, 19 (1909).

Anders liegt die Sache bei Dieselmotoren, die nicht mit Dampf, sondern mit Treibölen betrieben werden ¹⁾. Da bei der Explosion

¹⁾ Schlüter, a. a. O.

des zum Antrieb dienenden Gasgemisches die Temperatur auf über 1000° steigt, verbrennt auch stets ein Teil des Schmieröls, nämlich der Anteil, der nicht durch die Kühlung des Zylinders vor Verbrennung geschützt wird. Ist das verwendete Schmieröl asphalthaltig, so können durch unvollständige Verbrennung kohlige Rückstände entstehen. Da auch fette Öle häufig zur unvollständigen Verbrennung neigen, benutzt man am besten für Motorzylinderschmierung möglichst helle, asphalt-, fett- und säurefreie Mineralöle vom Englergrad 4—11 bei 50°.

Gang der Untersuchung: Man trennt zunächst durch Extrahieren mit Chloroform das Unlösliche ab; aus diesem lassen sich mit dem Magneten etwa vorhandene, durch Schleifen der Gleitflächen entstandene Eisenflitter 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. Die chloroformlöslichen Bestandteile des Rückstandes geben nach dem Abdunsten des Lösungsmittels an leicht siedendes Benzin ein Öl ab, das im spez. Gew. 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.

Untersuchungen von Rückständen aus Kompressor-, Heißdampfzylindern usw.¹⁾, seien im nachstehenden an der Hand von Analysen des Kgl. Materialprüfungsamtes aus den Arbeiten von Holde und von Schlüter beschrieben:

Beispiel 1: Das im vorliegenden Fall benutzte Mineralzylinderöl war graugrün, im durchfallenden Licht rot, schwach durchscheinend, enthielt neben Mineralöl geringe Mengen Rinderklauenfett, zeigte fp (P.M.) = 253°, Säuregehalt = 0.

Der Rückstand (Elementaranalysen in Tab. 54) aus einer Luftkompressionsmaschine stellte eine z. T. harte, z. T. weiche, nach verkohlter Substanz riechende Masse dar; er löste sich in leichtem Petroleumbenzin

¹⁾ In einem Fall — es handelte sich um einen mit Preßluft in einem Bergwerk betriebenen Steinbohrer — war an Stelle von Mineralöl Rüböl aushilfsweise zum Schmieren des Kompressorzylinders benutzt worden. Es trat Explosion ein, und zwei Arbeiter wurden durch die in den Arbeitsschacht strömenden gasförmigen Zersetzungsprodukte (Kohlenoxyd und Kohlensäure) vergiftet, der eine tödlich. Bei letzterem wurde Kohlenoxyd als Ursache des Todes festgestellt (Z. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 1900, 178). Nach den Versuchen Englers über die Zersetzung von Fetten [Ber. 22, 592 (1889)] ist die Möglichkeit der Bildung von CO aus Fetten durch starke Erhitzung gegeben.

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 54.

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	(82,7) 83,6	11,5 11,7	11,6	5,7	0,3
Benzollöslicher, benzinun- lösl. 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.

Beispiel 2: Im Kolbenschieber einer neuen Heißdampflok mobile gefundene schwarzbraune, körnige Masse. Aschengehalt des verwendeten Heißdampfzylinderöls 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,, benzinunlöslicher 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 Stei-

gerung der Temperatur die Bildung des Rückstandes stattfinden konnte. Aus dem Asphaltgehalt des Rückstands 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 sonstige Verunreinigungen die Ursache des Rückstandes gewesen und bei der Montage der Maschine die Gußteile nicht sauber genug ausgeblasen worden sind.

XXIX. Kondenswasser.

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, oder ob das mitgerissene Öl die Kesselwände anzugreifen vermag.

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.

Zschimmer¹⁾ schlägt vor, das im Wasser enthaltene Öl durch Erzeugung eines feinflockigen Niederschlags von Tonerde 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. Eine Erklärung zu diesem Vorschlag gibt die Beobachtung von Ellis²⁾, wonach kolloidal im Wasser gelöste bzw. suspendierte Ölteilchen elektrisch negativ geladen sind und durch entgegengesetzt geladenes gelöstes Eisen- oder Aluminiumhydroxyd gefällt werden.

¹⁾ Z. d. Bayer. Rev. Vereins 11, 107 (1907), s. a. Graefe, Petrol. 5, 419 (1909/10) und A. Goldberg, Chem. Ztg. 41, 543 (1917).

²⁾ J. Soc. Chem. Ind. 29, (1909).

K. Leitfähige Schmiermittel.

(Literatur: Holde, Ber. 48, 14 und 288 [1915]).

Die in genügend reinem Zustande als Isolatoren zur Transformator-Füllung usw. benutzten schweren Mineralöle kann man durch Zusatz von Erdalkali- und Schwermetallsalzen von Naphthensäuren, die sich in ihnen unter geeigneten Bedingungen ohne Ausscheidungen in beträchtlichen Mengen lösen, recht leitfähig machen. Fälle, in denen auch die Leitfähigkeit von Ölen technisch von Wert sein kann, scheinen in der Literatur nur ganz sporadisch erörtert zu sein.

Nach Dierbach¹⁾ werden z. B. die Gleitrollen von Schleifkontakten, welche an den Stromzuführungsdrähten von elektrischen Straßenbahnwagen laufen, mit elektrisch leitenden, graphithaltigen Pasten geschmiert. Den gleichen Zweck in doppelter Richtung, nämlich die Verminderung der Reibung und den ungehinderten Stromdurchgang, erfüllen, wie sich weiter herausstellte, die Graphitpasten, aus Acheson-Graphit und Wasser bestehend, mit denen die Gleitkontakte von Stellwerken geschmiert werden.

Über die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit von Kohlenwasserstoffölen durch leitfähige Zusätze liegen außer den S. 170 und 181 erwähnten Feststellungen noch folgende Beobachtungen vor:

Nach G. Jaffé²⁾ steigt die spez. Leitfähigkeit des ideal reinen Petroläthers 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} .

Zu den von Holde³⁾ an Mineralschmierölen und Anthrazenölen über den Einfluß des Gehaltes an Naphthensäuren, Phenolen und Seifen auf die Leitfähigkeit der Öle ausgeführten Prüfungen diente die S. 96 beschriebene Galvanometermethode. Die dort mitgeteilten Ergebnisse zeigen, daß reines, helles Mineralschmieröl bei Zimmerwärme (etwa 18°) die spez. Leitfähigkeit höchstens 10^{-13} hat und ein Gehalt von 7,5% Naphthensäuren

¹⁾ Dingler, 95, Bd. 329, Heft 21/22 (1914).

²⁾ Über einen Fall von elektrolytischem Sättigungsstrom, W. [4] 36, 25 (1911).

³⁾ s. oben.

die Leitfähigkeit verhältnismäßig wenig, nämlich auf etwa $7 \cdot 10^{-12}$ erhöht. Dagegen erhöht die äquivalente Menge (8%) naphthensaurer Kalkseifen κ auf $6,6 \cdot 10^{-10}$. In die Ionensprache übersetzt, bedeutet dies, daß Seifen, in Mineralölen gelöst, mehr ionisiert sind als Naphthensäuren.

Ein dunkler zähflüssiger Erdölrückstand (Heizöl), der 1,7% Naphthensäuren, berechnet als Ölsäure, enthielt, hatte κ bei $18^\circ = 5,8 \cdot 10^{-11}$; nach Entfernung der Säuren betrug κ noch $3,3 \cdot 10^{-11}$. Die Leitfähigkeit, die bei dem entsäuerten Produkt wohl infolge Gegenwart der sauerstoff- und schwefelhaltigen Asphalene und Harze etwa 100 mal so groß war als bei dem reinen Maschinenölestillat, wurde mithin durch den kleinen Gehalt an Naphthensäuren nur wenig größer.

Ein Anthrazenöl, d. h. von Anthrazen abgepreßtes schweres Steinkohlenteeröl, das 1,5% Kreosot enthielt, hatte bei $18^\circ \kappa = 4,7 \cdot 10^{-6}$; nach Entfernung der Phenole durch wässrige starke Kalilauge fiel κ auf $4,5 \cdot 10^{-9}$, nach wiederholter Laugung auf $3,5 \cdot 10^{-9}$. Das Teeröl scheint mithin auch im technisch neutralen Zustand größere Leitfähigkeit zu besitzen als Mineralöl. Freilich ist bei allen vorstehenden Angaben zu berücksichtigen, daß die Reinigungen nur die im chemischen Laboratorium üblichen waren. Es ist möglich, daß durch ganz besonders sorgfältige Reinigungen, insbesondere auch durch längere Stromanlage (s. S. 92 u. 98), mittels welcher G. Jaffé die leichter flüchtigen Isolatoren (Benzin, Petroläther, Benzol usw.) auf sehr niedrige Grade der Leitfähigkeit gebracht hatte, auch die schwereren Öle noch weiter gereinigt werden können.

Es sei bei dieser Gelegenheit bemerkt, daß naphthensaurer Kalk und andere naphthensaure Erdalkali- und Schwermetallseifen sich nach Marcusson und Holde¹⁾ in beliebig großen Mengen (z. B. 30%) unter geeigneten Bedingungen in schweren Mineralölen zu flüssigen Ölen lösen lassen, wodurch leichtflüssige Schmieröle zu verschiedener Konsistenz eingedickt werden können. Die Öle sind nach Ubbelohde²⁾ auch als Gewehröle sehr geeignet, da die in ihnen enthaltene Seife die nitrosen Dämpfe des rauchlosen Pulvers neutralisiert und dadurch den Gewehrlauf vor chemischen Angriffen schützt (s. S. 247).

¹⁾ Ber. 48, 14 (1915).

²⁾ Ebenda, s. a. D.R.P. 261070.

L. Konsistente Fette und ähnliche Stoffe.

I. Zusammensetzung, Herstellung und physikalische Beschaffenheit¹⁾.

Die hauptsächlich zwecks Ölersparnis (S. 246) und an schwer zugänglichen Maschinenteilen benutzten konsistenten Fette bestehen in der Mehrzahl der Fälle aus Auflösungen von Kalk- oder Magnesiaseife oder Gemischen dieser mit Natronseifen in Maschinölen, wobei kleine Mengen (0,5—7%, in der Regel 1 bis 4%) Wasser in der Auflösung verbleiben. Als Nebenbestandteile finden sich in den Fetten unverseift gebliebenes Fett, Glycerin, freier Kalk, färbende und geruch- oder fluoreszenzverdeckende Stoffe.

Hatte man vor dem Krieg Rüböl, Talg usw. als Seifengrundlage und schwerere Maschinenöle als Mineralölgrundlage benutzt, so ging man während des Krieges wegen Öl- und Fettmangel vielfach zu Montanwachsnatronseifen und dünneren Mineralmaschinenölen (E_{50}° z. B. etwa 2,5) über.

Zur Herstellung der Fette²⁾ verseift man in der Regel zunächst das in wenig Mineralöl gelöste Fett bzw. Montanwachs mit Ätzkalk bzw. Ätznatron im Siedekessel 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.

Zu Wagenfetten benutzt man 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. Solche Fette haben sich im Bergwerksbetrieb zur Schmierung der Förderwagenachsen, Lowlys usw., wo keine hohen Drucke und Geschwindigkeiten in Betracht kommen, bewährt. Neuerdings wird sogar ein nur mit wenig Öl versetztes, aus den Ablagen der Kaliindustrie gewonnenes mineralisches Produkt, sog. Kalimineralfett,

¹⁾ Holde, Z. angew. Chem. 21, 41, 2138 (1908); Z. Ind. d. Koll. 1908, 6.

²⁾ Apparate von Pfeleiderer, Cannstadt und von Osterloh, Lübeck.

von der Gewerkschaft Siegfried-Giesen bei Hannover hergestellt, das sich bei den letztgenannten Verwendungszwecken und Transmissionen bewährte.

Die konsistenten Maschinenfette sind als Emulsionen kolloidaler Auflösungen der genannten Seifen in Mineralölen mit wenig Wasser aufzufassen, 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 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 öligter Massen inhomogen.

Zur Herstellung der weit über 100° schmelzenden Walzenbriketts (s. S. 249), sog. Vaselinebriketts, benutzt man natronseifenhaltige Öle und während des Krieges meistens Montanwachs als Seifengrundlage; auch die mit Kalk abgestumpften Säureharze der Mineralölraffination haben sich, von schnellerer Abnutzung der Lager abgesehen, als Grundlage solcher Briketts in Walzwerken bewährt.

Früher hat man zur Herstellung von Walzenbriketts auch Wollfett, das mit oder ohne Zusatz von Harz oder saurem Harzöl verseift wurde, benutzt. Statt Wollfett wurden auch andere Abfallfette verwendet.

Ein vorzügliches Schmiermaterial für die Achsenlager der Walzenständer bildeten vor dem Krieg Speckseiten, die sich nur langsam abnutzten und gut schmierten.

Kompoundfette für Schiffsmaschinen haben butter- bis talgartige Konsistenz, müssen mit Wasser leicht emulgierbar sein und deshalb neben viel verseifbaren Fetten hauptsächlich Alkali-seife enthalten.

Während die Walzenbriketts beim Auswalzen von Schienen, größeren Blechen usw. benutzt werden und in Rücksicht auf die örtlichen hohen Temperaturen hohe Schmelzpunkte haben müssen, werden besondere Anforderungen wieder an die sog. Heiß-

walzenfette gestellt, welche beim Auswalzen von Feinblechen benutzt werden und sehr hohen Drucken und Temperaturen widerstehen müssen. Zu ihrer Herstellung haben sich hochentflammbare Erdölrückstände, Stearinpech, Wollfettpech usw. bewährt.

Kalypsofette sind sehr hochschmelzende, gewöhnlich Natronseifen neben Mineralöl enthaltende Fette, welche bei sog. Kalypsoagern, auch bei Kammwalzgerüsten der Walzwerke oder Lagern der Rollen benutzt werden, auf denen das heiße Walzmaterial (Blöcke, Bleche oder Schienen) auf den naturgemäß sehr heißen Walzenstraßen läuft. Kammschmierer, 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. 324).

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 das Harz das Leder leicht brüchig macht. Die Klebrigkeit darf auch nicht zu stark sein, damit Reißen vermieden wird.

Fette zur Tränkung der Stopfbüchsenpackungen bestanden in Friedenszeiten gewöhnlich aus Talg oder Mischungen desselben mit Wachs und Öl und mußten während des Krieges 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, Talk usw. und wurden während des Krieges ohne Fett- und Wachs Zusätze hergestellt.

Kettenschmierer, Krahschmierer sind den Seilschmierer ähnlich zusammengesetzt.

II. Untersuchungsgang bei konsistenten Fetten.

Die vorstehend erörterte mannigfaltige Zusammensetzung konsistenter Schmiermittel gestattet nicht, das gleiche Prüfungs-

schema für alle diese Stoffe anzuwenden. Nur bei den eigentlichen konsistenten oder Tovotefetten hat sich folgender, mehr einheitlicher Prüfungsgang bewährt, der auch z. T. auf andere Fette, z. B. Wagenfette, zu übertragen ist.

a) **Äußere Erscheinungen.** Die Massen müssen homogene Konsistenz und Farbe haben, dürfen nicht körnige feste Teilchen (Seife oder Kalk) zeigen und sich nicht entmischen oder verharzen. Der Geruch läßt etwaige Zusätze von Parfümierungstoffen wie Nitrobenzol, Teeröl usw. erkennen. Hellere Farbe wird bei Maschinenfetten den dunkleren Wagenfetten gegenüber meistens bevorzugt.

b) **Tropfpunkt** (Bestimmung s. S. 55).

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 der Seife im Öl, von der Bereitung der Seife durch Kochen oder Fällern, 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 ist daher stets zu beobachten, er 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.

c) **Kißlings Konsistenzmesser.** Zur Bestimmung der Konsistenz von Schmierfetten mißt Kißling²⁾ die Zeit, welche ein zylindrischer, mit Spitze versehener Metallstab braucht, um eine bestimmte Strecke in das Fett einzusinken (Fig. 105). Die Methode ist nicht exakt, gibt aber nach Kißling gewisse für die Praxis verwendbare Vergleichswerte.

Ein 50 g schwerer, 300 mm langer und 9 mm dicker Aluminiumstab A, dessen sich verjüngender Teil 55 mm lang ist, besitzt am oberen Ende eine kreisförmige, auf der Unterseite einen kleinen, 10 mm langen Aufschlag-

¹⁾ Holde, loc. cit.

²⁾ Laboratoriumsbuch S. 26.

stift s tragende Messingplatte a b ; ein 40 mm langer, auf deren oberen Seite angebrachter Stift t dient zum Halten der vier mit zentraler Bohrung versehenen Beschwerungsgewichte, 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 Sekundenuhr 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 s beträgt.

Die empirische Berechnung der Konsistenzzahlen erfolgt durch Summierung zweier Größen, von denen die eine einen Bruchteil des Stabgewichtes (samt seiner Belastung) die andere ein Bruchteil der in s ausgedrückten Einsinkzeit ist. In dieser Weise ordnet Kießling die untersuchten salbenartigen Produkte in 9 Konsistenzklassen, deren Berechnung nach Tabelle 55 (S. 316) erfolgt. Die Konsistenzzahl K ist $= (b + s)/10$.

darin ist $b = p/2$, p das Stabgewicht, $s = t/d = \text{Zeit in s/Divisor}$.

Über die Größe des Divisors s. Tab. 55.

Die Unzulänglichkeiten der Methode bestehen in der Schwierigkeit, das Fett gleichmäßig einzufüllen, außerdem bedingen auch einzelne härtere Teilchen erhebliche Fehler.

d) **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 Beschwerungsmittel nicht vorhanden. Bei völliger Löslichkeit in Benzin wird das Fett in üblicher Weise, wie S. 109 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. absol. Alkohol heiß gelöst und nach einigem Absetzenlassen warm filtriert. In Lösung sind Fett, Seife, Mineralöl, im Rückstand freier Kalk, kohlen-saurer Kalk sowie etwaige sonstige Zusätze (Schwerspat, Kieselgur, Graphit usw.), die nach den bekannten analytischen Verfahren ermittelt werden.

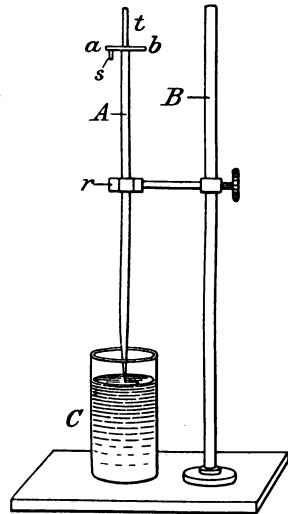


Fig. 105. Konsistenzmesser nach Kießling.

Tabelle 55.

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(p)	50	75	100	150	200	250	300	350	400
$b = \frac{p}{2}$	25	38	50	75	100	125	150	175	200
Divisor (d) der in Sekunden ausge- drückten Einsink- zeit (t)	20	10	5	4	3	2	1,5	1	1
	unter								über
Konsistenzzahlen	3	3-5	4-7	7-10	10-13	13-17	17-22	22-28	28

Zur Auflösung der hochschmelzenden, sog. Kalypsofette, die infolge ihres Gehalts an Alkaliseifen 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 gemachten bzw. neutralen 80%igen 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.

c) **Quantitative Bestimmungen.** 1. Freie Fettsäure nach Marcussou (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. abs. 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 n/10-alkoholischer 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 un-
deutlich 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 Löffetten, 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.

2. Gehalt an Seife.

a) Titrimetrisch nach Holde. 10 g Fett werden im Erlenmeyerkolben mit 50 cm³ Benzin und 10–15 cm³ verd. Salzsäure bis zur Klärung am Rückflußkühler gekocht, 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 20 cm³ Benzin gewaschen, die Benzinlösungen vereinigt und nach völliger Auswaschung der Mineralsäure mit konz. Glaubersalzlösung (zum Schluß wird zweimal mit dest. Wasser gewaschen) unter Zusatz von 20 cm³ neutralisiertem abs. Alkohol und Phenolphthalein mit n/10-alkoholischer 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 vorhanden gewesene 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 abs. Alkohol und der zur Titration verbrauchten Anzahl cm³ 96%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 cm³ starker wässriger Kalilauge und die gleiche Menge abs. Alkohols hinzu und schüttelt die Benzinlösung nach Ablassen der unteren Schicht noch einige Male mit 50%igem Alkohol nach Spitz und Hönig aus. Aus der alkoholischen, mit Benzin nochmals gereinigten Seifenlösung werden die Fettsäuren nach S. 287 c) abgeschieden. Zur Bestimmung ihres Molekulargewichts löst man 1/2–1 g in neutralem abs. Alkohol und titriert mit n/10-Lauge; aus der so ermittelten Säurezahl ergibt sich das Molekulargewicht nach der Formel:

$$M = 56110/\text{Säurezahl.}$$

Die Berechnung des Seifengehaltes erfolgt entsprechend den auf S. 285 angegebenen Formeln.

β) Gewichtsanalytisch nach Marcusson¹⁾. Das Verfahren beruht auf der Schwerlöslichkeit der Seifen in Azeton, sowie der leichteren Löslichkeit der Mineralöle in diesem Lösungsmittel. Da aber einzelne Seifen, z. B. Harzseifen, sich erheblicher in Azeton und zäherflüssige Mineralöle, auch Wollfett, sich in der Kälte in Azeton nicht vollständig lösen, so bedürfen die folgenden Ausführungsvorschriften noch schärferer Begrenzung.

Eine gewogene Menge Fett wird mit Azeton, das etwas gekörntes Chlorkalzium enthält, im Soxhlet extrahiert. Das Chlorkalzium soll das Wasser des Azetons 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 T. Azeton und 1 T. 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.

3. Unverseiftes und unverseifbares Fett bezw. Öl (Neutralfett und Mineralöl). Aus der nach 2 α) von Seifen befreiten Benzinlösung oder aus der nach 2 β) erhaltenen Azetonlösung wird das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand (= Neutralfett + Mineralöl) gewogen. Durch Bestimmung der Verseifungszahl des Rückstandes wird der Gehalt an verseifbarem Fett festgestellt (S. 285), und auf die Menge des Ausgangsmaterials umgerechnet.

Will man die Eigenschaften des von verseifbarem Fett freien Mineralöls bestimmen, so ist dies nach Spitz und Hönig (S. 286) abzutrennen und auf fremde Zusätze nach S. 288 ff., auf E nach S. 10, auf ep nach S. 51, 264 zu prüfen.

Konsistente Fette enthalten gewöhnlich 75—81⁰/₀ Mineralöl.

4. Gesamtfett (Neutralfett, als Seifen vorhandene Fettsäuren und Mineralöl). 10 g der Probe werden mit 100 cm³ Äther und einem Überschuß verd. Salzsäure (10 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 dest. Wasser mineralensäurefrei gewaschen; der Äther wird sodann verjagt und der bei 105⁰ getrocknete Rückstand, das Gesamtfett, gewogen.

5. Wassergehalt wird nach S. 104 bestimmt.

6. Glycerin. Glycerin ist in konsistenten Fetten in geringer Menge (0,5—2⁰/₀) vorhanden, falls zur Bereitung Neutralfett verwendet wurde, es ist als Nebenbestandteil selten zu bestimmen.

Qualitativ kann es an der Farbenprobe erkannt werden, die auf die Überführung mit Hypochlorit in Glycerose und deren schöner Spektralreaktion mit Orcin beruht²⁾.

¹⁾ Laboratoriumsbuch S. 133; Chem. Umsch. 20, 43 (1913).

²⁾ Mandel und Neuberg, Bioch. Zeitschr. 71, 214 (1915).

Zur quantitativen Bestimmung, z. B. nach dem Verfahren von Steinfels, wird der mineralisaure durch Zersetzen von 10 g Fett mit Benzin und verd. Salzsäure erhaltene Auszug durch Filtrieren geklärt und nach S. 615 weiter behandelt.

7. Freier Kalk. Geringe Mengen freien Kalkes finden sich, von der Darstellung herrührend, in vielen konsistenten Fetten.

Vorprobe s. S. 316. Die nähere Ermittlung wird mit der Seifenbestimmung nach 2 a) oder 2 β) verbunden. In dem fett- und seifenfreien Filtrerrückstand wird Ätzkalk in bekannter Weise bestimmt.

8. Sonstige Zusätze. Beschwerungsmittel wie Gips, Schwerspat, Stärkemehl, Zusätze zur Erhöhung der Schmierwirkung wie Talk, Graphit oder Färbemittel wie Ruß bleiben in Benzin-Alkohol oder Azeton ungelöst zurück und werden nach den bekannten Methoden ermittelt.

9. 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, das als Entscheidungsmittel für das zugesetzte Mineralöl hier und da dient, wird nach S. 107 qualitativ und quantitativ nachgewiesen, meistens aber erübrigt sich der Nachweis.

III. Lieferungsbedingungen (vor dem Kriege gültig).

Tabelle 56.

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	—

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.

Lieferungsbedingungen der Königl. Pulverfabrik Spandau.

Das starre Maschinenfett soll aus Kalkseife, Mineralöl und Wasser bestehen, gut gereinigt und frei von fremden Stoffen sein. Organische Säure, berechnet als Ölsäure, bis 2,12% zulässig. Das Fett soll sich bei Wärmergraden -5 bis $+25^{\circ}$ in seiner Starrheit nur unbedeutend ändern und stets eine gleichmäßige Schmierfähigkeit besitzen. Bei längerem Lagern an der Luft darf das Fett weder verharzen noch eine firnisartige Beschaffenheit annehmen. 10 h auf 100° erhitzt, soll das Fett nach dem Abkühlen nicht harzig oder eingetrocknet erscheinen. Flammpunkt (P. M.) nicht $< 150^{\circ}$.

Bedingungen der Bergwerksdirektion Hindenburg O.-S. für die Lieferung von Seilschmiere.

Die Seilschmiere muß frei von Säure, Teer und Teerölen sein, darf höchstens 2% anorganische Bestandteile haben und beim Gebrauch weder harzen noch bröckeln; sie muß von salbenartiger Konsistenz sein, welche ein leichtes Auftragen auf die Seile mittels Borstenpinsel gestattet und sich weder beim Lagern noch im Gebrauch ändert. Im Winter muß sie — garantiert frostsicher — in flüssigerer, im Sommer in festerer Form geliefert werden.

M. Graphitschmiermittel.

I. Technologisches.

a) Die Verwendung von Graphit bei Heißläufern.

Graphit ist schon seit über 60 Jahren bei heißlaufenden Lagern und beim Einlaufenlassen von Gleitflächen zum Kühlen und Glätten der Laufflächen benutzt worden¹⁾. Aus dieser Gewohnheit heraus hat sich allmählich, ohne daß späterhin ernsthaft wissenschaftliche Arbeiten, z. B. von Thurston²⁾, über

¹⁾ S. die, wie schon der Titel andeutet, nicht immer genügend objektive Abhandlung von C. F. Otto „Die Komödie des Graphits“, Seifensiederzeitung (Augsburg) 40, 1198, 1239, 1384, 1418, 1446, (1913), 41, 146, (1914). Eine Monographie über Graphit, in der auch seine Verwendung behandelt wird, hat Ed. Donath 1907 im Verlag von Fr. Deuticke in Wien und Berlin publiziert. Derselbe Autor hat neuerdings im Berg- und Hüttenmänn. Jahrbuch Bd. 65, Heft 2 (1917) S. 53 ff. in Gemeinschaft mit A. Lang über die neueren Fortschritte in der Kenntnis und Verwertung des Graphits berichtet (s. a. Gmelin Kraut, 7. Aufl. 1–3 Kohlenstoff; und Abegg, Handb. d. anorg. Chem. III. Bd. Kohlenstoff).

²⁾ Chem. Ztg. Rep. 1897, Nr. 56 und Österreichische Zeitschr. d. Berg- und Hüttenwesens 45, 57 (1897).

das neue Verwendungsgebiet des Graphits, sich erheblich Geltung verschafften, die weitere der Wissenschaft vorausseilende Gewohnheit der Technik herausgebildet, den Schmierölen und Schmierfetten von vornherein kleinere oder größere Mengen Graphit zuzusetzen, um die günstige Beeinflussung der Beschaffenheit der Gleitflächen durch den Graphit gleichzeitig zur Herabsetzung des Ölverbrauches zu benutzen. Der Grundgedanke war hier offenbar: Verringerung der Reibung infolge besserer Erhaltung der Gleitflächen verringert auch den Ölverbrauch.

Graphit wirkt, wie Versuche im Materialprüfungsamt bestätigten, auch selbst, wenn er Asche enthält, bei mangelhaften Gleitflächen als mildes Schleifmittel, etwa wie Eisenrot, das bekanntlich in Mischung mit Öl als Einlaufmittel, z. B. auch bei Zapfen von Ölprobiermaschinen, benutzt wird. Voraussetzung ist, daß die Asche nicht scharfe grobe Quarzteile enthält (s. unter c, S. 324).

Bei Beurteilung der kühlenden Wirkung des Graphits Heißläufern gegenüber ist auch bis zu einem gewissen Grade das Wärmeleitungsvermögen (S. 65 f.) des Graphits (0,0117) zu berücksichtigen; dasjenige von Zylinderöl beträgt 0,000290; der erstere leitet also die Wärme etwa 40mal besser als Öl.

Auch heutzutage werden Graphitschmiermittel in vielen großen Betrieben beim Einlaufenlassen neuer Maschinen, beim periodischen oder gelegentlichen Warmlaufen von stark beanspruchten Lagern, z. B. bei Antriebswellen großer Maschinen, welche im Lager starke und häufige Stöße auszuhalten haben, mit gutem Erfolg benutzt.

b) Graphit als ölsparendes Schmiermittel.

Mit Ausbruch des Krieges hat sich in Rücksicht auf die Abspernung der Mineralölzufuhr aus Rußland und Amerika das Interesse der maßgebenden Kreise alsbald dem schon früher als ölersparendes Mittel gepriesenen Graphit zugewendet. Das in der Hauptsache für den Graphit sprechende, bei allen Vorarbeiten gewonnene Urteil ist in der vom Ministerium für Handel und Gewerbe im Benehmen mit den anderen, in dieser Frage interessierten Ministerien, den Dampfkesselrevisionsvereinen usw. Anfang 1915 herausgegebenen „Anleitung zur sparsamen Verwendung von Schmierölen“ niedergelegt und lautet nebst den für

die richtige Benutzung des Graphits gegebenen Vorschriften, wie folgt:

„Ein bereits seit langer Zeit mit gutem Erfolg zur Erhöhung der Schmierwirkung des Öles angewendetes Mittel ist Graphit. Bei seinem Gebrauch muß jedoch mit Vorsicht verfahren werden, da eine fehlerhafte Verwendung Schaden bringen kann. Der Graphit muß vor allem frei von härteren mineralischen Beimischungen und möglichst feinschuppig sein. In dieser Form greift er die zu schmierenden Flächen nicht an, legt sich vielmehr als feiner, glatter Überzug über sie, wobei Unebenheiten und Poren ausgefüllt werden. Die Wirkung scheint zum Teil auch darauf zu beruhen, daß die feinen Graphitschuppen infolge ihrer flachen Form zwischen den aufeinandergepreßten Flächen nicht herausgedrückt werden, sondern diese in einem gewissen, wenn auch äußerst geringen Abstand erhalten und dadurch dem Öl ermöglichen, zwischen die Flächen zu treten. Insoweit ist seine Wirkung nur eine mittelbare. Dadurch erklärt es sich wohl, daß sie bei schwach belasteten Lagern nach den bisher gemachten Beobachtungen weniger hervortritt.

Bei der Verwendung von Graphit ist ferner darauf zu achten, daß die von dem Schmiergefäß zu den zu schmierenden Teilen führenden Ölleitungen nirgends ansteigend geführt werden, da hierdurch Säcke entstehen, die sich leicht verstopfen.

Auch eine zu reichliche Zuführung von Graphit ist zu vermeiden, da bei einer solchen sich in toten Winkeln, besonders in Dampfzylindern, größere Ablagerungen oder Ballen bilden, die zu Beschädigungen Anlaß geben können. In der Regel wird eine Beimischung von wenigen Prozenten genügen.

Wird trockener Graphit dem Öl unmittelbar beigemischt, so setzt er sich in kürzerer oder längerer Zeit in den Schmiergefäßen ab und verstopft sie. Bei dieser Art der Anwendung müssen deshalb Schmiergefäße benutzt werden, die mit einem Rührwerk versehen sind. Mit solchen sind recht gute Erfolge und Ölersparnisse über 50% erzielt worden. Die Verwendung von Rührwerken wird sich aber nur bei größeren Maschinen empfehlen. Sie ist entbehrlich, wenn der Graphit in Form einer sehr innigen Mischung mit Mineralöl geliefert wird, in der er sich längere Zeit schwebend erhält. Am wertvollsten sind solche Graphit-Ölmischungen, bei denen sich der Graphit nahezu im kolloidalen Zustande befindet.

Er setzt sich dann selbst bei langem Stehen nicht in nennenswerten Mengen zu Boden.

Man kann derartige Präparate in der Weise auf ihre Güte prüfen, daß man sie mehrere Wochen unberührt stehen läßt und dann ein Stück Fließpapier wenige Millimeter tief in die Flüssigkeit eintaucht. Bei einer guten Mischung muß das Papier dann schwarz gefärbt erscheinen. Eine klare Ölschicht darf an der Oberfläche nicht vorhanden sein.

Die Graphit-Ölmischung wird dem Schmieröl in Mengen von $\frac{1}{2}$ bis höchstens 2% zugesetzt. Bei zu starkem Zusatz ist es, besonders bei weniger guten Präparaten, nicht ausgeschlossen, daß sich größere Mengen des Graphits trotz seiner feinen Verteilung allmählich aus dem Öl absetzen. Sie können dann zu Verstopfungen führen. Bei einigen Versuchen war die Schmierwirkung bei einem Zusatz von $\frac{1}{2}$ % der Graphit-Ölmischung am günstigsten.

Zahlreiche, mit den genannten Mischungen vorgenommene Versuche haben fast durchweg erhebliche Ölersparnisse ergeben, die in vielen Fällen 50% erreichten. Wenn auch diese Präparate meist ziemlich teuer sind, so fällt ihr Preis bei der geringen Menge der Beimischung doch wenig ins Gewicht. Daher ist auch die Kostenersparnis bei ihrer Verwendung meist recht erheblich. In säurehaltigen Ölen soll sich der Graphit leicht niederschlagen. Er empfiehlt sich deshalb weniger als Zusatz zu solchen. Es ist ferner zu berücksichtigen, daß manche der fertig gelieferten Graphit-Ölmischungen in Berührung mit Wasser Ausscheidungen bilden, die schädlich wirken können. Wo der Zutritt von Wasser nicht ausgeschlossen ist, müssen deshalb die geschmierten Flächen öfter nachgesehen werden.

Sehr gut hat sich Graphit als Beimischung zu konsistentem Fett bewährt. Da bei diesem eine Entmischung nicht stattfindet, kann man gewöhnlichen, reinen Graphit benutzen. Ein Versuch, bei dem 25% Graphit beigemischt wurden, ergab eine Ersparnis an Fett von 50%. Vermutlich würde ein kleinerer Zusatz ein gleich gutes Ergebnis gehabt haben.“

Der vorstehenden Anleitung haben offenbar umfangreiche systematische Beobachtungen und Erfahrungen zugrunde gelegen. Die von Holde in der Graphitfrage ausgeführten Studien, zu denen auch seine mit K. Steinitz vorgenommenen Prüfungen kolloidaler Graphite und die von M. Rudeloff geleiteten Versuche auf der Ölprobiermaschine (s. S. 324/25 u. 327) herangezogen wurden, und die in der Praxis gesammelten Erfahrungen haben

im wesentlichen die Richtigkeit der Angaben obiger Anleitung bestätigt, soweit diese Studien auf sie bezug nehmen.

Der Anleitung sind dementsprechend später ähnliche, die Benutzung von Graphit empfehlende Kundgebungen gefolgt, z. B. vom Technischen Ausschuß für Schmierölverwertung, Charlottenburg, Hardenbergstr. 3, von der Metallberatungs- und Prüfungsstelle des Bergbauvereins zu Essen Merkblätter, II. Folge, Über Schmiermittlersparnis usw.

Die seit 60 Jahren umstrittene Graphitfrage ist somit in ein positiveres Stadium eingetreten, als es ihr früher beschieden war.

c) Der Aschengehalt des Graphits.

Ein Vorbehalt ist, wie schon oben angedeutet, bei der Verwendung des Graphits zu machen. Graphit und Graphit sind je nach dem Gehalt und der Art der in ihm vorhandenen mineralischen Bestandteile etwas sehr verschiedenes. Diese Bestandteile können je nach Herkunft und Reinigungsgrad in großen Mengen, bis zu 70%, im Graphit vorkommen und beträchtliche Mengen scharfkantiger Quarzteile enthalten¹⁾. Beim Einlaufenlassen von Gleitflächen oder bei Benutzung solcher Graphite zur regelmäßigen Ölschmierung werden dieselben, wie die Erfahrung gezeigt hat, auf empfindlichen Gleitflächen, z. B. weichem Stahl oder Schmiedeeisen, leicht Korrosion verursachen.

So zeigte z. B. eine weiche Welle, welche im Werkzeugmaschinenlaboratorium der Berliner Technischen Hochschule (Prof. Schlesinger) am Ringschmierlager mit normalem Mineralmaschinenöl unter Zusatz von 2% amerikanischem Natur-Graphit geschmiert wurde, starke Korrosionen²⁾. Die Untersuchung des Graphits im Materialprüfungsamt (Abt. 4 und 5) ergab aber einen Gehalt von 10,9% Asche, in welcher beträchtliche Mengen scharfkantiger grober Quarzteile bei 82facher Vergrößerung von der Durchschnittsgröße 0,1 mm zu erkennen waren³⁾. In einem anderen Falle zeigte sich, daß ein Graphit, der 14,2% Asche, aber Quarz

¹⁾ K. Arndt, Z. f. Elektrochemie **23**, 120 (1917), sagt, daß Graphit, der sich zwischen den Fingern fettig anfühlt, als Schmiermittel geeignet ist. Natürliche Graphite aber, die unter dem Mikroskop zackige Quarzkristalle zeigen, sind für diesen Zweck nicht geeignet. S. auch Holde: Zur Frage der Graphitschmierung. Der Motorfahrer, Nr. 6, S. 3 (1917).

²⁾ Holde, Z. f. Elektrochemie **23**, 121 (1917).

³⁾ Holde, Chem.-techn. Wochenschr. **1**, 1 (1918).

nur in geringen Mengen und in Form von feinen amorphen Teilen von 0,02—0,03 mm durchschnittlicher Größe enthielt, verbessernd auf den künstlich mit der Schlichtfeile angerauten Zapfen der Ölprobiermaschine einwirkte. Der Zapfen war vor dem Versuch ausgeglüht; beim Einlaufenlassen mit dem Graphit und Öl ergaben sich zunächst im Vergleich zum reinen Öl, mit dem bei dem Zustand des Zapfens nicht genügende Schmierung erreicht wurde, fallende Reibungskoeffizienten, bis die Flächen genügend geglättet waren. Dann gab das graphithaltige Öl zwar noch durchschnittlich 4% höhere Reibungskoeffizienten als das graphitfreie, aber die Zapfenflächen blieben von tadelfreier Beschaffenheit. Die Angaben in manchen Merkblättern und Anleitungen, daß der zu Schmierzwecken benutzte Graphit überhaupt aschefrei sein muß, erscheint daher wohl zu weitgehend, wenn auch noch weitere systematische Versuche über diese Frage auszuführen wären.

Naturgemäß wird nicht nur die Menge und Art der Aschenbestandteile des Graphits, sondern auch die Natur der Gleitflächen für den Grad der Schädlichkeit der anorganischen Bestandteile bestimmend sein. Nur so ist es zu erklären, daß stark mit mineralischen Stoffen, auch groben Quarzteilen, verunreinigte Graphite, in wenigen % mit Rührapparaten dem Dampfzylinderöl zugesetzt, nach vielfachen Mitteilungen aus der Praxis nicht nur keine sichtbaren Störungen und Schädigungen der gußeisernen Zylinderwände, sondern sogar erhebliche Ölersparnis herbeigeführt haben. Solche Graphite allgemeiner als Ölzusatz bei Dampfzylindern zu benutzen, soll damit natürlich nicht geraten werden.

d) Gemischte Ölgraphitschmierung.

Der regelmäßigen Verwendung von Graphit als Zusatz zum Öl zwecks Ölersparnis liegt der Gedanke zugrunde, daß auch fertiggestellte, bereits eingelaufene Lager bzw. Gleitflächen von Maschinenteilen diese einwandfreie Beschaffenheit während der Benutzung, wo sie mit Öl geschmiert werden, ohne besondere Maßnahmen nicht immer beibehalten. Die Gleitflächen sind dem Auge nicht zugänglich; erst das Warm- oder Heißlaufen verrät das Auftreten von Störungen, die durch sandigen Staub, scharfen, ungleichmäßigen Riemenzug, scharfe Stöße (s. oben S. 321) usw. veranlaßt werden können. Diesen periodischen Störungen will man bei der gemischten Ölgraphitschmierung durch forlaufenden Zusatz kleiner Mengen von Graphit zum Öl begegnen,

wobei der die Unebenheiten wegschleifende, die Poren ausfüllende und Abstand haltende Graphit die Laufflächen glatt erhält und durch Auflagern auf die Gleitflächen naturgemäß bei etwaiger trockener Reibung eine geringere Reibung verursacht, als dies bei gelegentlicher, nicht immer zu vermeidender Berührung der bloßen Metallflächen sonst der Fall ist.

Jede Verminderung der Reibung zwischen den metallischen Gleitflächen, welche nicht durch Schmieröl herbeigeführt wird, muß aber logischerweise, wie auch die Erfahrungen der Technik bestätigt haben, einen verminderten Bedarf an Öl zur Folge haben.

e) Das Niederfallen des Graphits in den Ölern.

Die bei gemischter Graphit-Ölschmierung auch heute noch vielfach beobachteten Anstände, welche die Benutzung dieser Schmierung scheinbar unmöglich machten, waren nun entweder, wie systematisch an verschiedenen Fällen geprüft wurde, auf den schon erwähnten Gehalt an beträchtlichen Mengen (12—60%) scharfkantiger mineralischer Verunreinigungen (Quarz) im Graphit, die Korrosionen erzeugten, oder auf das Niederfallen des Graphits in den Ölzuführungsvorrichtungen (Tropföln, Dochten, Kanälen, Schmiernuten usw.) oder gleichzeitig auf beide Ursachen zurückzuführen. Im letzteren Falle traten natürlich Störungen des Ölzuflusses und dadurch bedingte Heißläufer ein, hier hat also der Graphit das Gegenteil von dem bewirkt, was mit seinem Zusatz bezweckt wurde. Die Ursachen waren in diesem Fall aber nicht grundsätzlicher, sondern mehr manueller Natur und zu beseitigen.

Schon in der oben erwähnten Anleitung des Ministeriums für Handel und Gewerbe sind daher Vorschriften gegeben, wie diesen Mißständen unter Ausnutzung der guten Eigenschaften des Graphits zu begegnen ist; sie bestehen in der Verwendung genügend reinen Graphits, ev. in Form von kolloidalen Suspensionen, Benutzung von Rührvorrichtungen¹⁾ bei nicht kolloidalen Graphiten und Vermeidung eines schädlichen Überschusses von Graphit.

f) Die Bedeutung der Reibungserhöhung durch Graphit.

Entsprechend der Auffassung Ubbelohdes²⁾ über die Wirkung des Graphits ist durch Reibungsversuche im Materialprüfungs-

¹⁾ Solche Vorrichtungen werden z. B. von Otto Barleben-Dortmund, von Schneider und Helmecke-Magdeburg u. a. geliefert.

²⁾ Petrol. 7, 938 (1911/12); 8, 683/84 (1912/13).

amt die aus der festen Eigenschaft von Graphit im Vergleich zu Öl erklärliche, oft falsch ausgewertete Tatsache bestätigt worden, daß bei ideal beschaffenen Gleitflächen, z. B. bei guten Dynamolagern, Zapfen von Ölprobiermaschinen usw., selbst ein Zusatz von reinem Graphit zum Öl reibungserhöhend wirken kann. Wenn diese Erhöhung der Reibung allein gegen die Benutzung von Graphit angeführt wird, so wird hierbei übersehen, daß in den Hüttenwerken, Bergwerken, Eisenbahnbetrieben usw., also bei den Hauptschmierölverbrauchern die für den Graphitzusatz in Betracht kommenden Gleitflächen wegen der unvermeidlichen zufälligen Störungen (s. oben) keineswegs immer die ideale Beschaffenheit eines Dynamolagers besitzen. Ferner ist zu beachten, daß selbst die nach der scheinbaren Konstanz der Reibungskoeffizienten beim Versuch mit Öl als nicht verbesserungsbedürftig beurteilten Gleitflächen der Ölprobiermaschine unter Umständen auf Zusatz von wenigen Prozent Graphits (sogar aschehaltigen) zum Öl noch verbessert werden konnten und alsdann noch Verminderungen der Reibungskoeffizienten um 7% zeigten, und daß schließlich auch die oben schon erwähnten Erhöhungen der Reibungskoeffizienten durch Graphit bei sachgemäßem Zusatz des letzteren, d. h. bei kleinen Mengen Graphit, doch nur „wenige Prozente“ betragen. So wird selbst von grundsätzlichen Gegnern der Anwendung von Graphit in Betrieben, welche Dynamomaschinen, also auf Ringschmierung eingerichtete, großen Umdrehungen ausgesetzte sehr sorgfältig gearbeitete Lager abzuliefern haben, zugegeben, daß „örtlich, z. B. bei abgenutzten Lagern usw. Graphitzusatz wohl von Nutzen sein und ölersparend wirken kann.“ Die in besonderen Fällen vorkommende geringe Erhöhung der Reibung durch Graphitzusatz braucht mithin durchaus nicht, wie ja die vielfachen Erfahrungen der Technik bestätigt haben, gegen eine allgemeinere verständige Verwendung des Graphits dort zu sprechen, wo mit weniger diffizilen Verhältnissen und größeren Möglichkeiten der Störung der tadellosen Beschaffenheit der Gleitflächen unter normalen Verhältnissen zu rechnen ist.

Ja, es kann sogar der Fall eintreten¹⁾, wo eine im Vergleich zu Öl bedeutend höhere Reibung, wie sie z. B. durch aschehaltige Graphitstifte als Schmiersubstanz verursacht wird, wegen der durch den Graphit gleichzeitig herbeigeführten weitgehenden

¹⁾ Z. f. Elektrochemie 23, 181 (1917).

oder gänzlichen Ölersparnis noch nicht einmal der Verwendung von Graphit entgegengestanden hat. 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. Stollwerk A.-G., Köln, tatsächlich ohne erhebliche Anstände benutzt worden sind, nutzen sich natürlich 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.

Im übrigen ist es bekannt, daß sich auch die mit reinem Öl geschmierten Lager im Laufe längerer Zeit mehr oder weniger abnutzen. Die erwähnten Stifte, sog. Kartonstifte, 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 Rotgußlager-schalen der Schokoladenwalzen eingelassen und wurden später begreiflicherweise durch die zweckmäßiger konstruierten, nur minimale Mengen Öl beanspruchenden Ringschmierlager verdrängt. Nach W. Nernst¹⁾ wird auch unvermischter Graphit als Schmiermittel bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs benutzt.

g) Die kolloidalen Graphite.

Um den, durch das Niederfallen des Naturgraphits in den Mischungen mit Ölen bedingten, oben erwähnten Störungen der Ölzufuhr und den Korrosionen zu begegnen, welche ein Gehalt an härteren mineralischen Beimengungen auf die Gleitflächen ausüben kann, hat Acheson (D.R.P. 191 840; 218 218; 262 155) vor 11 Jahren die Verwendung praktisch aschefreien Graphits für Schmierzwecke eingeführt, den er im elektrischen Ofen bei sehr hohen Temperaturen aus Anthrazit und Sand neben Carborundum erhielt und durch Behandlung mit wässrigen Lösungen von Tannin und Ammoniak in kolloidalen Zustand überführte²⁾. Dieser Graphit hält sich im Wasser als Hydrosol, sog. Aquadag, und im Öl als Oleosol, sog. Oildag, längere Zeit schwebend. Acheson führt das Hydrosol durch inniges Zusammenmischen mit Öl

¹⁾ Z. f. Elektrochemie **23**, 120 (1917).

²⁾ Siehe E. Donath, loc. cit.

in das Oleosol über; neuerdings bewirkt er diese Überführung durch Abdampfen des Wassers aus dem Aquadag bei Gegenwart von Öl unter Innehaltung bestimmter Vorsichtsmaßregeln. Oildag enthält 10—15 % Graphit und stellt ein Konzentrat dar, welches für den praktischen Gebrauch mit der 50—200fachen Menge des zu benutzenden Schmieröls bis zur homogenen Mischung zu verreiben ist.

Die Aufgabe, auch Naturgraphit in ein dem Oildaggraphit ähnliches Präparat zu verwandeln und damit im Inland den kolloidalen Graphit als Oleosol und Hydrosol herzustellen, hat H. Karplus im Jahre 1913 gelöst (D.R.P. 292 729 und 293 848).

Der von mineralischen Verunreinigungen durch konz. Schwefelsäure und Flußsäure befreite Graphit wird durch konz. Schwefelsäure und Permanganat oder Chromsäure angeätzt, mit Wasser gewaschen und nach Entfernung der Elektrolyte durch Zusatz geeigneter Schutzkolloide als fein verteiltes Hydrosol, das dem „Aquadag“ entspricht, stabilisiert. Aus dem Hydrosol läßt sich der Graphit durch eine besondere Art der Fällung so abscheiden, daß er sich im entwässerten Zustand in Ölen als Oleosol löst — entsprechend dem „Oildag“. Beide Schmiermittel, „Kollag“ genannt, werden von E. de Haen-Seelze seit 1915 hergestellt. Die Teilchengröße und Form des Graphits in diesen Proben ist zuerst von Freundlich¹⁾ geprüft worden. Danach sind die Teilchen wie bei Oildaggraphit überwiegend ultramikroskopisch, d. h. $< 1 \mu$ ($1 \mu = 0,001 \text{ mm}$), der oberen Größengrenze für kolloidale Stoffe, und nur ein geringerer Teil besteht aus Mikronen von der Größe $> 1 \mu$ bis zu 6μ . Die mikroskopische Prüfung ergab bei 1200facher Vergrößerung, daß die Graphitteilchen nicht kugelig, sondern flach und schüppchenförmig sind. Das gleiche gilt für Oildaggraphit. Die Teilchen folgen naturgemäß auch dem Stokesschen Fallgesetz (s. S. 13); deshalb zeigten z. B. fast alle länger aufbewahrten Proben Kolloidgraphit in der oberen Schicht klares Öl. Nach Holde und Steinitz²⁾ wird das Niederfallen des Graphits erheblicher als durch die natürliche Teilchengröße der kolloidalen Graphite durch koagulierende Einflüsse des Verdünnungsöles, auch wenn dieses absolut neutral ist, beschleunigt; ferner zeigten ver-

¹⁾ Chem.-Ztg. **40**, 358 (1916) u. Physikal. Zeitschr. 1916, Heft 7, S. 124.

²⁾ Z. Elektrochem. **23**, 116 (1917).

schiedene Proben Kollag verschieden starke Koagulierbarkeit gegenüber solchen Ölen. So fanden z. B. Wa. Ostwald¹⁾ und die letztgenannten Verf. mehrfach bei früher (in den Jahren 1915 und 1916) geprüften Kollagproben im Vergleich zu Oildag leichteres Sedimentieren und Koagulieren beim Stehenlassen der mit neutralen Mineralschmierölen gemischten Proben Kollag bzw. Oildag, während Freundlich²⁾ eher das Umgekehrte feststellte, und Steimmig³⁾ keine Unterschiede zu ungunsten des Kollag finden konnte.

Inzwischen hat auch neuerdings Kollag in der Schmier-technik bereits in weitgehendem Maße Eingang gefunden. Da nun Graphit auch in koagulierte Zustand in zäheren Ölen naturgemäß langsamer zu Boden sinkt als in leichterflüssigen, so wird man bei der Auswahl der den kolloidalen Graphiten beizumischenden Öle auf diesen Gesichtspunkt Rücksicht nehmen.

Der Gehalt an kleinen Mengen freier Fettsäuren oder Naphthensäuren in den Ölen hat sich nicht in dem Maße als koagulationsbeschleunigend erwiesen, wie dies nach den meisten Angaben der Literatur, auch der obigen Anleitung des Ministeriums für Handel und Gewerbe, anzunehmen war. Vielleicht dürfte der geringe koagulierende Einfluß kleiner Mengen der erwähnten Säuren damit zusammenhängen, daß diese hochmolekularen Säuren in den Ölen nach den Ergebnissen der Leitfähigkeitsmessungen offenbar wenig dissoziiert sind (s. S. 309/10) und die dissoziierende Kraft des Öles gegenüber der Ladung der kolloiden Teile wenig verändern.

h) Reibungstheoretische Untersuchungen.

Abgesehen von den oben erwähnten älteren Versuchen von Thurston sind seit etwa 10 Jahren von einer Reihe namhafter

¹⁾ Der Motorfahrer 1915, Nr. 47 S. 3 ff. Ostwald zeigte an einer Reihe von Sedimentationsversuchen und mikroskopischen von Wilhelm Ostwald angefertigten Bildern an Putzin, Graphitino, Leolin, Kollag und Oildag, daß Oildag die feinste Teilchengröße und das geringste Sedimentationsvermögen besaß.

²⁾ loc. cit.

³⁾ Private Mitteilung.

Forscher, z. B. Mabery¹⁾ und Benjamin²⁾, Saytzeff³⁾ Versuche auf Ölprobiermaschinen mit Oildagzusatz zu Ölen ausgeführt worden. Diese Versuche führten, besonders bei den erstgenannten Forschern, die mit der Carpentermaschine arbeiteten, zu erheblichen durch den Graphit veranlaßten Ölersparnissen und Reibungsverminderungen. Den Auffassungen der genannten Forscher schließt sich aus theoretischen Gründen Ubbelohde an⁴⁾; Gümbel stellt sich in einem in der Schiffbautechnischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag⁵⁾ und im privaten Meinungsaustausch mit Holde für zahlreiche Fälle der Technik auf den gleichen Standpunkt.

Gümbel kommt zu dem Schluß, daß Graphit im Gebiet der flüssigen Reibung, also bei zweckmäßig konstruierten Lagern — man denke z. B. an Ringschmierlager — keinen bemerkenswerten Einfluß auf den Reibungswiderstand hat, wohl aber im Gebiet der halbflüssigen und trockenen Reibung, d. h. bei hochbelasteten, langsam laufenden Wellen, Lagern, hochoberhitzten 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 nach Holde aber mit einer Ersparnis an Öl identisch sein. Vielleicht begünstigt auch die außerordentliche Aufsaugungsfähigkeit des Graphits für Öl das Verbleiben der benötigten geringen Ölmengen auf den Gleitflächen.

Nach Heinrich Putz und Friedr. H. Putz⁶⁾ wäre die Ansicht, daß Graphit die Poren der Gleitflächen ausfülle und hierdurch die Reibung vermindere, deshalb abwegig, weil das flüssige Öl sicher eher als der Graphit die Poren ausfülle und aus diesen durch die Pressungen nicht herausgedrückt werden könne.

¹⁾ Z. d. Bayer. Revis.-Vereins; Petrol. 7, 939 (1912/13).

²⁾ Lubrication and Lubricants, presented at the January 1912 meeting of the American Society of mechanical engine.

³⁾ Z. Ver. D. Ing. 1914, S. 1174.

⁴⁾ Petrol. 7, 938 (1911/12).

⁵⁾ XVIII. ordentl. Hauptvers. 23. Nov. 1916.

⁶⁾ Dinglers Polyt. Journ. 94, Bd. 328, S. 257 (1913).

Es sei daher fraglich, ob der Graphit leichter in solche Poren bei glatten Gleitflächen eindringe als Öl. Der Irrtum der früheren Auffassung komme daher, daß man wohl mit trockenem Graphit eine rauhe Fläche leicht glätten und polieren könne, was beim Einreiben mit ölhaltigem Graphit angeblich nicht möglich sei. Nach H. und F. H. Putz würde aber der trocken erzeugte Überzug durch Öl weggenommen. Die Ansicht der Verf. dürfte nicht für alle Drucke zutreffend sein; nach ihrer Meinung verhindert aber die Abstand haltende Eigenschaft der Graphitblättchen, wie schon Ubbelohde betonte, die Berührung der Metallflächen und stärkere Reibung.

Bei Beurteilung der etwaigen Erhöhung der Reibung durch Graphitzusatz, wie sie S. 326 erwähnt wurde, ist auch die Erhöhung der Zähigkeit durch den Graphitzusatz zu berücksichtigen. Ein leichtes Maschinenöl vom Englergrad 11 bei 20° und ein schweres Maschinenöl von $E_{20} = 42,8$ erfuhren durch Zusatz von 1 % Oildag nur Erhöhung von E_{20} auf 11,6 bzw. 44,7, obwohl der Zusatz des Oildags doppelt so hoch war, wie er von der Praxis als ausreichend befunden worden ist. Man wird also, solange der Graphit genügend im Öl verteilt ist, selbst bei ideal guten Gleitflächen, nur mit minimalen Erhöhungen der Reibung durch den Graphitzusatz zu rechnen haben. Der Zusatz von $\frac{1}{2}$ % Oildag ergab keine Veränderung des Englergrades bei einem schweren Maschinenöl; dementsprechend zeigte auch auf der Ölprobiermaschine bei idealem Zustand des Zapfens und der Lager das Öl bei diesem Graphitzusatz keine Veränderung der Reibungskoeffizienten.

i) Erfahrungen der Praxis.

Schon in der älteren Literatur sind die günstige Einwirkung des Graphits auf die Schmierwirkung der Öle und die Ersparnis von Öl durch Zusatz von Graphit erwähnt¹⁾. Dieser Standpunkt ist auch in der S. 322 f. wiedergegebenen Anleitung des Kgl. preussischen Ministeriums für Handel und Gewerbe vertreten und kommt auch in zahlreichen neueren Äußerungen der Literatur²⁾, von Ingenieuren herausgegebenen Merkblättern und auch in umfangreichen amtlichen Erhebungen in größeren industriellen und

¹⁾ Weger, Abhandl. d. naturhistor. Gesellsch. zu Nürnberg 1864; Derselbe, der Graphit, Berlin 1872.

²⁾ Monatsblätter des Berliner Bezirksvereins Deutscher Ingenieure Sitzung vom 9. Juni 1915.

behördlichen Betrieben überwiegend zum Ausdruck. Ein erheblicher Teil der ungünstigen, mit Graphitschmierung gemachten Erfahrungen dürfte auf eine ungenügende Vertrautheit mit den Eigenschaften und der Handhabung des Graphits oder auf Umstände zurückzuführen sein, welche mit schlechten Ölqualitäten zusammenhängen.

So hat sich z. B. in einer neueren Abhandlung R. Goetze ¹⁾ zwar auf Grund praktischer Versuche an Dampfzylindern zunächst gegen die Benutzung von Graphit ausgesprochen, aber er erweitert späterhin ²⁾ dieses Urteil dahin, daß die durch die Kriegsverhältnisse bedingte mangelhafte Beschaffenheit der Öle und die ungenügende Wartung der Maschinen die klare Feststellung des Tatbestandes erschwerten. In der Tat hat sich auch anderweitig in der Technik gezeigt, daß asphaltreiche Zylinderöle, die mit Benzin starke Niederschläge gaben und an und für sich schon in Friedenszeiten wegen der Rückstandsbildung in den Zylindern, Schiebern usw. gemieden wurden, in Verbindung mit Graphit sehr starke Ablagerungen in den Zylindern, Schiebern usw. gaben. In einer besonderen, für Betriebsbeamte bestimmten kleinen Schrift empfiehlt Goetze sogar, dünne Maschinenöle durch Zusatz von Graphitemulsionen als Zylinderöle brauchbar zu machen; diese Maßnahme ist auch in einem namhaften behördlichen Betriebe als geeignet anerkannt worden.

In einem anderen großen behördlichen Betrieb wurde neben einer kleinen Ölersparnis von 13 % bei umfangreicher Verwendung von Oildaggraphit in Ringschmierlagern von Elektromotoren, bei Transmissionen, Versuchs- und Betriebsbootmotoren und an größeren Maschinen die gute Erhaltung der Gleitflächen der Lager und Wellen, Zapfen und Zylinderwandungen besonders bemerkt. In der Technik wurde auch wiederholt festgestellt, daß bei 0,5% Zusatz von Oildag zum Schmieröl, d. h. etwa 0,1% Reingraphit im Öl bei Ölern, die nicht mit Dochtschmierung arbeiten, keine Anstände auftreten, wohl aber wurden bei 1 % und 2 % Oildagzusatz Graphitbodensätze bemerkt, welche das Funktionieren der Tropföler schließlich verhinderten. Auch dieser Fall beweist, daß die Urteile über Eignung oder Nichteignung des

¹⁾ Mitteilungen der Westphälischen Berggewerkschaftskasse Bochum, Februar 1917.

²⁾ Private Mitteilung.

Graphits ganz von der zweckmäßigen oder unzweckmäßigen Handhabung der Graphitschmierung abhängen.

v. Hanffstengel¹⁾ fand, daß nach Einlaufenlassen der Gleitflächen mit Graphit die gleiche Ölmenge bedeutend länger ausreichte als vor dem Einlaufenlassen mit Graphit, so daß er in diesem Sinne Graphit im Einklang mit dem oben Gesagten als ein wirksames Mittel zur Verminderung des Ölverbrauchs anspricht. Er hält jedoch, wie dies auch vielfach in der Praxis geschieht, eine nur periodische Schmierung mit Graphit d. h. abwechselnd mit reiner Ölschmierung, deshalb für zweckmäßig, weil alsdann ein Verstopfen der Schmiernuten und Schmierröhren durch die periodische Durchspülung mit graphitfreiem Öl und etwaige zu weitgehende schmirgelnde, d. h. abnutzende Wirkung des Graphits auf die Gleitflächen vermieden wird. Diese mit vielfachen praktischen Erfahrungen im Einklang stehenden Ausführungen erscheinen für die Technik recht beachtenswert.

Endlich sei hier noch eine Diskussion zwischen P. Wendt und L. Ubbelohde²⁾ erwähnt. Die mit der Reibungserhöhung durch Graphitzusatz zum Öl auf der Ossag-Maschine gestützten Bedenken des ersteren gegen die Graphitschmierung werden von Ubbelohde widerlegt (s. a. S. 326/27). Wendt selbst erwähnt, daß die Pennsylvania-Eisenbahn seit Jahren ihre neuen Lokomotiven unter Graphitzusatz zum Öl einlaufen lassen. Auch die Firma Ludwig Löwe-Berlin verwendet mit gleichem Erfolg Graphit zum Einlaufen ihrer Maschinen.

II. Untersuchung.

a) Trockene Graphite.

Die Untersuchung erstreckt sich auf die Feststellung der äußeren Eigenschaften (Feinheitsgrad), Wasser-, Asche- und Kohlenstoffgehalt der ölfreien Flocken- und Pudergraphite, wie sie Ölen zugesetzt werden, sowie auf Bestimmung der Menge der in der Asche enthaltenen Quarzteile und auf deren mikroskopische Prüfung.

Scheffer³⁾ hat im polarisierten Licht mineralische Anteile

¹⁾ Private Mitteilung.

²⁾ Petrol. 8, 681—684 (1912/13).

³⁾ Techn. Rundschau d. Berliner Tageblatt Nr. 32, 249 (1916).

im natürlichen Graphit mikroskopisch sichtbar gemacht und durch Mikrophotogramme veranschaulicht.

Von der Bestimmung des Wasser- und Kohlenstoffgehaltes kann meistens abgesehen werden, sofern es sich nicht um vollständige Analysen handelt.

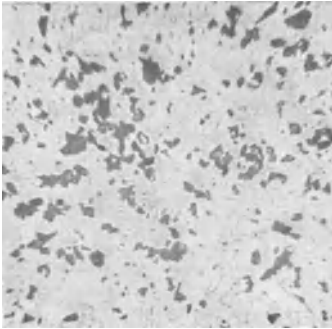
Während Acheson- und Kollaggraphit nur Spuren Asche enthalten, schwankt der Aschengehalt der meisten nicht kolloidalen Graphite innerhalb weiter Grenzen (5—60 %). Die Asche besteht aus Glimmer, Ton und Quarz und ist je nach dem Eisengehalt mehr oder weniger grau bis braun gefärbt.

Man unterscheidet Flockengraphit, welcher den Graphit in Form von Kristallschuppen enthält und den feiner gemahlten Pudergraphit.

1. Bestimmung der hygroskopischen Feuchtigkeit. 1 g Graphit wird im gewogenen Porzellantiegel im Toluolbad auf 105° bis zur Konstanz des Gewichts erhitzt (etwa 1 h). Der Gewichtsverlust ergibt den Wassergehalt. Dieser schwankte z. B. bei 10 Puder- und Flockengraphiten zwischen 0,08 und 1,53 %.

2. Aschengehalt und Quarzteile. Die nach 1 erhaltene getrocknete Probe wird im elektrischen Muffelofen auf helle Rotglut bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Der so bestimmte Aschengehalt schwankte bei 10 Puder- und Flockengraphiten zwischen 4,6 und 66,3 %. Die Abscheidung der freien Quarzteile aus der Asche erfolgt nach einem in der Abt. 5 des Kgl. Materialprüfungsamtes ausgearbeiteten Verfahren 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 (siehe Fig. 106, 107, 109 und 110) erfolgte im durchfallenden Licht bei 82facher Vergrößerung.

Fig. 106 zeigt die auf S. 324/25 erwähnten amorphen, sehr feinen 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. Fig. 107 zeigt im Gegensatz hierzu die wesentlich größeren und scharfkantigen S. 324 erwähnten Quarzteile eines Graphits, der 10,9 % Asche und in dieser 18,3 % Quarz enthielt, die weiche Welle eines Ringschmierlagers aber sehr angriff, wie dies deutlich die Korrosionsstreifen Fig. 108 zeigen. Fig. 109 und 110 endlich zeigen die zwar groben aber nicht in dem Maße wie bei Fig. 107



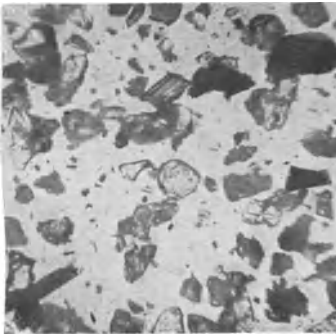
74 ×

Fig. 106. Quarzteile (amorph.), die ohne schädliche Wirkung auf weiche Stahlwälle blieben.



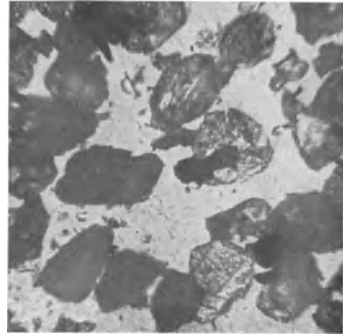
74 ×

Fig. 107. Quarzteile, welche zu den Korrosionen (Fig. 108) Veranlassung gaben.



74 ×

Fig. 109. Quarz aus Graphit für Dampfzylinderschmierung.



74 ×

Fig. 110. Quarz aus Graphit für Dampfzylinderschmierung.

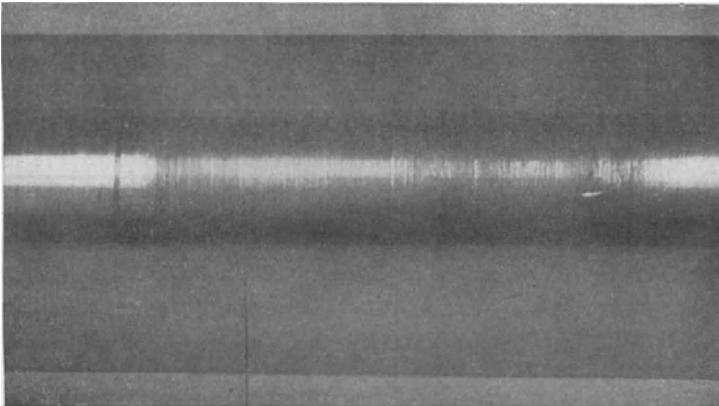


Fig. 108. Weiche Welle eines Ringschmierlagers durch grobe, im Graphit enthaltene Quarzteile (Fig. 107) korrodiert.

scharfkantigen Quarzteile von Dampfzylindergraphit, die bei Probe 109 zu 61 % in der 55,2 % betragenden Asche und bei Probe 110 zu 38,5 % in der 28,2 % betragenden Asche vorhanden waren. Beide Graphite hatten erhebliche Ölersparnisse gezeitigt. Es scheint hiernach, daß bei dem Material des Dampfzylinders (Gußeisen) der Quarz in der vorliegenden Form, wie auch andere Fälle zeigten, Schädigungen nicht herbeiführt (s. S. 325).

3. 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 oder Öl suspendierte Graphite.

(Bearbeitet unter Mitwirkung von H. Karplus und K. Steinitz).

In Wasser suspendierte Graphite kommen nur in kolloidaler Form als Aquadag und Kollag (wäßrig) in Betracht, ersterer aus Achesongraphit, letzterer aus Kollaggraphit bereitet. Die Lösungen dienen als Bohr- und Gleitflüssigkeit für Metallbearbeitung usw. Für ihre Bewertung ist die Haltbarkeit der Lösung maßgebend. 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.

Voraussichtlich wird sich auch das S. 339 unter 3. beschriebene Verfahren für Hydrosole ohne Benutzung eines Ausfällungselektrolyts verwenden lassen, wenn die als Filtermaterial benutzte Fullererde vorher erschöpfend mit Wasser gewaschen wurde.

Bei der in Form von gröberen mechanischen bzw. kolloidalen Suspensionen in Ölen in den Handel kommenden Graphiten wie Potenzol, Erythol, Leolin, Rheokol, Nigerol usw. und bei kolloidalen Suspensionen (Oildag bzw. Kollag) kommen für die Bewertung im Laboratorium folgende Prüfungen in Betracht:

1. Unterscheidung von kolloidalen und nichtkolloidalen öligen Präparaten nach Karplus:

Der Umstand, daß Oleosole in Öl-Benzin oder Benzollösung dunkle Filtrate geben, während Mischungen mit gröberem Graphiten diese auf dem Filter zurücklassen, ist für die Entscheidung, ob nur kolloidaler oder nichtkolloidaler Graphit vorliegt, nicht ausreichend. Denn 1. hängt das Durchfiltrieren feiner Graphitteilchen, die auch in geringen Mengen in fast kolloidaler Verteilung in Naturgraphiten vorhanden sein können, von der Größe der Filterporen ab, und 2. kann auch bei kolloidalen Graphitöllösungen Verstopfen der Filterporen allmählich stattfinden¹⁾, wodurch das Filtrat klar wird.

0,25—0,5 g des Handelspräparats 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 h 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 charakteristische Graphitkristalle (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-kristallinen, glitzernden Teilchen zu Boden gesetzt.

2. Prüfung der Dauer der Schwebefähigkeit des Graphits in Öl, sog. Stabilitätsprüfungen.

Die S. 323 kurz geschilderte Stabilitätsprüfung bezieht sich nur auf die ursprüngliche Form der in den Handel gebrachten Graphitölmischungen und ist für viele Fälle zweckmäßig.

Nachdem aber weiterhin gezeigt worden ist²⁾, daß die Haltbarkeit der kolloidalen Graphitölsuspensionen (sog. Graphitoleosole) sehr von der Beschaffenheit des Schmieröls abhängt, welchem die Präparate (Oil-dag, 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.

α) Prüfung bei Zumischung hellfarbiger Öle, in denen die Entmischung mit dem Auge zu verfolgen ist (Holde und Steinitz):

20 cm³ des für den jeweiligen Betriebsbedarf zuzumischenden Öls werden mit 0,1—0,3 g des Graphitpräparats (die Zusatzmenge richtet sich nach den von den Fabrikanten gegebenen Vorschriften) bis zur Homogenität der Mischung in einem Schälchen durchgerührt. Die Mischung

¹⁾ Bechhold-Wegelin, Kolloid-Ztschr. 18, 226 (1916).

²⁾ Holde und Steinitz, Z. Elektrochem. 23, 116 (1917).

wird dann 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 6μ) entstehen, sind belanglos.

β) Prüfung bei Zumischung dunkler Öle, bei denen die Entmischung mit dem Auge nicht zu verfolgen ist (Freundlich¹⁾):

Die mit dem 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 Erlensmeyer-Kölbchen gewogen und nach dem Verdünnen mit Benzol in ihnen die Graphitgehalte nach der unter 3 beschriebenen Methode ermittelt. (Freundlich koaguliert den Graphit in der Benzollösung mittelst Eisessig und filtriert ihn im gewogenen Goochtiiegel nach 6–7 std. Stehen. Da dieses Verfahren wiederholt wegen ungenügenden Absetzens des Graphits nicht schnell genug zum Ziele führte, wurde für die Graphitbestimmung das unter 3 beschriebene Verfahren, beruhend auf der Filtration der Benzollösung der Oleosole über Fullererde, benutzt.) 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.

3. Bestimmung des Gehaltes an Graphit und an Öl nach Holde²⁾: Das Verfahren beruht darauf, daß auch die feinsten Graphitteilchen beim Filtrieren der Benzollösungen über Fullererde durch Absorptionsvorgänge zurückgehalten werden:

Etwa 1 g des Oleosols bzw. des ölhaltigen, nicht kolloidalen Graphitpräparats wird mit 100 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 u. 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 zurück-

¹⁾ Chem.-Ztg. 40, 358 (1916).

²⁾ Z. Elektrochem. 23, 116 (1917).

bleibende Graphit wird nach Auswaschung der Hauptmenge des Öls mit heißem Benzol und zuletzt mit heißem Tetra oder Chloroform gewaschen, um die absorbierten färbenden Teile des Öles zu entfernen. Die Menge des abfiltrierten Graphits wird durch Wägen des bei 105° wiederholt getrockneten Tiegels ermittelt. Die Differenzberechnung ergibt den Ölgehalt.

Die von K. Steinitz¹⁾ nach vorstehendem Verfahren ermittelten Graphitgehalte betragen bei 3 Proben Oildag 8,5—15,1 %, bei 2 Proben Kollag 17,3—18 %. Die Einzelwerte der Wiederholungsversuche stimmten gut überein.

N. Bohröle, Gleitöle, Textilöle.

I. Technologisches.

Zum Kühlen von Werkzeugen beim Bohren, Fräsen, Schneiden von Metallen hat man früher bei größeren Arbeiten Schmierseifenlösungen, bei feineren Arbeiten fette Öle (Rüböl) oder auch Mineralöl benutzt. Diese Flüssigkeiten sollen auch das schnellere Gleiten der Werkzeuge über Ecken, Vorsprünge und sonstige Unebenheiten bei der Metallbearbeitung bewirken und heißen daher auch Gleitöle.

Reines Öl ist für sehr glatte Schnitte, z. B. feine Gewindefarbeiten, unentbehrlich. Nach Huhn²⁾ ist sogar bloße Preßluft ein sehr beliebtes und empfehlenswertes Kühlmittel bei vielen Werkstattarbeiten, z. B. Fräsen von Gußeisen, und wird seit langem benutzt. Bei Messingbearbeitung wird Wasser, in anderen Fällen auch Milch als Kühlflüssigkeit benutzt. Die Wirkung ergibt sich hier aus deren chemischem Charakter (Fett-emulsion). Die Öle halten zwar die Schneide der Arbeitsgeräte scharf, kühlen aber naturgemäß nicht so scharf wie Wasser und wäßrige Emulsionen bzw. Seifenlösung. Bei größeren Arbeiten, z. B. auch beim Ausschuppen von Granaten ist aber Öl entbehrlich.

Die Schmierseifenlösungen wurden vor etwa 25 Jahren meistens durch sog. wasserlösliche, in Wirklichkeit nur mit Wasser emulgierbare Öle verdrängt, welche Auflösungen von 20—25 %

¹⁾ Z. Elektrochem. **23**, 116 (1917).

²⁾ Monatsblätter des Berliner Bezirksvereins deutscher Ingenieure. Juni 1915.

Ammoniak- oder Alkalseife in Mineralöl neben Wasser sind oft auch etwas Alkohol enthielten und mit Wasser bleibende Emulsionen gaben; diese Emulsionen d. h. 2—5 proz. 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⁾. An Stelle von Fettseifen werden als emulgierende Stoffe auch Fettschwefelsäuren (z. B. aus Rizinusöl), Naphthensulfosäuren aus alkalischen Abfällen der Erdölraffination, z. B. der Waschungen von Paraffinölen, ferner sog. flüssige Harze, d. h. Harzseifen aus Ablaugen 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. Dr. Hugo Nördlinger befördert die Wasserlöslichkeit durch Zusatz von rohem Fenchylalkohol.

Nach D.R.P. 174 906 von F. W. Klever wird die Wasserlöslichkeit durch Zusatz von Amylalkohol oder höheren Alkoholen aus sog. flüssigen Wachsen neben fett- oder harzsauren Alkalien befördert.

Das vor dem Kriege vielfach benutzte Straßensprengöl Westrumit ist 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.

¹⁾ Siehe d. I. Aufl. dieses Buches, Holde, Untersuchung der Schmiermittel 1897, S. 219. Danach zeigten z. B. kleine Gußeisenplatten nach 22tägigem Verweilen in 2—5%igen Emulsionen von wasserlösl. 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.

Nach D.R.P. 256 764 werden wasserlösliche Mineralöle durch Sulfurierung hochsiedender Erdölfraktionen mit etwa der doppelten Menge anhydridhaltiger Säure bei 110° gewonnen. Die sich über dem Säureteer und den Sulfosäuren absetzende Ölschicht ist mit Wasser in jedem Verhältnis emulgierbar.

Während des Krieges kamen als Bohröle, z. T. mit etwas Öl emulgiert, und zur Verhütung des Rostens schwach alkalisch gemachte, wäßrige Lösungen von Zellpech (eingedampfte Sulfitzelluloseablauge), Pflanzenschleimquellungen, wäßrige Glycerinpechlösungen, Leimlösungen usw. in den Handel. Bei aller diesen Stoffen wurde Fett als Seifengrundlage vermieden, ebenso wie z. B. bei den oben erwähnten Kienteerbohrölen, und außerdem wurde auch entweder wenig Mineralöl oder teilweise fast gar kein Mineralöl benutzt.

II. Untersuchung.

Bei der Prüfung der obigen Flüssigkeiten, von denen die besseren, Harz- und Fettseifen enthaltenden Emulsionen oder Öllösungen auch als Textilöle beim Verspinnen von Garnen benutzt werden, kommen folgende Punkte in Betracht:

a) Rostschutzvermögen.

Gewogene Gußeisen- bzw. Stahl- oder Messingplatten von 30 × 30 × 3 mm Größe werden in Glasschälchen in die zu prüfenden wäßrigen Lösungen der Bohröle gelegt, von Woche zu Woche herausgenommen, mit Äther abgespült und die Veränderungen ihrer äußeren Erscheinungen und Gewichte ermittelt (Ergebnisse s. Fußnote S. 341).

b) Erstarrungspunkt.

Der Zusatz der wasserlöslichen Öle zum Wasser erniedrigt in der Regel den Gefrierpunkt des letzteren; eine 20proz. Öl-emulsion ist z. B. noch bei — 5° flüssig; deswegen werden wasserlösliche Öle oder das Neubergsche Perkaglyzerin auch statt Glycerin als Füllflüssigkeit für hydraulische Pressen und Druckleitungen bei tiefen Temperaturen benutzt.

Die Prüfung erfolgt in Reagenzgläsern (s. S. 52/53) an den in der vorgeschriebenen Menge Wasser gelösten Flüssigkeiten. Die Zeitdauer der Abkühlung beträgt 1–4 h.

c) Emulgierbarkeit oder Löslichkeit in Wasser.

Bei den Ölen, welche Ammoniakseife enthalten, 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.

Sofern es sich nur um emulgierbare Öle handelt, ist die Beständigkeit der 2—5- oder 10proz. 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. Zu beachten ist, daß die Ammoniakseifen enthaltenden Öle auch beim Erhitzen oder Behandeln mit Mineralsäure dadurch, daß im ersteren Fall Ammoniak entweicht oder im zweiten Fall an Mineralsäuren gebunden und Fettsäure frei wird, ihre Emulgierbarkeit verlieren.

d) Prüfung der Zusammensetzung.

1. Gehalt an flüchtigen Stoffen (Wasser, Alkohol, Benzin). Der Wassergehalt wird durch Destillation von etwa 20 g Öl im 1 l Erlenmeyerkolben unter Zugabe von Xylol oder Bimssteinstückchen und etwas gepulvertem Kaliumbisulfat zur Verhinderung des starken Schäumens der Seifen nach S. 104 bestimmt. Klar erscheinende Öle können bis zu 50% Wasser enthalten.

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 der Jodoformgeruch besonders deutlich.

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. 382) gemessen und isoliert.

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 verd. 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. Zum Nachweis von Methylalkohol in Äthylalkohol hat Manzoff eine Methode beschrieben¹⁾.

2. Freie organische Säure. a) Bei Abwesenheit von Ammoniak (durch den Geruch beim Erhitzen leicht kenntlich) wird die freie Säure

¹⁾ Z. Nahr.- u. Genußm. 27, 469 (1914).

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 Farbenumschlag 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 übergehende Ammoniak in einer gemessenen Menge $n/_{10}$ -Schwefelsäure auffängt und die verbliebene Säuremenge mit $n/_{10}$ -Natronlauge zurücktitriert.

Sind außer Ammoniak keine anderen Basen 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 Säure, berechnet als Säurezahl, zieht man von dem durch direkte Titration des Öles gefundenen Säuregehalt ab. Die Differenz ist freie Säure.

3. Gehalt an Ammoniak und Ammoniakseifen berechnet sich aus den unter d 2 gefundenen Daten ohne weiteres.

4. Unverseifte Neutralstoffe werden aus dem mit Benzin und $n/_{10}$ -alkoholischer Natronlauge (Alkohol 80 vol.-proz.) geschüttelten Öl nach Spitz und Hönig (S. 286) quantitativ ausgezogen. Das in der Benzinslösung verbleibende Neutralöl wird in üblicher Weise (S. 285–292) auf Menge und Art von vorhandenem fetten Öl, Mineralöl, Harzöl, Teeröl usw. geprüft. Die unverseifbaren Anteile des schweren Kienteeröls sind dem Harzöl ähnlich.

5. Gehalt an Alkaliseife.

Nach Marcusson¹⁾ werden 10 g Öl 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 2. 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 fest.

6. Kennzeichnung der vorhandenen organischen Säuren.

Harzsäuren werden durch ihre äußere Beschaffenheit und die Morawskische Reaktion (S. 273) erkannt; quantitative Bestimmung s. S. 637.

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

¹⁾ Z. angew. Chem. 30, 288, 291 (1917).

Materials nicht merklich unter 70, die Azetylzahl über 125, so war reines Rizinusöl zur Herstellung der Fettschwefelsäure verwendet.

Die Unterscheidung von Naphthen- und Fettsäure nach Davidsohn ist S. 102 beschrieben. Die Charitschkoffsche Probe¹⁾, bestehend in Grünfärbung der Benzinlösung der Kupferseifen bei Gegenwart von Naphthensäure, führt bei Gegenwart von Leinölsäure zu falschen Resultaten. Nach Marcusson²⁾ werden etwa 5 g der aus den Säuren hergestellten Alkaliseifen in 100 cm³ Wasser gelöst und mit 10%iger Kupferlösung 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 wird durch Linoleate das Benzin grün gefärbt. Technische Ölsäure hat Jodzahl 75—85, Naphthensäure höchstens 30, spez. Gewicht beträgt bei flüssigen Fettsäuren 0,900—0,920, bei Naphthensäuren 0,960—1,0. Auch die Formolitreaktion (S. 153) läßt sich nach Marcusson zur Unterscheidung heranziehen (s. S. 103). Harzsäuren geben auch feste Formaldehydkondensationsprodukte, sie sind aber als solche durch die Morawskische Reaktion sowie durch die Unveresterbarkeit mit alkoholischer Salzsäure zu unterscheiden.

7. Prüfung der Bohrölersatzstoffe (s. S. 342³⁾).

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 ligninsulfosauren 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, 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

1) Seifensiederztg. 34, 509 (1907).

2) a. a. O.

3) Marcusson, a. a. O. s. a. Löffl, Seifensiederzeitung 44, 7 (1917).

Leim enthält 15% Stickstoff. Zum Unterschied von Zuckerlösungen reduzieren sie Fehlingsche Lösung erst nach dem Invertieren mit Salzsäure.

Die pflanzenschleimhaltigen Bohrflüssigkeiten werden aus Leinsamen, Salep-, besonders aber aus Karagheenmoos hergestellt, und müssen nach Marcusson zur Verhinderung der Fäulnis entweder alkalisch sein oder ein Antiseptikum enthalten. Nach demselben Autor genügen 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 ¹⁾.

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 fertiges Paraffin aus Erdöl.

(Lit.: Singer, Engler-Höfer 3, 557 ff. Singer, Ref. zum Intern. Petroleumkongreß Wien 1912.)

I. Definition und Vorkommen.

Als „Paraffin“ bezeichnet man die in Mineralölen und Mineralteeren enthaltenen oder aus den Schmieröldestillaten ausbringbaren festen Kohlenwasserstoffe vom Erstarrungspunkt (ep) etwa 28—30° bis 70—72° und höher (ausschließlich 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 dem Rohparaffin oder Gatsch erhaltenen Schuppen, das Schwitzparaffin oder semi-refined; diese Produkte sind mehr oder weniger ölhaltig. Je nach der Höhe des Erstarrungspunktes unterscheidet man 3 Klassen von Paraffinen: Matsch-(Zündholz-)paraffin ep < 36°, Weichparaffin ep < 50°, Hartparaffin ep > 50°.

Der Gehalt der verschiedenen Erdöle an Paraffin schwankt

¹⁾ Seifensiederztg. 44, 7 (1917).

innerhalb sehr weiter Grenzen (s. a. S. 114/116); er beträgt beim Rohpetroleum von Java 40%, Rangoon 10%, Boryslaw bis 9%, Pennsylvanien 2–4%, Kanada 3%, Rumänien 2–3%, Tscheleken 6–18%, Pechelbronn 0,5–2%, Baku 0,25%, Oelheim und Wietze Spuren.

II. Herstellung und Verwendung.

a) Herstellung.

Die direkte Abscheidung des Paraffins aus den Erdölen ist nicht zugänglich; teils wirken Asphalt- und Pechstoffe kristallisationshemmend, besonders aber spricht der Umstand mit, daß Paraffin sich in Erdölen in kolloider Lösung befindet, die beim direkten Abkühlen eine schmierige Masse ergibt, welche Mutterlauge einschließt, und aus welcher nur durch sehr mühsame Weiterverarbeitung reines Paraffin zu gewinnen ist. Zaloziecki¹⁾ nimmt jedoch an, daß Paraffin in kristallinischem Zustand im Erdöl vorkommt, während nach der allgemeineren Annahme, erst durch Destillieren das unkristallinische Protoparaffin in das kristallisierbare Pyroparaffin übergeführt werden muß; dieses läßt sich dann aus den schweren Destillaten gut herausbringen, besonders wenn bei relativ niedriger Temperatur und mit wenig Dampf gearbeitet wird.

Die paraffinhaltigen schweren Destillate werden zur Entfernung von Wasser, Schmutz, Harz und Asphalt vorraffiniert, wo dies nicht ausgeführt wird, wenigstens entwässert.

1. Kristallisation. 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 Kristallisatoren. In Amerika verwendet man²⁾ doppelwandige liegende oder stehende zylindrische Trommeln, durch deren ringförmigen Zwischenraum die gekühlte Salzlösung fließt. Das durch Filtration in Filter- oder hydraulischen Pressen erhaltene Filterpreßgut, „Gatsch“, wird dann durch das Schwitzverfahren in Öl und Paraffin zerlegt; hydraulische

¹⁾ Z. angew. Chem. 1, 261–318 (1888).

²⁾ Holde, Chem.-Ztg. 37, 54, 86 (1913).

Pressen vermeidet man in neuerer Zeit, da das Preßöl wieder gelöstes Paraffin mit fortführt.

2. Abpressen des Paraffins. Vor Einbringen in die Filterpressen wurde das Öl aus dem Kristallisator früher mit Benzin, jetzt mit leichten Krak- oder Gasöldestillaten 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 nach einem Patent von Porges und Singer¹⁾ gekühlte Luft als Druckmittel verwendet.

Das Filterpreßgut, Gatsch, Plusgatsch genannt, wenn es bei relativ hoher Temperatur erhalten wurde, hat oft schon Stockpunkt über 50°, fühlt sich ziemlich trocken an, enthält 70% und mehr Paraffin, ist von lichtgelber oder grauer Farbe, zeigt gute blättrige Kristallisation bei muscheligen Bruch und ist im Innern ölfrei und trocken. Kühlung unter 0° ergibt mehr oder weniger gut kristallisierte Weichparaffinmassen, oft noch von vaselinartigem Aussehen, die hartnäckig Öl zurückhalten. Durch Zumischen gut kristallisierenden Öls oder durch unvollständige Abtrennung des Hartparaffins erhält man Weichparaffin vom Stockpunkt 35 bis 45°.

Früher wurde der Gatsch hydraulisch gepreßt, was man aus den oben angeführten Gründen durch den „Schwitzprozeß“ ersetzt hat.

3. Schwitzprozeß. Das Schwitzverfahren beruht darauf, daß man das Paraffin in zahlreichen übereinander angeordneten Blechschalen, die in bestimmter Höhe ein Sieb haben, zunächst auf Wasser schmilzt, dann das Wasser abläßt, bis das geschmolzene Paraffin eben auf dem Sieb liegt, das Paraffin erstarren läßt und nun das Wasser ganz abzieht. Hierauf wird die ganze Schwitzkammer durch Dampf geheizt, worauf das dem Paraffin noch anhaftende Öl herausschwitzt 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.

¹⁾ Braunkohle 1910, 748.

Nach Beendigung des Vorschwitzens wird die Temperatur des Wassers erhöht, worauf das Paraffinschwitzen beginnt. Die zum größten Teil entölt stark paraffinhaltigen Schwitzabläufe werden durch Wiederholung des Verfahrens (zweite, dritte Schwitzung) vollkommen entölt.

Das von Nitsch und Winterstein¹⁾ in die Technik eingeführte Spritzverfahren, bei welchem durch Zerstäuben des geschmolzenen Filterpressenrückstandes mit kaltem Wasser Paraffin und Öl getrennt werden sollen, hat sich nach Kißling²⁾ im Großbetriebe noch nicht besonders bewährt.

Das Paraffin, das nach dem Naßschwitzverfahren meistens schon ganz rein ist, zumal wenn man von vorraffinierten Produkten ausgeht, wird durch Behandeln mit Säuren und Laugen noch erforderlichenfalls raffiniert, durch Blutlaugensalzrückstände, Fullererde u. dgl. gebleicht und bildet dann, in Tafeln gegossen, das fertige Handelsprodukt.

Durch fraktionierte Kühlung und Schwitzung, sowie durch Hochvakuumdestillation kann man zu kristallisierten Paraffinen bis zum Schmelzpunkt 73° gelangen. Man kommt bei diesen Stoffen bereits in das Gebiet der aus Ozokerit gewonnenen Zeresine, also zu sehr hochwertigen Produkten³⁾.

b) Verwendung.

Das durch den Schwitzprozeß erhaltene Paraffin wird zur Herstellung von Kerzenparaffin, zum Paraffinieren der Zündhölzer, als Isolationsmaterial der elektrotechnischen Industrie, zur Herstellung von Flußsäureflaschen usw. verwendet. 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.

Die zur Kerzenfabrikation dienenden Paraffinmassen sind in kaltem absoluten Alkohol nur in minimalen Mengen löslich und schmelzen nahe bei 50°; es kommen aber auch weichere, bis nahe bei 30° schmelzende, sog. Weichparaffinmassen in den Handel, die auch in Alkohol etwas löslicher sind. Diese werden durch

¹⁾ Petrol. 9, 1637 (1913/14).

²⁾ Chem. Umsch. 24, 116 (1917).

³⁾ Die amerikanischen Schwitzverfahren s. Holde, Chem.-Ztg. 37, 54, 87 (1913).

kaltes Abpressen der leichteren Öle erhalten und dienen zu Imprägnierungszwecken (in Amerika auch zur Herstellung von Kaugummi) oder, sofern sie nicht zu niedrig schmelzen, als Zusätze zu hartem Kerzenparaffin.

Die Bedürfnisse des Krieges haben noch eine große Reihe von anderen, bisher nicht in Betracht gekommenen Verwendungsbereichen des Paraffins gezeitigt, die hier nur angedeutet werden können.

III. Prüfungen.

Da beim Erstarren des Paraffins eine gewisse Entmischung stattfindet — es kann sich z. B. zwischen dem Material vom Rande und der Mitte einer Paraffintafel eine Schmelzpunktsdifferenz bis zu $0,7^{\circ}$ finden —, so hat die Probeentnahme nach Singer ¹⁾ durch Aufschmelzen und rasches Erstarrenlassen des gesamten Materials zu erfolgen.

a) Äußere Erscheinungen.

1. Färbung und Transparenz. Reines Paraffin ist farblos bis schwach gelblich gefärbt; für Roh- und Halbfabrikate kommen auch gelbe und braune Färbungen in Betracht. Nach Graefe ²⁾ sollen Paraffinschuppen hellgelb, Weichparaffin silbergrau sein; grünlichgelbe oder braune Farbe soll von fehlerhafter Destillation oder ungenügender Raffination herrühren, kann aber auch durch Oxydation etwa vorhandener ungesättigter Öle bedingt werden.

Nach Singer sollen Probetafeln von bestimmter Größe und Dicke gegossen und ihre Farbe mit normierten Farbstofflösungen verglichen werden, die sich in mit Skala versehenen vollständig farblosen Glasflaschen befinden.

2. Geruch und Geschmack. Ein auffälliger Geruch rührt nicht immer von mangelhafter Reinigung her, da Paraffin selbst 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 auf höchstens 150° , bläst mehrere Stunden lang einen Wasserdampfstrom hindurch und kondensiert die flüchtigen Anteile in einem vorgeschalteten Kühler.

¹⁾ Chem. Umsch. 2, Nr. 11 (1895).

²⁾ Laboratoriumsbuch S. 68.

3. Struktur und Aussehen. Für genauere Untersuchungen muß die Struktur des Paraffins mit dem Mikroskop festgestellt werden; durch den bloßen Augenschein sind folgende Unterschiede festzusetzen: amorphe, kristallinische, gleichförmige, ungleichförmige, wachsartige, zeresinartige Struktur.

Handelsparaffin soll sich nicht fettig, sondern schlüpfrig und trocken anfühlen; auf einer Papierunterlage darf es bei Zimmerwärme nicht abfetten.

Hartes Paraffin gibt einen klingenden Ton, weiches einen dumpfen Ton, wodurch man auf gleichmäßigen Guß und Härtegrad prüft.

b) Der Flammpunkt

wird im allgemeinen bei Paraffin nicht untersucht; nach Singer betragen die Werte bei österreichischem Paraffin:

Tabelle 57.

Flammpunkte von Paraffin.

Schm.	Fp. (Pensky- Martens)	Fp. (offener Tiegel)	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

Die Unterschiede sind nach vorstehendem nicht sehr beträchtlich, aber immerhin für die Beurteilung der Verdampfbarkeit von Paraffinbädern nicht ohne Belang.

c) Die spezifische Wärme

ist von Bedeutung bei Ermittlung der Größe der Kühlmaschinen usw. (s. S. 63). Einige Werte der spez. Wärme von Paraffin sind in nachfolgender Tabelle 58 angegeben.

Tabelle 58.
Spez. Wärme von Paraffinen.

Material	Temperatur	spez. Wärme
Paraffin, fest	— 20 bis — 3°	0,377
„ „	— 19 bis — 20°	0,525
„ „	25—30°	0,589
„ „	35—40°	0,622
„ flüssig	52,4—55°	0,700

d) Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt.

Die technische Bewertung des Paraffins, z. B. von Hartparaffin für Kerzenfabrikation, Weichparaffin zur Zündholzimpregnierung, erfordert die Ermittlung des Schmelz- bzw. Erstarrungspunktes.

1. Bestimmung des Schmelzpunktes im Kapillarrohr s. S. 53/54; zu rasches Erwärmen ist bei dieser Methode, welche von vielen Fabrikanten geschätzt wird, zu vermeiden, ebenso die Verwendung zu enger Kapillaren, weil die Werte dann zu hoch ausfallen. Bei guten Hartparaffinen soll die für die Bewertung der Einheitlichkeit der Masse charakteristische Differenz zwischen Beginn und Endpunkt des Schmelzens 2—4° nicht übersteigen, Anfang des Schmelzens liegt über 50°, bei geringeren Marken schon bei 47—48°. Eine elektrische Methode zur Schmelzpunktsbestimmung beschreibt Singer ¹⁾.

2. Erstarrungspunkt. Schärfer begrenzte Werte als bei der Schmelzpunktsbestimmung im Kapillarrohr liefert die Ermittlung des Erstarrungspunktes; s. Methode von Shukoff (S. 55). Die zunächst für Fette ausgearbeiteten Verfahren von Dalican, Wolfbauer und Finkener (S. 537 ff.) können auch bei den hier in Betracht kommenden Produkten angewendet werden.

a) Hallesche Methode, vom „Verein für Mineralölindustrie in Halle a. S.“ ausgearbeitet, ist im Paraffinhandel noch vielfach maßgebend, ist auch für die zolltechnische Prüfung von Paraffinprodukten vorgeschrieben (s. S. 366), liefert aber nach Fischer ²⁾ ganz unzuverlässige Werte; verschiedene Beobachter finden bei

¹⁾ Chem. Umsch. 2, Nr. 15 (1895).

²⁾ Petrol. 2, 14 (1906/07).

demselben Material verschiedene und zwar zu hohe Werte. Als Beginn des Erstarrens gilt die Paraffinnetzbildung in einem flüssigen Paraffintropfen, welcher auf heißem sich allmählich abkühlenden Wasser schwimmt. Die Versuchsvorschrift lautet:

„Ein kleines mit Wasser gefülltes Becherglas, etwa 7 cm hoch, 4 cm Durchmesser, wird auf etwa 70° erwärmt; auf das Wasser wird ein so großes Stückchen Paraffin geworfen, daß es beim Zusammenschmelzen ein rundes Auge von höchstens 6 mm Durchmesser bildet. Sobald dieses flüssig ist, taucht man ins Wasser ein Normal-Celsiusthermometer so tief ein, daß das Quecksilbergefaß ganz vom Wasser bedeckt ist. In dem Augenblick, wo sich am 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 sich drehenden Thermometer (sog. galizische Methode):

Man taucht das kugelförmige Quecksilbergefaß eines Thermometers in die geschmolzene, auf 60—70° erhitzte Masse und läßt nach dem Herausziehen des Thermometergefäßes dieses unter fortwährendem Drehen in einem schräg gestellten Erlenmeyerkolben gegen Luftzug geschützt abkühlen. Die Temperatur, bei welcher der Tropfen am Quecksilbergefaß fest wird und sich mitzudrehen beginnt, ist die Erstarrungstemperatur.

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 ist die Hallesche die schlechteste; die genauesten Werte liefert das Verfahren von Shukoff, während die Prüfung am rotierenden Thermometer nur um 0,2—0,4° höhere Werte ergibt als letzteres Verfahren. Zweckmäßig ist auch die graphische Methode, s. S. 54 und Graefe¹⁾. Eine Vergleichung der nach verschiedenen Methoden gefundenen Werte zeigt Tab. 59²⁾.

Graefe hat gezeigt, daß bei Mischungen von Montanwachs oder Hartparaffin mit minderwertigem Weichparaffin die Erstarrungseigenschaften des Materials nur durch ein Verfahren richtig gekennzeichnet werden können, welches, wie das Shukoffsche, die Beobachtung der Erstarrungswärme einschließt.

Die zur Erhöhung des Schmelzpunktes von Kerzenparaffin empfohlenen Anilide der höheren Fettsäuren, Reten usw. erhöhen

¹⁾ Chem.-Ztg. 28, Nr. 95 (1904).

²⁾ Graefe, Laboratoriumsbuch S. 76.

Tabelle 59.

Erstarrungspunkte von Paraffin nach verschiedenen Methoden.

Aus den Komponen- ten berech- neter Erstar- rungspunkt	Erstarrungs- punkt nach Shukoff	Erstarrungs- punkt nach der Halle- schen Methode	Erstarrungs- punkt am rotierenden Thermometer	Schmelz- punkt in der Kapillare
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

den Erstarrungspunkt scheinbar dadurch und zwar ziemlich stark, daß sie bei einer höheren Temperatur auskristallisieren, bei der das Paraffin bereits ganz geschmolzen ist.

3. Tropfpunktsbestimmung, die zur zolltechnischen Unterscheidung von Paraffin und Zeresin gemäß Vorschrift der Steuerbehörden nach Finkener ausgeführt wurde, erfolgt besser nach der Modifikation von Ubbelohde (S. 55); diese ist auch zur Bewertung von Weichparaffin heranzuziehen.

e) Die Kontraktion

des geschmolzenen Paraffins beim Erstarren beträgt nach Graefe¹⁾ 11–15%; höher schmelzende Paraffine zeigen größere Kontraktion.

f) Die Schmelzwärme des Paraffins

bestimmten G. v. Kozicki und St. v. Pilat²⁾ nach der S. 70 unter 3b) angegebenen Methode. Die untersuchten Paraffine wurden durch Behandeln mit Schwefelsäure und Umkristallisieren aus Normalbenzin gereinigt, um ein völlig ölfreies Produkt zu

¹⁾ Chem. Umsch. 17, 3 (1910).

²⁾ Chem. Umsch. 24, 71 (1917).

erhalten. Das Molekulargewicht des Paraffins ermittelten sie nach der Gefrierpunktmethode in Naphthalinlösung und bestimmten dann umgekehrt durch Auflösen von Naphthalin in Paraffin die molekulare Gefrierpunktserniedrigung K. Die Schmelzwärme wurde nach der S. 70 angegebenen Formel berechnet. Für 7 verschiedene Paraffine wurden folgende Werte erhalten:

Tabelle 60.

Molekulargewichte und Schmelzwärmen verschiedener Paraffine.

Stockpunkt des Paraffins °C	Spez. Gew. bei 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

Nach vorstehender Tabelle steigt die Schmelzwärme mit steigendem Erstarrungspunkt, Molekulargewicht und spez. Gewicht des Paraffins.

g) Beständigkeit gegen Licht und Wärme.

Viele Paraffinsorten verändern sich am Licht, jedoch ist diese Erscheinung nicht allein auf Oxydation zurückzuführen, da eine Vergilbung auch bei hohem Vakuum eintritt; es spielen auch Ölgehalt, Raffinationsgrad, Fremdstoffe u. dgl. eine Rolle. Nach Erfahrungen von L. Singer vergilben schwerere Paraffine rascher als die leichteren, deshalb tritt Vergilben besonders schnell ein bei Paraffinen mit weit auseinander liegenden Schmelzpunkten, die gemeinschaftlich raffiniert wurden.

Nach Graefe¹⁾ wird das Paraffin zur Prüfung auf Vergilben 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 Ver-

¹⁾ Laboratoriumsbuch S. 78.

gilbens. Größere Farbenunterschiede weisen bloß schlecht raffinierte Materialien auf; ganz lichtbeständige Paraffine sind freilich kaum anzutreffen.

Das „Vergilben“ opaker Paraffine hängt nach Sommer¹⁾ von dem Gehalt an ungesättigten zyklischen Kohlenwasserstoffen ab, deren Menge durch die Formolprobe festgestellt wird (Olefine kommen infolge der Behandlung der Handelsparaffine mit Schwefelsäure nicht in Betracht). Transparente Paraffine zeigten Formolitzahlen bis höchstens 0,3, während sie bei opaken Sorten bis zu 1,6 heraufgehen. Die Ausführung der Formolprobe geschieht bei Paraffinen nach Sommer in folgender Weise:

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 Formaldehyd unter Umschütteln 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 von Paraffin 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.

Beständigkeit gegen Wärme, sog. Biegeprobe s. S. 433.

h) 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 Graefe²⁾ das höchste Lösungsvermögen für Paraffin besitzt.

i) Schuppengehalt der Paraffinmassen.

Bei dem hohen Preise des Paraffins richtet sich der Wert der Massen natürlich nach dem Gehalt an Schuppen bzw. reinem Paraffin.

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—3⁰ und Zurückwägen der verbleibenden Schuppen.

¹⁾ Petrol. 7, 409 (1911/12).

²⁾ Chem. Umsch. 13, 30 (1906).

k) Reinparaffingehalt der Massen und Schuppen.

1. Fällungsmethoden. Die Ermittlung des wahren Paraffingehalts erfolgt meistens nach dem S. 150 ff. beschriebenen Verfahren von Engler-Holde durch Lösen von 0,5–1 g Substanz in Äther, Fällen mit Alkohol und Wiederholung der Operation im Filtrat der ersten Fällung. Statt dieses Verfahrens empfehlen Schwarz und v. Hub'er die Butanonmethode (S. 152), bei der sich die zweite Fällung erübrigt, da alles Paraffin durch einmalige Fällung gewonnen wird.

Bei den als Abfallprodukte anzusehenden Weichparaffinmassen gibt das Verfahren von Engler-Holde nur Näherungswerte, da die Weichparaffine noch bei -20° in Alkoholäther erheblich löslich sind. Allerdings bringt die Technik nicht mehr Paraffine heraus, als nach Holde gefunden wird. Erfahrungen der Praxis mit dem neuen Verfahren, dessen Schwierigkeiten vielleicht in der Art des Reagens (Butanon von ganz bestimmtem Wassergehalt) liegen, scheinen noch nicht vorzuliegen.

Der Gehalt an Weichparaffin wird vergleichsweise sowohl in Weichparaffinmassen als auch in den fertigen Kerzen (S. 432), nachdem man die Stearinsäure durch Alkali entfernt hat, nach Holde ¹⁾ durch fraktioniertes Fällen der härteren Paraffine mit 94 0/10igem Alkohol in ätherischer Lösung bei $+20^{\circ}$ ermittelt.

2 g stearinsäurefreies Paraffin werden im Meßzylinder in 20 oder 30 cm³ Äther gelöst und mit 30 bzw. 40 cm³ Alkohol bei $+20^{\circ}$ gefällt. Es werden dann die Mengen und Schm. des gefällten und gelösten Paraffins bestimmt.

Bei Weichparaffinen, die nicht mehr als 14% Öl enthalten, löst man nach Eisenlohr ²⁾ 0,5 g Substanz in 100 cm³ absol. Alkohol und kühlt nach Zusatz von 25 cm³ Wasser auf -18 bis -20° ab, filtriert durch einen Paraffintrichter (Fig. 65, S. 151) ohne Anwendung einer Saugpumpe ab und wäscht mit gekühltem Alkohol von 80° Tr., bis das Filtrat auf Zusatz von Wasser klar bleibt. Man trocknet das Paraffin bis zur Gewichtskonstanz im Vakuumexsikkator bei $35-40^{\circ}$.

2. Schwitzverfahren. In Paraffinfabriken, die nach dem Schwitzverfahren arbeiten, wird das Rohparaffin unmittelbar nach dem Schwitzverfahren auch im Laboratorium auf Paraffinausbeute geprüft. Z. B. wird in der A.-G. für Mineralölindustrie vorm. David Fanto & Co., Pardubitz ³⁾, wie folgt gearbeitet:

¹⁾ Mitteilungen 20, 5, 241 (1902).

²⁾ Z. angew. Chem. 10, 300, 332 (1897); 11, 549 (1898).

³⁾ Nach einem freundl. Hinweis von L. Singer und Mitteilung genannter Firma.

In einer kleinen, aus Blech gebauten Laboratoriumskammer, die einen mit Wasser gefüllten Mantel besitzt und mitsamt Mantel durch Asbest isoliert ist, wird auf ein Sieb 1 kg Rohparaffin gegeben, das schon vorher in einer entsprechend großen Form eingegossen und erstarren 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, kann manchmal bis zu 40° heraufgehen.

Die beim ersten Schwitzen erhaltene zweite Fraktion wird umgeschmolzen, erstarren 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—5mal), 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. bei all dem Schwitzen erhaltenen transparenten Schwitzgute,
2. 60—65 % des nach Engler-Holde bestimmten Paraffingehalts der ersten Fraktionen,
3. 60—65 % des nach Engler-Holde bestimmten Paraffingehalts in der Fraktion II, welche infolge der kleinen Menge nicht mehr zum Schwitzen gelangen konnte.

Hat man nach einem der vorstehend beschriebenen Verfahren den Gehalt an Reinparaffin ermittelt, so bleibt als Rest der sog. Ölgehalt.

1) 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 prak-

tisch 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 praktischen 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 $2-3\frac{1}{2}\%$ (nach Engler-Holde bestimmt) als technisch ölfrei zu bezeichnen.

Nach Graefe werden 200—300 g des zu untersuchenden Paraffins im 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.

m) Schwefelgehalt.

In Rücksicht darauf, daß gelegentlich schwefelhaltiges Paraffin aus javanischem Erdöl vor dem Krieg im Handel vorgekommen war, welches durch den Schwefelgehalt des abtropfenden Paraffins silberne Leuchter schwärzte, wurde in England in einfacher Weise geprüft, ob eine in das geschmolzene, auf etwa 170° erhitzte Paraffin getauchte blanke Silbermünze oder blankes Kupferblech geschwärzt wird. Breth führt den etwaigen Schwefelgehalt des Paraffins auf Benutzung sulfidhaltiger Blutlaugensalzurückstände zum Bleichen zurück.

Quantitative Bestimmung des Schwefels s. S. 112, 113.

n) Sonstige Prüfungen des Paraffins

auf fremde Beimengungen, Stearin, Zeresin, Harz, Unterscheidung von Erdöl- und Schwelparaffin, Prüfung von Kerzenparaffin usw. s. S. 429 ff.

¹⁾ Singer, Petrol. 4, 1038 (1909/10); Chem. Umsch. 16, 202 (1909).

P. Vaseline, Vaselineöl, Paraffinöl und Paraffinum liquidum.

(Literatur: C. Engler und M. Böhm, Dingl. polyt. Journ. **262**, 468 ff. [1886] u. M. Böhm, Dissertation, Karlsruhe 1887.)

I. Begriffsfeststellung und Gewinnung von Vaseline.

Vaseline ist ein salbenartiges, farbloses oder hell bräunlich-gelbes Produkt der Erdölverarbeitung, das zu kosmetischen und als Salbengrundlage zu pharmazeutischen Zwecken (s. a. Eucerin, S. 690), 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 mittelst Knochenkohle, konz. Schwefelsäure oder Bleicherde gebleicht. In den Vereinigten Staaten wird Vaseline vielfach durch Abkühlen in Benzin gelöster Erdölrückstände unter 0° und Bleichen der unlöslichen vaselinartigen Teile hergestellt¹⁾. 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 Zeresin (Paraffinum solidum), z. B. ein Gemisch von 1 Teil Zeresin oder Hartparaffin mit 4 Teilen farbloser Paraffinöle. Das Deutsche Arzneibuch, 5. Ausgabe, Berlin 1910, bezeichnet als Vaseline ein aus den Rückständen der Petroleumdestillation gewonnenes Mineralfett; 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 Chesebrough-Vaseline bei 100° zu 0,845,

¹⁾ Holde, Chem.-Ztg. **37**, 87 (1913).

bei einem deutschen Vaselin zu 0,827 ermittelt. Der Tropfpunkt, nach S. 55 bestimmt, liegt meist zwischen 30 und 50°.

Die Prüfung erstreckt sich hauptsächlich auf Säuregehalt und Abwesenheit fremder Zusätze, wie dies schon auf S. 99 ff. sowie im Kapitel „Mineralöle“ usw. beschrieben ist, und auf Tropfpunkt. Das spez. Gewicht wird meistens bei 100° mit der Mohrschen Wage oder mit dem Sprengelschen Pyknometer bestimmt (s. S. 5 f.). Für Ermittlungen bei Zimmerwärme dient das Gintlsche Pyknometer (S. 6).

Prüfung des Vaselins nach der Neuausgabe des Arzneibuches für das Deutsche Reich:

Weiβes Vaselin: Weiβe, 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 in Alkohol, leicht löslich in Chloroform und Äther. Schmelzpunkt 35—40°.

20 Tl. heißes Wasser mit 5 Tl. weiβem Vaselin geschüttelt, muß 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).

Eine Mischung von 3 cm³ wäßriger NaOH und 20 cm³ Wasser, die mit fünf Tropfen weiβem Vaselin unter Umschütteln zum Sieden erhitzt worden ist, darf nach dem Erkalten beim Übersättigen mit Salzsäure keine Ausscheidung geben (verseifbare Fette und Harze).

Wird weiβes Vaselin 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 Vaselin: 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 weiβem Vaselin.

III. Unterscheidung von natürlichem und künstlichem Vaselin

erfolgt nach Engler und Böhm durch folgende Eigenschaften:

1. Die festen Anteile des künstlichen Vaselins (Zeresin) bedingen eher die Annahme einer ungleichen, körnigen Beschaffenheit und lassen sich leicht durch Destillation von den flüssigen Anteilen trennen als diejenigen des natürlichen Vaselins.

2. Künstliches Vaselin 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. Der Vergleich der Viskositäten ergab folgende Werte:

Tabelle 61.
Viskositäten von natürlichem und künstlichem Vaseline.

	Englergrad bei			
	45°	50°	80°	100°
Natürl. amerik. Vaseline	4,8	3,7	2,1	1,6
Künstliches Vaseline	läuft nicht aus	läuft nicht aus	1,5	1,2

Das künstliche Vaseline lief auch bei 65° aus dem Englerapparat noch nicht aus, während es, ganz geschmolzen, bei 80 und 100° weit dünnflüssiger war als Naturvaseline.

3. Die Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff (s. S. 277/78) war bei natürlichem Vaseline größer als bei künstlichem. R. Fresenius¹⁾ fand nach 15 std. Erhitzen von je 4g Chesebrough-Vaseline und deutschem Virginia-Vaseline von Helferich & Co., Offenbach, in Sauerstoff bei 110° bei ersterem 21,8 cm³ Sauerstoffaufnahme und deutlich saure Reaktion, bei letzterem nur 3,2 cm³ O-Aufnahme und ganz schwach saure Reaktion.

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. Säuerung) mit 53—76 cm³ O in zugeschmolzenen Röhren 24 h auf 110—115° erhitzt.

Tabelle 62.
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 „	4,2—4,7	0,7—1,4
Schweineschmalz	42—50	31—39

Die Säuerung des natürlichen Vaselins ist unter weniger starken Erhitzungsbedingungen bedeutend geringer.

¹⁾ Dingl. Polyt. Journ. 236, 503 (1880).

Hiernach ist natürliches Vaseline bei den normalen Bedingungen für chirurgisch-medizinische Verwendung gegen atmosphärische Einflüsse genügend widerstandsfähig und physikalisch und chemisch homogener und dickerflüssig bei erhöhter Temperatur 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 Viskosität, sofern nicht zu hohe, eine stärkere Säuerung bedingende Temperaturen in Frage kommen, vorzuziehen.

IV. Unterscheidung von Vaseline, Paraffinöl und ähnlichen Produkten der Mineralölindustrie.

Die zolltechnische Abfertigung paraffinhaltiger Erzeugnisse der Mineralölindustrie machte früher vielfach Schwierigkeiten. Es sind folgende Produkte zu unterscheiden:

1. Vaselineöl und 2. 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 worden sind. Als Vaselineöl gelten nur über 300° siedende Erzeugnisse der Erdölindustrie. Paraffinöle werden auch aus Braunkohlenteer gewonnen. Paraffinöl und Vaselineöl 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. Vaselineöl 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 D. E. A.-G. z. B. bezeichnet die dünnflüssigen Ablauföle der Paraffinpressung stets als Vaselineöle, die spindelölartigen nur dann, wenn sie bei etwa + 20° erstarren. Die erst bei 0° erstarrenden Ablauföle werden dort als Spindelöle bezeichnet.

Mitunter wird auch schweres Petroleum, z. B. Mineral-Colzaöl,

als Vaselineöl bezeichnet, wenn es Paraffin enthält ¹⁾, es entflammt aber bei etwa 125°, enthält also nur schwere Petroleumfraktionen. Niedriger (z. B. bei 80°) entflammbare Öle kann man als leichtes Colzaöl bezeichnen.

Nach Engler-Höfer ²⁾ hat galizisches Vaselineöl $d = 0,882$ bis $0,900$, $E_{20} = 2,5-8$, $fp = 145-190^{\circ}$, russisches Vaselineöl $d = 0,8606$, $fp = 120-140^{\circ}$ und nicht mehr als 10% unter 300° siedende Anteile.

Nach Kissling ³⁾ hat weißes russisches Vaselineöl $d = 0,870$, 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 anhydridreiche Schwefelsäure und darauf folgende Filtration über Blutkohle oder Fullererde entfärbtes kältebeständiges Öl. Nach dem Deutschen Arzneibuch, V. Aufl. 1910, ist Paraffinum liquidum aus Rückständen der Petroleumdestillation gewonnen, klar, farblos, geruch- und geschmacklos, nicht fluoreszierend, hat d mindestens $0,885$, $Kp.$ nicht $< 350^{\circ}$ und ist absolut neutral. 3 cm^3 Öl mit 3 cm^3 konz. Schwefelsäure im gut (mit warmer konz. Schwefelsäure) gereinigten Glas geschüttelt und 10 min im Wasserbad erhitzt, müssen ungefärbt bleiben, die Säure darf nur schwach gebräunt werden.

3. Konsistentes Schmieröl (Zylinderöl) ist ein hochsiedender Rückstand oder ein Destillat der Erdöldestillation von rotbrauner bis dunkler Farbe und dünnsalbigter Konsistenz.

4. Als paraffinhaltiges, leicht erstarrendes Erdöl kommt ein rohes Erdöl in Frage, das in der Regel braunschwarz gefärbt ist, nach Benzin riecht und infolge hohen Paraffingehaltes bei Zimmerwärme schwer fließend oder nicht fließend ist.

5. Vaseline, Vaselinealbe. Stets salbenartige Produkte der Erdölindustrie, entweder gewonnen als Rückstand aus Erdöl durch Abdampfen und starke chemische Reinigung (Aufhellung), aus paraffinreichem Erdöl als „Naturvaselin“ oder als „Kunstvaselin“ durch Zusammenmischen von Zeresin oder Zeresin und Paraffin mit wasserhellen Destillaten, wie Paraffinum liquidum

¹⁾ Siehe Kissling, Das Erdöl, S. 149.

²⁾ 3, 772/73.

³⁾ Das Erdöl, S. 150.

(weißes Vaseline, Paraffinsalbe) oder mit gewöhnlichen Mineral-schmierölen (gelbes Vaseline).

6. Paraffinbutter, eine Art Rohparaffin, das meistens die Bezeichnung „Paraffinmasse“ trägt, kristallinisches Paraffin enthält und auf solches verarbeitet wird.

7. Paraffinschuppen. Aus Rohparaffin durch Auspressen oder Ausschleudern des Öles erhaltene schuppige Paraffinmasse.

8. Weichparaffin. Gereinigtes Paraffin, Schm. $< 40^{\circ}$, $d < 0,890$ bei 20° , verwendet zum Tränken von Zündhölzern.

Zur Unterscheidung der vorstehend aufgeführten Erzeugnisse wurde von der Kaiserlichen Technischen Prüfungsstelle des Reichsschatzamtes (Berlin) folgende Vorschrift ausgearbeitet.

Anleitung

zur Unterscheidung paraffinhaltiger Mineral- ölerzeugnisse.

Die bei Zimmerwärme tropfbar flüssigen Mineralöle sind auf ihren Flüssigkeitszustand bei $+ 15^{\circ}$ in folgender Weise zu prüfen:

5 g der Probe werden in einem Probierröhrchen 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 Probierröhrchen 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° 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 Kristallschuppen von Paraffin zu bemerken, so bestand die Ware aus „Paraffinöl“, „Vaselineöl“ oder „Paraffinbutter“.

3. Ist die Probe eingetrocknet unter Hinterlassung einer gleichmäßigen, nicht kristallinischen, glanzlosen oder mattglänzenden Decke, so ist nach der unten zu Fall 3 gegebenen Vorschrift auf „Kunstvaselin“ („Paraffinsalbe“) der Tarifnummer 258 des Warenzeichnisses 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.

Zu Fall 1. Unterscheidung von Naturvaselin bzw. Gemischen von 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 Proben sich wieder auf Zimmertemperatur erwärmen. Schüttelt man nunmehr die Proben 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, dicklig 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 kristallhaltig, so ist ihr Erstarrungspunkt nach Ziffer 43, Teil III der Anleitung für die Zollabfertigung zu bestimmen (Hallesche Methode siehe S. 352).

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 niedriger 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 Alkoholäther (1:1) bei 25° versetzt. Tritt ein flockiger Niederschlag ein, so ist Zeresin und damit Kunstvaselin zugegen (s. auch Versuche mit Alkohol-Chloroform S. 415 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.

Ferner ist in folgender Weise auf die Anwesenheit von Asphaltstoffen zu prüfen:

1 cm³ oder 1 g des Öles wird 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 gefällttem Zustande in Benzol löslich sind.

Q. Teer- und pechartige Destillationsrückstände.

(Petroleumteer, Petroleumasphalt, Petroleumpech, Erdölpech).

I. Begriffsbestimmung.

Die dunklen Rückstände der Dampfdestillation von Rohpetroleum werden zur Asphalt Herstellung, Verarbeitung auf dunkle Schmieröle oder Wagenfette, Heißwalzenschmierer, zum Imprägnieren von Dachpappen, zu Asphaltisolerplatten, als Isoliermaterial in der Elektrizitätsindustrie, zur Herstellung von Asphaltlacken usw. verwendet; als Schmiermittel sind die Rückstände geeignet, sofern sie noch teerartig dickflüssig sind oder beim Erhitzen auf dem Wasserbad flüssig werden und bei der Krack-Destillation noch erhebliche Mengen Schmierölanteile (über 50%) abgeben. In dünneren Schmierölen aufgelöst, dienen sie auch zur Herstellung brauchbarer Eisenbahnöle. Die Rückstände kommen unter der Bezeichnung „Erdölpech“, „Erdölaspalt“ „Gudron“ in den Handel.

Zur Herbeiführung einer einheitlichen Terminologie empfiehlt es sich, den Namen „Asphalt“ für diejenigen Produkte vorzubehalten, die sich in der Natur vorgebildet finden und höchstens geringe Zusätze von Mineralölen und dgl. (sog. Flußmittel) zwecks besserer technischer Verwendung enthalten. Die im allgemeinen als geringerwertig angesehenen Ersatzstoffe, die bei der Verarbeitung von Erdölen u. dgl. entstehen, sind als „Kunstasphalt“ oder noch besser je nach ihrer Herkunft als Peche, z. B. Erdölpech, Fettpech, Braunkohlen-, Steinkohlenteerpech, zu bezeichnen.

Umstehende, von Holde und Marcusson angefertigte Übersicht enthält die verschiedenen, in den Begriff des Bitumens mehr oder weniger hineinbezogenen Stoffe.

Der Begriff „Bitumen“, abgeleitet von „pix tumens“, aufwallendes Pech, umfaßt hiernach in weiterem Sinne verschieden-

artige Rohbitumina, die entweder unmittelbar in der Natur vorkommen oder erst künstlich bei der trocknen Zersetzungsdestillation (Schwelen) oder Vergasung (Generatorverfahren) aus Kohlen usw. entstehen.

Im engeren Sinne bezeichnet Bitumen den Naturasphalt und in weiterem Sinne auch dessen künstliche Ersatzstoffe ¹⁾.

Die Erkennung eines Produktes nach den in umstehender Übersicht angegebenen Reaktionen ist nicht immer leicht, da auch die Naturprodukte in ihrer Zusammensetzung schwanken und allenthalben Übergänge vorkommen. So sollen Naturasphalte vereinzelt vorkommen, welche die Anthrachinonprobe zeigen, und andererseits Steinkohlenteere, die kein Anthrazen enthalten, wenn sie, wie z. B. der frühere Meilerteer, bei zu niedriger Temperatur hergestellt wurden. 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. Spezifisches Gewicht.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts gibt einen Anhalt dafür, ob ein Destillationsrückstand durch weitgehende Abtreibung von Destillaten erhalten ist oder nicht; sie dient auch zur Identitätsbestimmung und wird nach dem S. 4 und 7 beschriebenen Verfahren für kleine Substanzmengen bzw. nach der Alkoholschwimmethode ausgeführt (S. 5). Will man nur ermitteln, ob das spez. Gewicht eines Asphaltes oberhalb oder unterhalb 1,0 liegt, so läßt man einen Tropfen des in größerer Menge gut durchgeschmolzenen, aber nicht überhitzten Asphalts in ein mit Wasser von + 15° 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.

III. Schmelzpunkt.

Je höher der Schmelzpunkt liegt, um so weniger wird das Pech als Schmiermittel für Heißwalzenstraßen und zur Herstellung

¹⁾ In diesem Sinne spricht man auch von einem „Bitumen“-Gehalt in Dachpappen, Isolierfilzpappen, Stampfasphalt usw. und versteht unter Bitumengehalt dann den Gehalt an Naturasphalt oder dessen Ersatzstoffen, wie Erdölpech, Steinkohlenteerpech, Fettpech usw. Die in Benzol oder Schwefelkohlenstoff unlöslichen kohlenstoffreichen Bestandteile von Steinkohlenteerpech, Ölgasteerpech usw. gelten technisch nicht als Bitumenbestandteile, wohl deshalb, 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.

Erdgas
Hauptbestandteil Methan.

Künstlich durch

I. Braunkohlenteer

reich an Paraffin, gibt infolge von Phenolgehalt starke Diazoreaktion, wird neuerdings auch durch völlige Vergasung der Braunkohlenbriketts erhalten.

II. Schieferkohlenteer

verhält sich nebst Destillat

Destillate:

Öle.
Braunkohlenteerbenzln, 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 Destillationsmethoden werden völlig schmieröartige Destillate von E_{50} bis 4,5 erhalten.

Rückstände:

Braunkohlenteergudron (weich) und Braunkohlenteerpech (hart) geben die Diazoreaktion auf Phenole. Braunkohlenteerkoks ist der letzte Destillierrückstand.

Destillate:

Öle. Schieferkohlenteerparaffin

In der Natur vorgebildete Rohbitumina und ähnliche Stoffe.

II. Nicht verseifbare

Hauptbestandteile Kohlenwasserstoffe (daneben bei flüssigem und festem Bitumen oxydierte u

Erdöl
flüssig bis breiig

Destillate:

Rückstände:

Öle.

Erdöl-Paraffin. Die in diesem enthaltenen kleinen Reste Öl haben Jodzahlen von höchstens 12.

a) Flüssige Schmieröle, b) aber mit einem Glasstab weglichen „Erdölgudron“
terer Rückstände sind a) Erdölpech zu bezeichnen. Ölrückstände geben nicht o reaktion auf Phenole, enthä stens weniger als 1 %, in nicht über 1,7 % S (A scheint Erdölpech aus Me mit 5,5 % S zu machen). Anteile betragen 26—58 % raffingehalt in diesen 3,3 (vereinzelt weniger). Erdöl der letzte Destillierrück

Petroleumbenzin (bis 150° siedend) Leuchtpetroleum, Petroleumgasöl, Mineralschmieröl (Jodzahlen leichter Öle 0—2; von Krack-Petroleum bis 16, der Schmieröle meistens bis 15, gekrackte Öle bedeutend höher) geben nicht die Diazoreaktion auf Phenole. Gereinigtes Petroleumbenzin ist in der Regel schwefelfrei oder enthält nur sehr geringe Schwefelmengen, gereinigtes Leuchtpetroleum höchstens einige hundertstel Proz. Schwefel. Spezifisches Gewicht der Öle von 0,65—0,96 je nach Siedegrenzen ansteigend.

ch vorwiegend destruktive Destillation organischer Naturstoffe bzw. I

erteer
en ähnlich wie Braun-
er.

III. Steinkohlenteer

enthält je nach der Art der Vergasung kleinere und größere Mengen (2—20 %) in Benzol nicht löslicher Stoffe von hohem Kohlenstoffgehalt, gibt infolge seines Gehaltes an Phenolen die Diazoreaktion und wegen des Gehaltes an Anthrazen die Anthrachinonreaktion.

IV. Holzteer (Kienteer)

in Alkohol fast völlig löslich, enthält im Gegensatz zu Steinkohlenteer wenig oder gar keinen freien Kohlenstoff. Gibt infolge Gehaltes an Phenolen die Diazoreaktion und enthält saure wässrige Anteile (Essigsäure).

V. Fetteer (Fettpech)

Rückstand der Destillation von Fetten (Palmfett, Wollfett, Fettsäure) enthält stets freie Fettsäuren und Neutralfett in merklichen Mengen. Diese Produkte werden im Handel Stearinpech, Wollpech usw. genannt.

VI. T
entsteht
troc
Destill
Vergas
Torf,
festes
flüssige
fine, A
aromat
lenwas
Phen

Rückstände:

Gudron, Pech und Koks.

Destillate:

Leichtöl (Benzol, Toluol, Xylol usw.) Mittelöl, Schweröl, Anthrazenöl, sämtlich in Alkohol und Eisessig bis auf die festen Anteile (Anthrazen usw.) leicht löslich, völlig sulfurierbar, spezifisches Gewicht der niedrig siedenden Öle unter 1, der höher siedenden über 1,0.

Rückstand:

Steinkohlenteergudron, Pech zeigen beträchtliche Mengen in Benzol unlöslicher rußartiger Teile. In Alkohol wenig löslich.

Destillate:

In Alkohol leicht löslich, fast völlig sulfurierbar, spezifisches Gewicht der niedrig siedenden nahe bei 1, der hoch siedenden über 1.

Rückstand:

Holzteerpech. In Alkohol zum großen Teil löslich.

von geschmeidigeren Lacken oder als elastischer Bauasphalt geeignet sein; für heißere Gegenden werden höher schmelzende Asphalte zur Straßenpflasterung verlangt. Die Anforderungen wechseln je nach den besonderen Verwendungszwecken.

Die Schmelzpunktsbestimmung nach G. Kraemer und C. Sarnow¹⁾ hat sich wegen leichter Handhabung und guter Übereinstimmung der Wiederholungsversuche bewährt. (Fig. 111 u. 112).

Man schmilzt etwa 25 g des Pechs in einem kleinen Blechgefäß mit ebenem Boden in einem Ölbad von ähnlicher Form (Fig. 112) bei etwa 150°; die Höhe der geschmolzenen Pechschicht soll etwa 10 mm betragen. In diese taucht man das eine Ende eines etwa 10 cm langen, an beiden

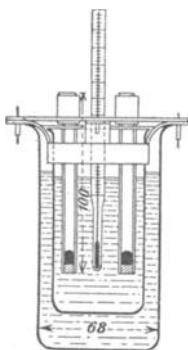


Fig. 111.

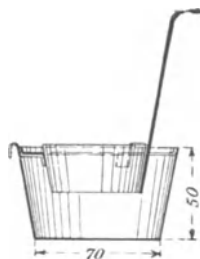


Fig. 112.

Schmelzpunktsbestimmung nach Krämer-Sarnow.

Enden offenen Glasröhrchens von 6–7 mm lichter Weite, schließt beim Herausnehmen des Röhrchens die obere Öffnung mit dem Finger und läßt das mit Pech gefüllte Ende durch Drehen an der Luft, bei leicht schmelzenden Pechen auf Eis in wagerechter Richtung erkalten. Sobald das Pech nicht mehr fließt, nimmt man das an der äußeren Wand des Röhrchens haftende leicht mit dem Finger fort. Die Höhe der Pechschicht im Rohr wird jetzt in der Regel etwa 5 mm betragen. Auf diese gibt man 5 g Quecksilber, welches sich für diesen Zweck am bequemsten in einem unten geschlossenen, mit Teilstrich versehenen Röhrchen abmessen läßt, oder nach Vorschlag von M. Böhm ein gleich schweres Messingstäbchen, und hängt das so beschickte Röhrchen in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, welches wieder in ein zweites mit Wasser gefülltes Becherglas hineingehängt ist (Fig. 111). In das innere Becherglas läßt man ein Thermometer so eintauchen, daß das Quecksilbergefäß desselben in gleicher Höhe mit der Pechschicht im Röhrchen steht, und erhitzt nun mit mäßig großer Flamme. Die Tem-

¹⁾ Chem. Ind. 1903, 55.

peratur, bei welcher das Quecksilber die Pechschicht durchbricht, gilt als Schmelz- bzw. Erweichungspunkt des Pechs.

Zur Vermeidung der Schwierigkeiten, das Pech genau in der vorschrittsmäßigen Höhe in die Röhren einzufüllen, wird nach Barta¹⁾ ein an beiden Seiten abgeschliffenes Röhrchen von 6 mm lichter Weite und 5 mm Höhe auf eine befeuchtete Glasplatte gesetzt und der bei 150° 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 an einem gleich weiten, 10 cm langen Glasrohr Glas an Glas angesetzt, das Quecksilber eingefüllt und dann im Wasserbad erwärmt, so daß die Temperatur um 2° in 1 min steigt. Für über 100° schmelzende Peche kann man ein Glycerinbad benutzen oder ein durch Paraffinöl erhitztes Luftbad.

Erdölpeche verschiedener Herkunft, welche sich bei Zimmerwärme noch mit dem Glasstab etwas bewegen ließen, hatten den Schm. 25—40°, gänzlich starre Proben zeigten den Schm. über 40° bis zu 80°. Das Kraemer-Sarnowsche Verfahren liefert zwar scharf begrenzte Zahlen; aber diese weichen naturgemäß von den nach anderen Verfahren, z. B. der gewöhnlichen Kapillarmethode, erhaltenen oft sehr ab.

Das für die Tropfpunktsbestimmung von Fetten, Vaseline und Zeresin eingeführte Verfahren von Ubbelohde (S. 55) hat sich nach Versuchen von Loebell auch zur Bestimmung des Erweichungs- bzw. Fließpunktes von Pechen und Asphalten bewährt. Der Vorzug dieses Verfahrens vor dem Kraemer-Sarnowschen dürfte darin liegen, daß das Pech bei ersterem nur unter seinem eigenen Druck bis zum Schmelzpunkt erhitzt wird, beim Kraemer-Sarnowschen Verfahren aber unter dem noch hinzukommenden fast 35 mal so großen des Quecksilbers, so daß bei Zimmerwärme erweichende Peche hier keine Unterschiede mehr zeigen und das Quecksilber sofort nach Einbringung in das Röhrchen durchfallen lassen. Fließbeginn nach Ubbelohde und Schmelzbeginn im Kapillarrohr liegen nach Marcusson²⁾ fast in der gleichen Höhe wie der Schm. nach Krämer-Sarnow. Der Beginn des Abtropfens nach Ubbelohde fällt mit dem Endpunkt des Schmelzens im Kapillarrohr annähernd zusammen.

In den Verein. Staaten ist noch folgende Methode der Fließpunktsbestimmung (Fließtest) offiziell für Asphalte vorgeschrieben³⁾:

¹⁾ Petrol. 7, 158 (1911/12).

²⁾ Chem.-Ztg. 38, 822 (1914).

³⁾ Hubbard u. Reeve, Methods for the examination of bituminous road materials U. S. Department of Agriculture, Office of Public Roads, Bulletin Nr. 38, Washington 1911.

Der Apparat (Fig. 113) besteht aus einer Aluminiumschale *a* und einem konischen messingenen Mundstück *b*. Das Mundstück stellt man mit dem schmälern 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 min 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

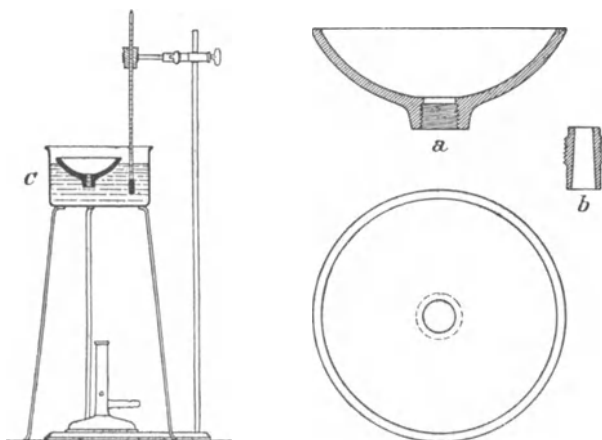


Fig. 113. Apparat zur Bestimmung des Fließpunktes.

kommende Temperatur erhitzt wurde, und dessen Temperatur innerhalb eines halben Grades konstant gehalten wird. 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°, halb feste bei 50° und harte bei 100°.

IV. Mechanische Prüfungen.

Außer auf die Schmelzpunktsbestimmung wird von namhaften Fachleuten, z. B. Cl. Richardson, H. Abraham, E. Graefe, auf mechanische Prüfungen der Härte und sog. Duktilität oder Dehnbarkeit von Asphalt für Bauzwecke Wert gelegt.

a) Prüfung der Härte.

1. Abrahams Konsistenzmesser (Fig. 114), zur Messung der Härte der Bitumina, in den Vereinigten Staaten viel gebraucht:

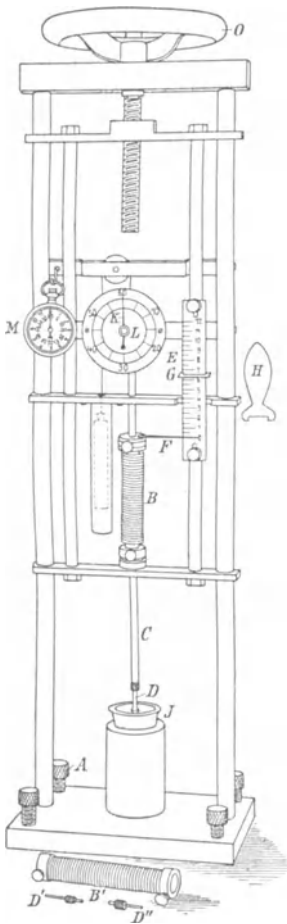


Fig. 114. Konsistenzmesser nach Abraham.

Die durch Spannung einer Feder B erzeugte Kraft, welche einen Stahlstab C von bestimmter Kopffläche in 1 min 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 3 auswechselbaren Kopfstärken vorhanden, er wird an der Feder B befestigt und durch Andrehen von O heruntergedrückt. Die Spannung der Feder, die in 2 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 min beim Teilstrich 60 anlangt. Die Teilung auf L ist dementsprechend eingerichtet.

2. Weichheitsmesser (Penetrometer) nach Richardson¹⁾. In dem Apparat (Fig. 115) wird die Eindringtiefe einer Nadel von bestimmtem Gewicht gemessen.

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 Nadelgestells gleitet; der Nadelhalter trägt das Belastungsgewicht N über der durch Schraube M befestigten, konisch zugespitzten

¹⁾ Gary, Mitteilungen, 33, 210 (1915). Die Apparate sind in Deutschland von der Firma Gustav Heyde in Dresden-N zu beziehen.

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 Aufstand auf E und läßt durch 5 min 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.

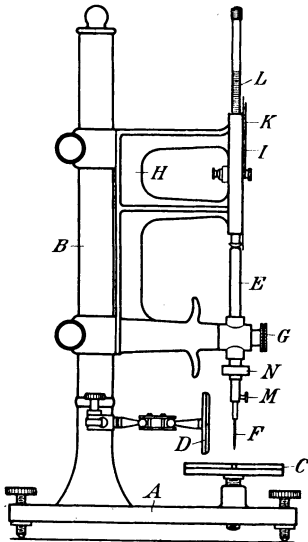


Fig. 115. Weichheitsmesser von Richardson.

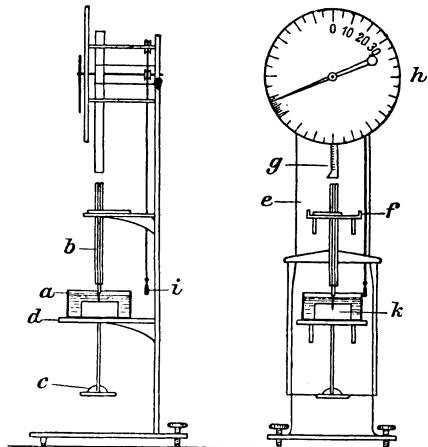


Fig. 116. Penetrometer von Dow.

3. In den Vereinigten Staaten ist folgende Methode offiziell eingeführt¹⁾:

Man bestimmt die Konsistenz fester und halbfester Bitumina durch Ermittlung der Länge, welche eine mit 100 g beschwerte Nadel bei bestimmter Temperatur (25°) während 5 sek langer Wirksamkeit des Gewichtes in das Material eindringt.

Die Dowsche Penetrationsmaschine (Fig. 116) besteht aus folgenden Teilen: Die Nadel a (Standard Nr. 2 Cambricnadel) ist in einen Messing-

¹⁾ Hubbard u. Reeve, loc. cit.

stab 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 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 der Eindringung 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 sek 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 23 mm Durchmesser. 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.

b) Prüfung der Streckbarkeit (Duktilität).

Der in Fig. 117a und b abgebildete Apparat ist in der Barber Asphalt Paving Co. in Maurer (Vereinigte Staaten) in Gebrauch und hat sich nach Cl. Richardson und E. Graefe sehr bewährt. Paraffinreiche Erdölrückstände reißen beim Auseinanderziehen der in B eingespannten Proben kurz ab, während paraffinarme Naturasphalte und Erdölrückstände eine größere Streckbarkeit zeigen.

Versuchsausführung: Das Bassin A des Duktilometers wird mit Wasser von 25° gefüllt und ständig auf der gleichen Temperatur erhalten. Das in die zerlegbaren Messingformen BB (Fig. 117 b) 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 E F bewirkten Fort-

bewegen des Schlittens D eine langsame Dehnung des Prüfungsbriketts eintritt. Die Drehung des Handrades H muß ganz gleichmäßig erfolgen, (in 5 s 4 Umdrehungen). Jede Umdrehung wird durch entsprechende Schläge des mit einem Antrieb J in Verbindung stehenden Klopffhammers 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 ein Ankleben derselben zu verhindern. Deformationen der Briketts sind sorgfältig zu vermeiden.

Der Mindestbetrag der Streckbarkeit bei 25° soll 10 cm sein; bei Trinidad- und Bermudez-asphalt ist diese Konstante 60 cm, bei sorgfältig bereiteten Erdölpechen 25 cm, bei Grahamit und Texasölrückständen jedoch nur 7 cm. Am wenigsten streckbar sind geblasene Ölrückstände, sog. Mineralgummi (3 cm).

M. Gary ¹⁾ hat eine Reihe natürlicher Asphalte und Petrolasphalte bei verschiedenen Temperaturen (15—20—25°) auf Weichheit und Streckbarkeit geprüft und festgestellt, daß

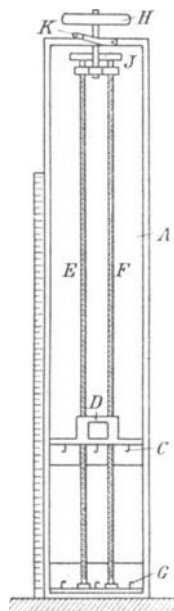


Fig. 117a. Streckbarkeitsmesser (Duktilometer).

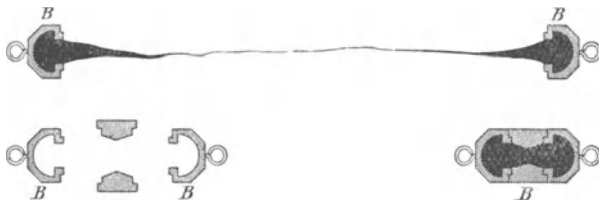


Fig. 117 b. Bitumenbriketts zur Streckbarkeitsprüfung.

1. Streckbarkeit und Weichheit nicht miteinander parallel laufen, und daß
2. auch Stoffe mittlerer Weichheit sehr große Streckbarkeit besitzen können.

¹⁾ loc. cit.

3. Von 2 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 als der Naturasphalt, damit beide den gleichen Weichheitsgrad 50 und die annähernd gleiche Streckbarkeit erhalten.

4. Ein anderes Petrolpech, das im ursprünglichen Zustand ebenso weich ist wie ein anderer Naturasphalt, wurde durch geringen Ölzusatz weicher und streckbarer als der Naturasphalt bei größerem Ölzusatz. Weichheit und Streckbarkeit werden also durch Ölzusätze ganz verschieden beeinflusst.

5. Erst durch die Mischung der ursprünglichen Asphalte und Peche mit einem möglichst dünnflüssigen Öl treten die Eigenschaften 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.

V. Chemische Prüfungen.

a) Mechanische Beimengungen.

Die durch Destillation gewonnenen Petrolpeche enthalten häufig Salze, welche als Rückstände der in den Erdölen stets vorhandenen Salzsole hinterbleiben, daneben findet sich bei nicht genügend abgelagerten Ölen auch feiner Sand (Bohrschlamm).

2 g Pech werden in der etwa 50fachen Menge heißen Benzols am Rückflußkühler gelöst und durch ein gewogenes Filter gegossen. Der Rückstand wird so lange mit heißem Benzol nachgewaschen, bis das Filtrat farblos abläuft. Die nach wiederholtem Trocknen bei 105° ermittelte Gewichtszunahme des Filters stellt den Gehalt an mechanischen Beimengungen dar.

Über die Natur des Rückstands, ob nur Salz oder auch Sand vorliegt, gibt die Behandlung mit Wasser weiteren Aufschluß.

b) Paraffingehalt.

Nach F. Schwarz werden zunächst die färbenden und harzigen Stoffe, welche die Reinabscheidung des Paraffins stören, ähnlich wie bei der Raffination des Rohzokerits (s. S. 414) 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 schwefliger Säure erhitzt. Nach Zusatz von 40 g Knochenkohle und Pulverisieren des Gemisches wird im Graefepapparat (s. S. 148) mit bis

50° siedendem Benzin extrahiert. Nach dem Verdunsten des Benzins erhält man hellfarbige Rückstände, in denen der Paraffingehalt nach S. 150 oder 152 bestimmt wird. Der Gehalt an Paraffin ist auf ursprüngliches Pech bezogen anzugeben (vgl. auch S. 382 f.).

c) Nachweis fremder Teere, Pechе, Asphalte und Kolophonium in Erdölpechen.

1. Erkennung von sog. Fettpechen. Destillationsrückstände der Kerzenfettsäuren, des Wollfettes, des Palmöls usw. (Stearinpech, Wollfettpech usw.) dienen wie Erdölpech zur Gewinnung von Heißwalzenschmierem, Kabelisolierstoffen, Dachpappenimprägnierungen usw. Die weicheren, nicht zu spröden Produkte dieser Art enthalten immer noch beträchtliche Mengen Fettsäuren und Ester, während Erdölpeche höchstens minimale Mengen Naphthensäuren oder anderer organischer Säuren enthalten. Im übrigen finden sich in ihnen die bei der Destillation der Fettstoffe sich immer bildenden hochsiedenden Kohlenwasserstoffe neben asphaltartigen, sauerstoffhaltigen Körpern in angereicherter Menge (s. a. S. 695 unter Wollfettölen).

a) Qualitativ gibt sich Fettpech durch das Auftreten eines fettartigen Geruchs beim Erhitzen der Probe im Wasserbad zu erkennen; wird die Probe über freier Flamme im Reagenzglas für sich oder besser mit gepulvertem Kaliumbisulfat erhitzt, so ist der unangenehme Geruch des Akroleins wahrnehmbar. Zur Kennzeichnung des letzteren kann man die Dämpfe auch in ammoniakalische Silberlösung leiten, die durch Akrolein reduziert wird. Genaue Erkennung erfolgt gemäß nachstehenden Prüfungsverfahren.

β) Durch die Destillationsprobe. Bei trockener Destillation in der Retorte geben Fettpeche Destillate mit merklichem Fettsäuregehalt, Erdöl- und Braunkohlenteerpeche dagegen fast säurefreie Destillate (s. Tab. 63). Noch deutlicher werden diese Erscheinungen, wenn man die

Tabelle 63.

Säurezahl der Krackdestillate verschiedener Pechе.

	Fraktion I (etwa $\frac{1}{4}$ des Gesamt- destillats)	Fraktion II (etwa $\frac{1}{2}$ des Gesamt- destillats)	Fraktion III (etwa $\frac{1}{4}$ des Gesamt- destillats)
Hartes Wollpech	5,2	1,1	0,08
Gemisch harter Fettpeche . .	5,3	0,95	0,6
Hartes Erdölpech	0,4	0,4	0,3
Braunkohlenteerpech	0,1	0,2	0,4
Braunkohlenteerpech II	0,2	0,6	0,6

Peche nicht mit freier Flamme, sondern mit Wasserdampf, der auf etwa 300° überhitzt ist, destilliert (Tab. 64).

Tabelle 64.

Säurezahl der Wasserdampfdestillate von Fettpechen.

	Fraktion I	Fraktion II	Fraktion III
Hartes Pechgemisch	14,6	13,7	13,4
Weiches Wollfett	34,8	37,8	7,0

Auch die Krackdestillate 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 abgeschiedenes (S. 150) rein weißes Kerzenparaffin¹⁾. Nachfolgende Tabelle zeigt die Zusammensetzung dieser festen Paraffine und der, zum großen Teil ungesättigten gekrackten Erdöldestillaten entsprechenden, flüssigen Destillatanteile.

Tabelle 65.

Elementaranalysen von Destillaten aus Fettpechen.

	% C	% H	% C + H
Paraffin aus dem Destillat eines harten Wollpechs	85,02	14,3	99,32
Paraffin aus dem Destillat eines Gemisches harter Fettpeche)	85,37	14,89	100,26
Flüssiges, von Fettsäuren u. festem Paraffin befreites Destillat aus hartem Wollpech . .	84,51	14,93	99,44
	85,89	13,07	98,96

Die spez. Gewichte der über freier Flamme abgetriebenen Destillate der Fettpeche liegen wie bei den in gleicher Weise erhaltenen Destillaten von Erdöl- und Braunkohlenteerpechen erheblich unter 1; im Gegensatz hierzu haben Destillate aus Steinkohlenteerpechen spez. Gewicht > 1,0 und aromatischen Charakter, sie sind in Alkohol leicht, bzw. bei schwacher Erwärmung völlig löslich und mit konzentrierter Schwefelsäure sulfurierbar.

¹⁾ Donath, Chem.-Ztg. 17, 1788 (1893).

Gelegentlich wurde zwecks zollfreier Einfuhr das spez. Gewicht von Erdölpechen durch Zusatz von Harzen auf über 1,0 gebracht. Pecher mit hohen spez. Gewichten sind deshalb mit 70%igem Alkohol auszukochen, die alkoholischen Auszüge einzudampfen; mit dem Rückstand wird die Morawskische Reaktion angestellt (s. S. 273). Durch Zusatz von Kolo-phonium wird auch die Säurezahl stark vergrößert.

γ) Durch die Verseifungszahl. Die Fettpeche geben infolge ihres merklichen Gehaltes an Fettsäure und Ester erhebliche höhere Verseifungszahlen als Erdöl- und Braunkohlenteerdestillationsrückstände.

Nach der Annahme von G. Kraemer, der bei Wietzer Erdölpech Esterzahlen von 2—4 erhalten hat und diese auf die Gegenwart von Wachsestern zurückführt¹⁾, sollten auch in den vorliegenden Pechen merkliche Mengen Ester vorhanden sein. Da aber die Esterzahlen beim Erhitzen der Substanz mit alkoholischer $n/2$ -Lauge erhalten worden sind, die auf ungesättigte Substanzen oxydierend wirken kann, so scheinen die geringen Esterzahlen noch nicht sicher für die Gegenwart von Estern in Asphalt und Pechen zu sprechen, zumal nach S. 398 f. Asphalte beträchtliche Mengen ungesättigter Stoffe enthalten.

Bestimmung der Verseifungszahl nach Marcusson²⁾.

5 g benzollösliches Bitumen werden in 25 cm³ schwefelfreiem Benzol am Rückflußkühler gelöst und dann mit 25 cm³ alkoholischer n -Kalilauge 1 h lang verseift. Nach dem Erkalten titriert man nach Zusatz von etwa 200 cm³ neutralisierten 96%igen Alkohol und 3 cm³ 3%iger alkoholischer Lösung von Alkaliblauf 6b oder einiger Tropfen alkohol. Thymolphthaleinlösung mit $n/2$ -Salzsäure unter wiederholtem Erwärmen auf dem Wasserbade auf deutlich blaugrün. Der Farbenumschlag ist an der an der Gefäßwandung beim Schütteln ablaufenden Flüssigkeit bzw. beim Abgießen eines kleinen Teiles der Lösung in ein Reagenzglas scharf zu erkennen. Fettpeche geben Verseifungszahlen von 33—106, Erdöl- und Braunkohlenteerpeche von 8—21, Naturasphalte von 29—37.

Nach diesem Verfahren kann man die Gegenwart von Fettpech in einem Pechgemisch feststellen; Verseifungszahl nahe bei 100 deutet auf reines Fettpech. Liegt sie aber niedriger, so gelingt der Nachweis von Erdölpech und Naturasphalt neben Fettpech nach Verfahren δ von Marcusson noch bei Gegenwart von 20% Erdölpech:

δ) Nach Malencovič geben Erdölrückstände sowie in noch stärkerem Maße Naturasphalte im Gegensatz zu Fettpechen

¹⁾ Chem.-Ztg. **31**, 675 (1907).

²⁾ Z. angew. Chem. **24**, 1297 (1911).

mit Quecksilberbromidlösung infolge ihres sulfidartig gebundenen Schwefels unlösliche Doppelverbindungen. Bei negativem Ausfall der Probe liegt mithin Fettpech vor.

10 g Pech werden in 25 cm³ Benzol unter Erwärmen gelöst, nach dem Erkalten mit 30 cm³ alkoholischer n/2-Kalilauge versetzt, kurz umgeschüttelt und schnell mit etwa 200 cm³ 96%igem Alkohol verdünnt. Nach kurzem Stehen wird die alkoholische Lösung abgossen, der im Kolben verbleibende Rückstand noch mit wenig Alkohol nachgewaschen, unter Erwärmen auf dem Wasserbade und gleichzeitigem Aussaugen mit der Wasserstrahlpumpe 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 Chlorkalzium, läßt absetzen und filtriert nach dem Erkalten von den ungelösten Asphaltinen durch ein Faltenfilter in ein etwa 3,5 cm weites Reagenzglas ab. Die so erhaltene Lösung versetzt man mit 20 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. Mit ausgefallenes 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.

ε) Kupfergehalt der Fettpeche: Wohl fast alle Fettpeche enthalten, wenn auch nur in minimalen Mengen, Kupferseifen, welche von den kupfernen Fettdestillationsblasen herrühren. Erdölpeche sind kupferfrei, da Erdöl nur in schmiedeeisernen oder gußeisernen Blasen destilliert wird.

ζ) Bei der Behandlung der Benzollösung des Pechs mit Benzin und konz. Schwefelsäure nach Marcusson-Eickmann (S. 386) geben Stearinpeche 3,3—11,8 %, Wollpeche 15,4—40 % ölige Anteile, also weniger als Erdölpeche (40—60 %).

η) Unterscheidung von Stearin- und Wollpech. Beim Kochen mit starker alkoholischer Kalilauge gibt nach Donath und Margosches ¹⁾ Wollpech im Gegensatz zu Stearinpech einen in siedendem Alkohol und in heißem Wasser schwer löslichen Niederschlag, der beim Behandeln mit Salzsäure eine dunkle Fettsäure abspaltet. Diese gibt mit Alkohol und Blutkohle gereinigt und umkristallisiert eine bei 80—82,5° schmelzende schnee-weiße Säure.

10g 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.

¹⁾ Chem. Ind. 1904, 224.

2) Nachweis von Holzteer, Kienteer und Steinkohlenteer bzw. Holzteer-, Kienteer- und Steinkohlenteerpech in Erdölpech.

α) Holzteer, welcher durch trockene Destillation von Holz entsteht (s. S. 441), ist durch seinen charakteristischen Kreosotgeruch und seine fast völlige Löslichkeit in kaltem absoluten Alkohol sowie in Eisessig kenntlich; Erdöl- oder Fettpech sind in Alkohol zum großen Teil unlöslich.

Der wäßrige Auszug reagiert sauer (Essigsäure) und gibt mit einem Tropfen Eisenchlorid eine anfangs grüne, später braungrüne Färbung. 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.

Holzteerpech unterscheidet sich nach E. Donath und B. Margosches¹⁾ durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Tetrachlorkohlenstoff von allen übrigen Pechen. Wie Kienteerpech hat es spez. Gewicht $> 1,0$, große Mengen von Harzsäuren, die öligen Anteile der Destillate sind in Benzin, wie diejenigen von Holzteer, z. T. unlöslich. Holzteerpech gibt wie Braunkohlenteerpech die Graefesche Diazoprobe (s. S. 291).

β) Kienteer, entstanden durch Destillation von kiehhaltigem Holz, hat hohe Säurezahl infolge hohen Gehaltes (15–25%) an organischen Säuren; er beginnt gegen 110° zu sieden. Die ersten 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 spez. Gewicht $> 1,0$, lösen sich nicht ganz in Normalbenzin auf, färben wie Harzöl Schwefelsäure 1,62 rot und geben infolge ihres Harzgehaltes scharf die Morawskische Reaktion.

Die über 300° siedenden Destillate haben ebenfalls spez. Gewicht $> 1,0$, lösen sich im gleichen Volumen Normalbenzin fast ganz auf; bei stärkerer Verdünnung wird die Löslichkeit geringer.

Kienteerpech verhält sich ähnlich wie Kienteer; es hat hohen Gehalt an Harzsäuren, z. B. Säurezahl 57, und beginnt gegen 140° zu sieden. Von den zwischen 200 und 300° siedenden, teils wäßrigsauren, teils öligen Destillaten sind letztere im gleichen Vol. Normalbenzin zu 90%, im 4fachen Vol. Normalbenzin nur zu 80% löslich, die höher siedenden Destillate sind im gleichen Vol. Normalbenzin fast ganz, im 4fachen Vol. weniger löslich.

γ) Steinkohlenteer und Steinkohlenteerpech, von denen ersterer sich schon durch den bekannten Kreosotgeruch verrät, enthalten erhebliche Mengen rußartiger, in Benzol unlöslicher Stoffe (s. S. 383); alle übrigen nicht bis zur Verkokung destillierten Peches sind in Benzol ganz oder bis auf geringfügige Mengen löslich. Der Schwefelgehalt der Steinkohlenpeche beträgt in der Regel nur 0,6–0,8%.

Infolge seines Gehaltes an höheren Phenolen gibt Steinkohlenteer die auf S. 291 beschriebene Graefesche Reaktion mit Diazobenzolchlorid.

An Alkohol geben Holzteer- und Steinkohlenteerpech beträchtliche Mengen löslicher Teile vom spez. Gew. > 1 ab; die Destillate des Stein-

¹⁾ Chem. Ind. 1904, 224.

kohlenteers sind in Alkohol leicht löslich und werden beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure in wasserlösliche Verbindungen (Sulfosäuren) übergeführt. Die über 200° siedenden Anteile haben spez. Gew. > 1 , während die Destillate von Erdöl-, Braunkohlenteer- und Fettspechen sämtlich spez. Gew. < 1 haben, in Alkohol schwer löslich und durch konz. Schwefelsäure zum erheblichen Teil nicht sulfurierbar sind.

Zur Bestimmung der Sulfurierbarkeit von Destillaten (flüssigen, halbflüssigen oder breiigen) der Peche erwärmt man einige g 1 h lang mit der fünffachen Menge konz. Schwefelsäure im siedenden Wasserbad und gießt das Gemisch hierauf in etwa 500 cm³ Wasser (s. auch S. 405 unter „quantitative Asphaltbestimmung“). Zur Bestimmung der unsulfurierten Bestandteile bringt man nach Holde die gesamte Flüssigkeit in einen 500 cm³ fassenden Kolben mit langem in $\frac{1}{10}$ cm³ geteilten Hals (Fig. 118). Beim Erwärmen des Kolbens mit warmem Wasser sammeln sich die öligen unsulfurierten Anteile in dem langen Halse an und werden nach Ablesen der Menge durch Nachfüllen von Wasser durch ein seitlich angebrachtes Rohr zur Untersuchung abgezogen.

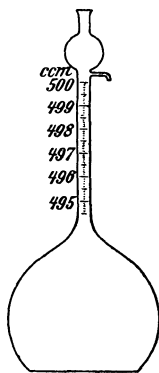


Fig. 118. Meßkolben nach Holde zur Absehung unsulfurierter Öle.

In Mischung mit anderen Pechen sind Steinkohlenteer bzw. -pech durch vorgenannte Eigenschaften, sicher ferner durch die nachstehend beschriebene Anthrachinonprobe nachzuweisen.

Ein Teil des über 300° siedenden öligen Destillats, ev. die schon erstarrten Anteile desselben (diese sind durch Behandeln mit wenig absol. Alkohol leicht von den flüssigen zu trennen) werden nach Luck¹⁾ oxydiert, das gewonnene Anthrachinon wird als solches durch die Liebermannsche Reaktion, intensive Rotfärbung beim Kochen mit Zinkstaub und Natronlauge²⁾ gekennzeichnet. Nach dem Filtrieren tritt allmähliche Entfärbung an der Luft ein. Die Oxydation zu Anthrachinon nach Luck geschieht wie folgt:

Man löst 1 g der zu oxydierenden Substanz in 45 cm³ Eisessig, versetzt die siedende Lösung im Laufe von 2 h tropfenweise mit einer Lösung von 15 g Chromsäure in 10 cm³ Eisessig und 10 cm³ Wasser, kocht noch 2 h, läßt erkalten, versetzt mit 400 cm³ kaltem Wasser und saugt das ausfallende Anthrachinon ab.

Bei geringem Gehalt an Steinkohlenpech werden entsprechend mehr Ausgangsmaterial und Oxydationsmittel verwendet.

Nach F. Schwarz erfolgt Nachweis von fremden Teeren und Pechen neben Steinkohlenteer durch Bestimmung der von konz. Schwefelsäure nicht angreifbaren Stoffe (S. 376).

¹⁾ Anal. Chem. 16, 61.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 212, 65.

10 g Pech werden mit 4 cm³ konz. Schwefelsäure behandelt, die Menge des Verdampfungsrückstandes des nach S. 376/77 gewonnenen Benzinauszugs gilt als Maßstab für den Gehalt an fremden Pechen.

Der Gehalt an Stoffen, die von konz. Schwefelsäure unter den angegebenen Bedingungen nicht angegriffen werden, schwankt

bei Steinkohlenteerpechen	von	0,10—	0,21	%
„ Naturasphalten	„	0,6 —	11	„
		(meistens	3 — 5	„)
„ Erdölpechen	von	5,7 —	36	„
		(meistens	15 — 30	„)

Überschreitet die Extraktmenge erheblich 0,2⁰/₀, so ist neben Steinkohlenteerpech Gegenwart eines fremden Bitumens anzunehmen.

Zur Unterscheidung der verschiedenen Steinkohlenteerpeche (Gasteer-, Zechenteer- und Hochofenteerpech) voneinander dient die Bestimmung des freien Kohlenstoffs und des Gehalts an Aschenbestandteilen. Gasteerpech (mit Ausnahme des Vertikalofenteerpechs, das sich dem Koksofenteerpech ähnlich verhält) enthält selten unter 25—30% fixe Kohle, Koksofenteerpech in der Regel 5—7, selten über 10—12%₀. Gas- und Koksofenteerpech hinterlassen fast nie über 0,1%₀ (bis 0,5%₀) Asche, Hochofenteerpech dagegen meistens ziemlich hohe Prozentsätze (mindestens 6,8—11,1%₀).

3. Braunkohlenteerpech, im Gegensatz zu Steinkohlenteerpech frei von benzolunlöslichen kohligen Stoffen, gibt ebenso wie dieses infolge seines Gehaltes an phenolartigen Körpern die Graefesche Diazobenzolreaktion ¹⁾.

2 g Bitumen 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 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 eines roten Niederschlages ein.

Nach Marcusson und Eickmann ²⁾ geben Naturasphalt, Erdölpeche und Fettpeche hierbei keine Rotfärbung, sondern nur Gelb- oder Orange-färbung.

Loebell hat den Nachweis von Braunkohlen- und Steinkohlenteerpech neben Natur- und Erdölaspphalt wie folgt verbessert:

Die Probe wird gepulvert, bei nicht Kalk usw. enthaltenden und daher nicht ohne weiteres pulverisierbaren Pechen nach Vermischung des letzteren mit Seesand. Einige g der gepulverten Substanz werden kalt mit Azeton ausgezogen. Der Azetonauszug ist bei Braunkohlenteer- und

¹⁾ Chem.-Ztg. **30**, 298 (1906).

²⁾ Chem.-Ztg. **32**, 965 (1908).

Steinkohlenteerpech rotbraun bis tiefbraun, bei Erdöl- und Naturasphalt farblos oder zitronengelb.

Der von Azeton durch Abdampfen befreite und mit wässriger $n/2$ -Lauge behandelte Extrakt gibt mit Diazobenzolchlorid bei Gegenwart von Braunkohlenteer- oder Steinkohlenteerpech deutlich rote Färbungen oder Niederschläge, bei Naturasphalt fast farblose Lösung.

Ein positiver Ausfall der Diazoprobe deutet nach Marcusson¹⁾ nicht ohne weiteres auf Verfälschung mit Braunkohlenteerpech. Um Naturasphalt geschmeidig zu machen, setzt man häufig Braunkohlenteeröle, sog. Paraffinöle (s. S. 376) zu, die gleichfalls die Graefesche Reaktion geben.

Um in einem derartigen Fall zu unterscheiden, ob ein erlaubter Zusatz von Braunkohlenteeröl oder eine Verfälschung mit Braunkohlenteerpech vorliegt, führt man die Diazoprobe mit den nach Marcusson-Eickmann (s. S. 386) erhaltenen, in Petroläther unlöslichen Asphaltene aus. Geben diese auch positiven Ausfall der Reaktion, so war Braunkohlenteerpech zugegen.

Die mit Petroläther aus der Benzollösung des Peches ausgefallten und ausgewaschenen Asphaltene kocht man zur möglichst vollständigen Gewinnung der Phenole $1/4$ h lang mit alkoholischer $n/2$ -Kalilauge am Rückflußkühler, filtrierte nach dem Erkalten, verdampft aus dem Filtrat den Alkohol und nimmt mit Wasser auf. Die meistens sehr dunkel gefärbte Lösung schüttelt man mit pulverisiertem Kochsalz, das den größten Teil der färbenden Verunreinigungen ausfällt. Das helle Filtrat wird dann in der üblichen Weise mit Diazobenzolchlorid geprüft.

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 Kalziumphenolat 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. 388) werden die Phenolate zersetzt, und es tritt nunmehr in dem so ausgezogenen Bitumen die Diazoprobe bei Gegenwart von Braunkohlenteerpech mit aller Schärfe ein.

4) Der Nachweis von Naturasphalt in Erdölpechen (s. a. S. 386) kommt wegen des höheren Wertes des ersteren kaum in Frage, wichtiger ist der umgekehrte Nachweis. Jedoch ist die Bestimmung der beiden Asphaltarten nebeneinander häufig erforderlich. Nach S. 386/87 kann man in einem Bitumengemisch Erdölpech nachweisen; außer durch die Schwefelbestimmung wird

¹⁾ Chem. Umsch. 18, 47 (1911).

man durch die übrigen dort angegebenen Kriterien die etwaige gleichzeitige Gegenwart von Naturasphalt festzustellen haben.

a) Säurezahl nach Marcusson¹⁾: 10 g Bitumen werden in 25 cm³ schwefelfreiem Benzol am Rückflußkühler gelöst, mit 100 cm³ vorher neutralisiertem 96%igem Alkohol zur Ausfällung der Asphaltstoffe versetzt und über Nacht klären gelassen. Die Benzol-Alkohollösung wird abgossen und der Rückstand mit 50 cm³ Alkohol nachgewaschen; die vereinigten Lösungen werden bei Gegenwart von Alkaliblau mit n/10-Natronlauge auf rot titriert.

Naturasphalte haben Säurezahlen 2,8—15,4, Erdölrückstände 0,1—0,4.

β) Aschengehalt: Naturasphalte haben merklichen Aschengehalt, während Erdölrückstände fast aschefrei sind.

γ) Schwefelgehalt: Naturasphalte enthalten in der Regel 1,7—10 % Schwefel; viele aus schwefelfreiem oder schwefelarmem Erdöl erhaltene Petroleumpeche sind fast schwefelfrei oder enthalten nur geringe Mengen Schwefel (höchstens 1,4 %). Eine Sonderstellung in dieser Beziehung nimmt der mexikanische Erdölrückstand ein, der nach Lohmann²⁾ 2—6 % Schwefel enthält³⁾. Ebenso sollen aus stark schwefelhaltigem Erdöl von Kalifornien und Trinidad gewonnene Erdölpeche in den Handel kommen, die oft schwefelreicher sind als Naturasphalte.

Ungarische Petroleumpeche vom Schm. 34 und 55,4⁰, vom spez. Gew. 1,02 und 1,03 enthalten z. B. 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 Kochen mit Schwefel in zur Asphalttherstellung geeigneteren Produkte übergeführt werden kann, so läßt in diesen Fällen der Schwefelgehalt noch weniger auf die Herkunft des Bitumens schließen; künstliche Schwefelung ist an der Schwefelwasserstoffentwicklung bei der Behandlung des Pechs mit Wasserdampf nachzuweisen.

Bestimmung des Schwefelgehaltes s. S. 111ff.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ Chem. Umsch. 18, 107 (1911).

³⁾ In seinen sonstigen Eigenschaften verhält sich der mexikanische Erdölrückstand wie alle anderen Petroleumpeche. So zeigt 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.

Qualitative Unterscheidung von Naturasphalt und seinen Surrogaten nach Graefe¹⁾ durch die beim Erhitzen auftretende Schwefelwasserstoffentwicklung. Bei 5 min langem Erhitzen von 1 g Asphalt auf 200—205° im Reagenzglas, in welchem sich in 1 cm Entfernung über dem Material das untere Ende eines angefeuchteten Streifens Bleipapier befindet, tritt bei Naturasphalten deutliche Schwärzung des Bleipapiers ein, bei Erdölpechen und Asphaltiten bleibt die Reaktion aus; Holz- und Braunkohlenpech geben wieder positive Reaktion, jedoch sind diese Stoffe durch ihre charakteristischen Eigenschaften von Naturasphalten zu unterscheiden.

δ) Verfahren von Marcusson und Eickmann²⁾.

20 g Bitumen werden in einem kleinen Kölbchen in 30 cm³ Benzol unter Rückfluß gelöst und die Lösung unter Umschütteln in 400 cm³ bis 80° siedenden Petroläther eingegossen; das Kölbchen wird mit 40 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 30 cm³ konz. Schwefelsäure im Scheidetrichter geschüttelt. Die mit alkoholischer (50% Alkohol) n₁-Alkalilauge und einige Male mit Wasser gewaschene Petrolätherlösung wird eingedampft und je 5 min lang auf dem Wasserbad bis zur Gewichtskonstanz erwärmt; wegen der leichten Flüchtigkeit der Mineralöle ist Überhitzen zu vermeiden.

Bestimmung der Menge und der Konsistenz der öligen Anteile genügt meistens zur Entscheidung der Frage, ob Naturasphalt oder Erdölrückstand zugegen ist. Vor Ausführung der Konsistenzprobe ist das Öl (s. S. 264) im 15 mm weiten Reagenzglas 10 min lang im Wasserbad zu erwärmen und dann 1 h ohne Bewegung bei 20° zu belassen.

Naturasphalt liefert 1,4—31 %³⁾ gelbbrauner bis brauner, bei 20° fließend öliger Anteile, mit einem Paraffingehalt von höchstens 1 %; beim Abkühlen der Alkoholätherlösung auf — 20° fallen harzige, durchsichtige Stoffe aus. Erdölpech liefert 26—58 %³⁾ öliger Anteile, grün bis grünschwarz, bei 20° nicht fließend, dünn- bis dicksalbig, mit festen vaselineartigen Ausscheidungen; Paraffingehalt 3,3—16,6 %, vereinzelt bis 2,2 % herab. 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

¹⁾ Z. angew. Chem. **19**, 21 (1916.)

²⁾ Chem.-Ztg. **32**, 965 (1908).

³⁾ Die Ausbeuten sind auf aschefreies Bitumen bezogen.

bei der Probe nach Marcusson-Eickmann wie Erdölpech verhalten ¹⁾).

Der Paraffingehalt wird im Destillat der petrolätherlöslichen öligen Anteile bestimmt; der Prozentgehalt wird auf die Menge des zur Destillation benutzten Öles bezogen, nicht auf die Menge des Destillats.

Mehr als 34 % ölige Anteile (bezogen auf aschefreies Bitumen) von salbenartiger Konsistenz bei 20° mit vaselineartigen Ausscheidungen, machen Gegenwart von Erdölrückstand wahrscheinlich. In Zweifelsfällen entscheidet die Bestimmung des Paraffingehaltes der öligen Anteile; Paraffingehalt über 2 % deutet auf Gegenwart von Erdölpech. So kann man noch 25 % Erdölpech im Naturasphalt nachweisen.

Sog. Paraffinöl, welches zum Geschmeidigmachen dem Naturasphalt häufig zugesetzt wird (s. S. 376), beeinträchtigt nicht die Unterscheidung von Natur- und Kunstasphalt ²⁾.

5. Untersuchung von Asphaltklebemassen auf Fichtenharz (Kolophonium).

Asphaltklebemassen 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 bestimmt ³⁾:

10–20 g der Probe (bei Gegenwart von über 4% Harz genügen 2,5 bis 5 g Ausgangsmaterial) werden am Rückflußkühler mit 200 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 30 cm³ wäßriger n/10-Natronlauge durchgeschüttelt, bis die wäßrige Schicht farblos erscheint. Die erhaltene Seifenlösung wird noch zweimal mit je 50 cm³ Äther, die vereinigten ätherischen Auszüge noch einmal mit 30 cm³ n-Lauge geschüttelt. Die alkalischen, 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 mineralisäurefrei gewaschen, dann nach dem Filtrieren auf 100 cm³ eingedampft und mit 0,5 g trockner

¹⁾ Graefe, Z. angew. Chem. 29, 21 (1916).

²⁾ Marcusson a. a. O.

³⁾ Holde und Meister, Chem.-Ztg. 35, 793 (1911).

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 Wasserbad, trocknet den Rückstand 5 min bei 105° und wägt nach dem Erkalten. Zu dem gefundenen Gewicht werden 8% in Rücksicht auf die in n_{10} -Lauge nicht löslichen unverseifbaren Stoffe des Kolophoniums hinzugefügt. (Abweichungen der Befunde vom theoretischen Harzgehalt bei künstlichen Mischungen mit $1\frac{1}{2}$ – 14% Kolophonium maximal $0,7\%$).

d) 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.

1. Bestimmung des Bitumengehaltes: Nach Prettnner¹⁾ werden etwa 2 g des Stampfasphalbmehles mit 15 cm^3 Äthersalzsäure (hergestellt durch Sättigen von konz. Salzsäure mit Äther unter Wasserkühlung) in 3–4 Portionen unter ständigem Rühren versetzt, bis der gesamte kohlen-saure Kalk zersetzt ist; die Verluste an Äther werden durch mehrfaches Nachfüllen von etwa 5 cm^3 Äther ersetzt. Nach 10 min langem Umrühren setzt man 15 cm^3 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 $\frac{3}{4}$ 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 $\frac{1}{4}$ h bis zur Gewichtskonstanz bei 105° trocknet. Die Übereinstimmungen bei Wiederholungsversuchen sind recht gute; das so erhaltene Bitumen weist nur Spuren von Asche auf.

2. 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 kohligler Stoffe zugegen sind (Steinkohlenteerpech). Zum Nachweis von Braunkohlenteerpech dient die Graefesche Diazobenzolchloridprobe (s. S. 384, Diazoprobe für Asphaltmastix). Auf Fettpech wird durch Bestimmung der Verseifungszahl geprüft, auf Naturasphalt und Erdölpech durch Ab-scheidung der öligen Anteile nach Marcussou-Eickmann.

3. Kohlensäurer Kalk usw. Zur Bestimmung der anorganischen Bestandteile benutzt man die nach Prettnner erhaltene salzsaure Lösung oder den Rückstand, der beim Extrahieren des Materials im Graefeapparat mit Chloroform hinterbleibt. Die Prüfung auf Gips, kohlen-sauren Kalk und Magnesia, Tonerde und Eisenoxyd, Gangart usw. erfolgt in der bei der quantitativen anorganischen Analyse üblichen Weise.

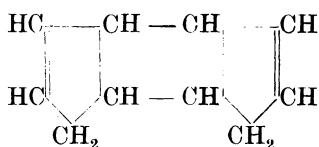
¹⁾ Chem.-Ztg. 33, 917, 926 (1909).

R. Abfälle der Erdölverarbeitung.

I. Destillationsabfälle.

a) **Picenfraktion.** Nach dem Abdestillieren der Paraffine aus dem Erdöl gehen äußerst zähe, braunrote, leicht erstarrende Massen über, welche zurzeit keinen nennenswerten Nutzwert haben und daher gewöhnlich unter den Destillationskesseln verbrannt werden. Eine technische Untersuchung zur Bewertung dieser, Picen, Kracken und ähnliche stark ungesättigte Kohlenwasserstoffe enthaltenden Massen erfolgte bisher noch nicht.

Nach Zaloziecki und Gans ¹⁾ enthalten diese Massen neben durch Benzin ausziehbarem Paraffin ein kompliziertes Gemenge hochschmelzender Kohlenwasserstoffe von der allgemeinen Formel $C_n H_{2n-2}$. Sie stehen in der Elementarzusammensetzung dem im Steinkohlenteer enthaltenen Anthrazen, Phenanthren, Reten usw. nahe, verhalten sich aber von diesen gänzlich verschieden bei der Oxydation mit Chromsäure in Eisessiglösung. Sie geben weder Chinone noch Karbonsäuren, werden vielmehr gänzlich in Kohlensäure und Wasser übergeführt, gehören also wohl nicht der aromatischen Reihe an. Ob etwa kombinierte Polymethylenringe, wie z. B. im Dizyklopentadien



oder eine noch unbekannte Klasse von Verbindungen vorliegt, bedarf noch der Feststellung.

b) **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 Gudron oder Pech abgetrieben —, so hinterbleibt ein wegen seines geringen Aschengehaltes als Elektrodenmaterial für Bogenlicht oder als besonders heizkräftig sehr geschätzter Koks.

Zwecks Prüfung auf Leitfähigkeit schaltet man den Koks in den Stromkreis einer Glühlampe oder einer elektrischen Klingel, die durch einen Ak-

¹⁾ Chem.-Ztg. 24, 535, 553 (1900).

kumulator oder mehrere Elemente betrieben wird. Glühen der Lampe bzw. Anschlagen der Klingel zeigt an, daß die untersuchte Probe leitend ist¹⁾.

c) Gase. Bei allen Destillationen von Mineralöl im Großbetrieb 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.

II. Raffinationsabfälle.

a) Säureharze. 1. 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 Gudron 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 Refination 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 oder durch Destillation über freier Flamme wiederum auf Öl verarbeitet, als Surrogat für Pech und Asphalt, oder endlich zur Herstellung von Walzenbrikettschmierem (s. S. 312) benutzt.

2. Prüfung: Solche Abfälle sind bei einem spez. Gew. > 1 zollfrei; ihre Prüfung erstreckt sich außer auf spez. Gewicht auf wasserlösliche Anteile, Gehalt an neutralen Pechstoffen, Asche usw.

Die Trennung der Sulfosäuren von freier Schwefelsäure beruht auf der Löslichkeit ihrer Bariumsalze. Der zu prüfende wässrige Auszug (auf 200 oder 500 cm³ zu verdünnen) wird in zwei aliquote Teile geteilt. In der einen Hälfte wird mit $n/_{10}$ - oder $n/_{2}$ -Lauge unter Zusatz von Phenolphthalein die Gesamtsäure titriert, in der anderen wird mit Bariumchlorid die freie Schwefelsäure gefällt und als BaSO₄ gewogen. Der Gehalt an Sulfosäuren wird in Äquivalenten KOH oder SO₃ ausgedrückt.

3. Unterscheidung von Destillations- und Raffinationsgudron. Von den durch Destillation der Mineralöle er-

¹⁾ Vgl. Graefe, Laboratoriumsbuch, S. 12.

haltenen gudron- bis 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.

Letztere werden nach F. Schwarz¹⁾ durch Behandeln der Säureharze mit alkoholischer Salzsäure (spez. Gew. 1,19) in der Hitze in Chlorcalcium und freie Sulfosäuren gespalten. 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 dem bekannten Verfahren von Spitz und Hönig von den durch Alkohol mit aufgenommenen unverseifbaren Stoffen getrennt werden.

b) Neutrale pechartige Stoffe. Solche Stoffe, welche unmittelbar als Pech oder Asphalt für Lacke, Dichtungen usw. zu benutzen sind, werden nach dem Patent von C. Daeschner, DRP. 124980, bei der Raffination dunkler Residuen durch Fuselöl (Amylalkohol, s. a. S. 149) erhalten. Die Prüfung dieser Stoffe erstreckt sich vornehmlich auf die Bestimmung des Schmelzpunktes nach S. 369. Andere Prüfungen, z. B. auf Aschengehalt, fremde Zusätze usw. werden nach Bedarf nach den S. 376 u. ff. gegebenen Anweisungen vorgenommen.

c) Abfallsäuren. Abfallsäuren sind die nach dem Raffinationsprozeß durch Aufkochen mit Wasserdampf von den Säureharzen getrennten schwarzen Säuren, die außer unangegriffener 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 als weniger hoch zu verzollende Abfallsäure 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). Lidoff²⁾ schlägt Erhitzen der Abfallsäuren mit Kohle oder Sägespänen zur Gewinnung von Schwefeldioxyd vor und Überführung des letzteren in Natriumhydrosulfit für die Kattundruckerei u. dgl. In allen

¹⁾ Chem. Umsch. 19, 211 (1912).

²⁾ Neftjanoje Djelo Nr. 4, 28 (1907).

Fällen ist für die Bewertung der Säure der Gehalt an freier Schwefelsäure (nach dem oben angegebenen Schema zu ermitteln) maßgebend.

Beispiel.

Bei einer als Abfallharz deklarierten Abfallsäure der Mineralölverarbeitung war die richtige Deklaration zu ermitteln. Die Probe zeigte folgendes Verhalten:

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, ausgeschiedene pechartige Anteile wurden mit heißem Wasser mineral säurefrei gewaschen, mit heißem Benzol behandelt 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 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, ber. 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). Jedenfalls ist mehr als 14% Wasser in der Probe zugegen, da ein Teil des Wassers 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 Verunreinigungen enthielt.

d) **Abfall-Laugen.** Die beim Auslaugen der gesäuerten Öle erhaltenen Abfall-Laugen werden entweder beseitigt oder durch Kalzinierung regeneriert. In einigen Fabriken werden aus diesen Laugen, welche neben freiem Alkali und Salzen von Erdölsäuren bisweilen beträchtliche Mengen unverändertes Öl gelöst und emulgiert enthalten, durch Versetzen mit Mineralsäure oder Abfallsäure sog. dunkelfarbige Seifenöle abgeschieden, welche zu untergeordneten Schmierzwecken, zur Bohröl- oder Seifenbereitung Verwendung finden.

Tabelle 66.

Eigenschaften von technischen Naphthensäuren aus Schmierölraffinationslaugen¹⁾.

Säuren aus	Äußere Erscheinungen	Verseifungszahl	Jodzahl nach		Reaktion auf Schwefel
			Waller	Wijs	
Saponaphtha	zähflüssig, dunkelbraun	145,8	28,4	42,3	schwach
russischem Schmieröl	dickölig, fadenziehend, braunschwarz	118,3	5,5	21,8	stark
galizischem Schmieröl	weichharzig, fadenziehend, braunschwarz	87,6	30,7	51,5	desgl.
rumänischem Schmieröl	desgl.	157,4	4,0	—	desgl.

Sämtliche Säuren vorstehender Tabelle zeigten den typischen Naphthensäuregeruch und völlige Benzinlöslichkeit. Der Schwefelgehalt deutet auf Sulfosäuren oder Alkylschwefelsäuren hin.

Naphthensäuren aus den Hauptfraktionen des Bakuer Erdöls haben nach Pyhäälä²⁾ folgende Eigenschaften:

¹⁾ Schwarz u. Marcusson, Mitteilungen 27, 17 (1909).

²⁾ Petrol. 9, 1373 (1913/14).

Tabelle 67.

Eigenschaften von Naphthensäuren aus russischem Erdöl.

Naphthensäure aus	spez. Gew. bei 15°	Säurezahl	Jodzahl Hübl-Waller	Schwefel %	Englergrad		
					30°	50°	100°
Kerosin	0,9650	255	0,9	0,3	4,23	2,26	1,21
leichtem Solaröl .	0,9513	170	2,42	—	15,0	5,50	1,57
schwerem Solaröl.	0,9418	136	2,5	—	19,0	6,23	1,67
Spindelöl	0,9358	103	6,17	—	34,8	10,1	1,95
Maschinenöl . . .	0,9350	87,5	7,18	—	47,7	13,3	2,10
Zylinderöl	0,9294	32,6	11,4	—	97,9	23,8	2,72

Zwecks Feststellung der Verarbeitungsfähigkeit prüft man die Abfall-Laugen auf Alkalität, Gehalt an neutralen Seifen, ev. auch auf Ausbeute an Seifenölen.

Aus Naphthensäuren des Bakuer Erdöls hat Pyhäälä ¹⁾ hochmolekulare Säuren, Eikosannaphthensäure $C_{19}H_{37}COOH$ vom Kp. 310—320° und Eikosipentakosannaphthensäure $C_{24}H_{47}COOH$, hergestellt und ihre Einheitlichkeit durch fraktionierte Fällung der Silbersalze bewiesen. Die Prüfung der Naphthensäuren aus verschiedenen Fraktionen ergab, daß je leichter das Öl ist, um so schwerer und weniger viskos die daraus hergestellten Naphthensäuren sind.

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. Lidoff ²⁾ hat die Jodzahl von Naphthensäuren aus Laugen der Kerosinfabrikation zu 1,4—3,9, die Säurezahl zu 213,9—238,9 gefunden. Naphthensäurehaltige Öle gelatinieren bei der Luxschen Probe auf verseifbares Fett, ohne Schaumbildung zu zeigen. Diese Eigenschaft kann leicht Gegenwart von verseifbarem Fett vortäuschen ³⁾.

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. Nach Holde sind auch fette Öle und Fettsäuren, Kienteeröle usw. in Anilin leicht löslich, alle Mineralöle aber unlöslich. In Mischungen mit fetten Ölen usw. wird indessen auch Mineralöl leichter in Anilin löslich.

¹⁾ Petrol. 9, 1373 (1913/14). — Z. angew. Chem. 27, I, 407 (1914).

²⁾ Chem. Umsch. 9, 134 (1902).

³⁾ Marcusson u. Schwarz, loc. cit.

Drittes Kapitel.

Naturasphalt.

I. Vorkommen, Bildung, äußere Erscheinung und Zusammensetzung.

Nach Ansicht Englers¹⁾ sind die Asphalte aus Erdölkohlenwasserstoffen durch Polymerisation 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.

Die Ansicht Charitschkoffs, nach welcher die Asphalte, z. B. in Syrien oder Trinidad, als Muttersubstanz des Erdöls anzusehen sind, ist nach Marcusson³⁾ unhaltbar, da die aus den Asphalten abscheidbaren verseifbaren Anteile die Eigenschaften der beim Oxydieren von Erdölestillaten entstehenden Polynaphthensäuren zeigen. Gegen erstere Ansicht spricht auch das fast völlige Fehlen des Paraffins in Naturasphalten, während Erdöle z. T. beträchtlichen Paraffingehalt aufweisen. Asphalte dürften daher erst sekundär aus paraffinarmen Erdölen durch Verdunsten der leichten Anteile und Umwandlung der zurückbleibenden 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 be-

¹⁾ Chem.-Ztg. **36**, 1188 (1912).

²⁾ Chem.-Ztg. **36**, 1305 (1912).

³⁾ Mitteilungen **32**, 422 (1914).

sonders nach Erdbeben in größerer Menge gewonnen wird. In neuerer Zeit haben die Asphaltlager auf der Insel Trinidad und Bermudez infolge günstigerer Bedingungen für Gewinnung und Versendung eine weit größere Wichtigkeit gewonnen als der vorher erwähnte Fundort. Während der syrische Asphalt nur wenige Prozent Aschenrückstand hinterläßt, der Gilsonit sogar nur $\frac{1}{2}$ % Asche besitzt, enthält der Trinidadasphalt 33—54 % mineralische Bestandteile.

Für Straßenbau (Walzasphaltstraßen) wurde vor dem Krieg der aus den Asphaltseen von Trinidad und Bermudez gewonnene Asphalt viel benutzt (s. a. S. 401). Nach Richardson¹⁾ enthält der rohe Trinidadasphalt 28—30 % Wasser, im trockenen Zustande 56 % Bitumen, 38 % mineralische Bestandteile, der Rest ist Hydratwasser des Tons und etwas unlösliche organische Substanz. Das reine Bitumen erweicht bei 76° und schmilzt bei 83°, hat bei 25° ein spezifisches Gewicht 1,032, enthält 82,33 % C, 10,69 % H, 6,16 % S und 0,81 % N. Der sehr ähnlich zusammengesetzte Bermudez-Asphalt enthält 11—46 % Wasser, im trockenen Zustande 95 % Bitumen von 82,88 % C, 10,79 % H, 5,87 % S und 0,75 % N.

Auch in Venezuela, Mexiko (im Bezirk Sota della Marina), in Kalifornien, Utah und Colorado sind mächtige Asphaltlager entdeckt worden.

Das äußere Aussehen der Asphalte ist sehr verschieden, man findet sowohl harte, spröde, schwarze Massen als auch solche von ganz weicher, selbst dickflüssiger Beschaffenheit („Bergteer“ oder „Goudron minéral“). Diese Produkte enthalten noch große Mengen unveränderter Erdölkohlenwasserstoffe. An gewissen Fundstellen hat dieser Bergteer poröse Gesteine, vor allem Kalkstein durchdrungen. Derartiger bituminöser Kalkstein findet sich in Frankreich (Val Travers, Seyssel im Rohnetal), 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 Gestein zeigt folgende Zusammensetzung²⁾:

¹⁾ Petrol. 7, 1347 (1911/12).

²⁾ Die Zahlen sind einer von der Asphaltgesellschaft San Valentino, Reh & Co., anlässlich ihrer Beteiligung an der Deutschen Städte-Ausstellung 1903 herausgegebenen Schrift über Asphalt-Gewinnung und Asphalt-Produkte entnommen.

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%.

II. Chemischer Aufbau der Naturasphalte.

Als Bestandteile der Naturasphalte unterscheidet Cl. Richardson nach Maßgabe ihrer Flüchtigkeit bzw. Löslichkeit folgende Klassen: Petrolene, Malthene, Asphaltene, Carbene. Petrolene sind 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. Die Carbene sind in kaltem Tetrachlorkohlenstoff unlöslich, lösen sich dagegen in Schwefelkohlenstoff. Die Überführung der einzelnen Asphaltarten, Malthene, Asphaltene, Carbene, ineinander mit Hilfe von Sauerstoff und Schwefel hat Graefe ¹⁾ gezeigt.

Diese Einteilung der Asphaltbestandteile berücksichtigt nicht die neuerdings gefundenen verseifbaren Anteile; demgemäß unterscheidet Marcusson ²⁾ in dem Asphaltbitumen folgende Körperklassen: unverändertes Öl, Erdölharze, Asphaltene, Asphaltogensäuren und deren Anhydride.

Zur Isolierung der sauren Bestandteile fällt man die Benzollösung des Asphalts mit Alkohol, titriert die Lösung mit n_{10} -Lauge und entfernt die gelösten unverseiften Stoffe durch Ausschütteln der Seifenlösung nach Spitz und Hönig (S. 286); aus der Seifenlösung werden die Asphaltogensäuren in bekannter Weise abgeschieden. Die nach Spitz und Hönig erhaltenen unverseiften Stoffe sowie die beim Ausfällen der Benzollösung mit Alkohol erhaltenen pechartigen Stoffe werden in Benzollösung mit n_{11} -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. Die auf diese Weise ermittelte Zusammensetzung von Trinidad- und Bermudezasphalt nach Marcusson zeigt folgende Tabelle:

¹⁾ Z. angew. Chem. **26**, 527 (1913).

²⁾ Z. angew. Chem. **29**, 346, 349 (1916).

Tabelle 68.
Zusammensetzung von Naturasphalten.

Bitumen aus	Freie Asphal- togensäuren %	Innere An- hydride der Asphaltogen- säuren %	As- phal- tene %	Erd- öl- harze %	Unverän- derte 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 zeigen ganz das Verhalten dickflüssiger Mineralöle; sie sind hauptsächlich gesättigter Natur (Jodzahl 16—18), die ungesättigten Kohlenwasserstoffe geben z. T. die Formolitreaktion (S. 153); sie enthalten geringe Mengen Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffverbindungen und zeigen Paraffingehalt unter 1 % (vgl. S. 386).

Die Erdölharze gleichen den von Holde und Eickmann (S. 271) aus Mineralölen erhaltenen Produkten, sind fest, rotbraun bis braunschwarz, unter 100° schmelzend, in Azeton 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 (vgl. Holde und Meyerheim, S. 149); die Asphaltene sind dunkelbraune bis schwarz gefärbte Pulver, blähen sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen auf, sind fast unlöslich in Alkohol und Benzin und haben hohen Gehalt an Schwefel. 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. Jod- und Bromabsorptionsvermögen der Erdölharze und Asphaltene sind nicht auf ungesättigten Charakter zurückzuführen, vielmehr findet teilweise Halogensubstitution statt, teilweise wird Halogen durch die schwefel- oder sauerstoffhaltigen Bestandteile unter Bildung von Sulfonium- und Oxoniumver-

bindungen gebunden. Erdölharze und Asphaltene sind gesättigte Verbindungen.

Die Asphaltogensäuren, ähnlich dem bei der Verharzung von Mineralölen entstehenden „Teer“ (S. 275), 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 Dioxy-monokarbonsäuren gehaltenen Produkte neigen sehr zur Bildung innerer Anhydride; im Gegensatz zu Naphthensäuren aus Erdöl haben sie höheres Molekulargewicht, bilden in Benzin unlösliche Kupfersalze; sie geben auch wie die Polynaphthensäuren die Vanillin-Salzsäurereaktion von Rosenthaler.

Die beim Ausschmelzen von Tatarosasphalt (s. S. 400) aus den alkalischen Wässern abscheidbaren „Harzsäuren“ sind durch Essigsäure und Bleiazetat fällbar, in reinem Wasser sowie in kochendem Alkohol teilweise löslich, verseifen sich mit alkoholischer Kalilauge schwer und schmelzen bei $47,5^{\circ}$.

III. Asphaltite¹⁾.

Eine besondere Klasse von Naturasphalten bilden die Asphaltite oder Glanzpeche, die sich im Gegensatz zu den 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 Asphalten haben Asphaltite keine freien Säuren, Säurezahl beträgt 0,1—0,5, nur 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, beträgt meist nur einige %.

¹⁾ 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° nicht fließende ölige Anteile mit über 2 % Paraffin aufweisen; Asphalte haben mindestens 17 % Öl.

IV. Gewinnung und Verarbeitung von Asphalt.

Die Gewinnung des Asphalts erfolgt auf dem 50—60 ha großen und 50 m tiefen „Pechsee“ der Insel Trinidad und auf den 50 bzw. 300 ha großen Bermudez-Seen durch Ausstechen, andere Lager von Asphalt und bituminösen Kalksteinen werden bergmännisch ausgebeutet. 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 durch Destillation auf einen höheren Bitumengehalt gebracht. Ein durch Schmelzen gereinigter Asphalt ist der „Asphalt Trinidad épuré“. Bei diesem Verfahren wird durch Überhitzung ein Teil des Bitumens zerstört, infolgedessen haben die geringeren Sorten bis zu 11 % freien Kohlenstoff¹⁾.

Bei Tatarosphalt (Ungarn) muß nach H. J. Jachzel schwach alkalisches Wasser zum Ausschmelzen des Asphaltes aus dem Sand benutzt werden, um die durch Sauerstoffaufnahme gebildeten Harzsäuren zu lösen und dadurch den Asphalt von dem Sand trennen zu können. An der Luft gelagert, erfordert schließlich auch Dernaer Asphaltsand etwas alkalisches Wasser zum Ausschmelzen. Die Sauerstoffaufnahme bewirkt Gewichts- und Härtezunahme des Asphalts.

Die Destillate von Dernaer Asphalt zeigen die von Holde²⁾ festgestellten, im Folgenden kurz resümierten Eigenschaften:

Aus dem 87,0—87,5 % betragenden C-gehalt, 12,2—12,3 % H, dem geringen Gehalt an Sauerstoff (0—0,5 %), Stickstoff (Spuren oder 0) und Schwefel (0,20—0,29), dem hohen spez. Gewicht (0,926/37), der starken Alkohollöslichkeit (20—30 %) und dem viskosen Charakter ($E_{20} = 18—30,6$; $E_{50} = 3,4—4,5$), der Jodzahl 20—30 und dem geringen Paraffingehalt folgt, daß ein Gemisch von nahezu reinen Kohlenwasserstoffen in diesen Ölen vorlag.

¹⁾ Lindenberg, Asphalt-Industrie, S. 11.

²⁾ 4. Aufl. S. 306.

Neuerdings kommen auch bei der Destillation von italienischem und amerikanischem natürlichen Bitumen als Rückstand erhaltene Produkte unter der Bezeichnung „Naturasphalt“ in den Handel: San-Valentino-Bitumen, Mexiko-Asphalt, Venezuela- (Orinoco-) Asphalt, gewisse Sorten von Cuba-Asphalt.

Die Zwischenstellung, die „eingedickte Naturasphalte“ zwischen Naturasphalten und Erdölrückständen einnehmen, geht nach neueren Versuchen von Marcussou aus folgender Zusammenstellung (Tab. 69) hervor.

Tabelle 69.
Eigenschaften eingedickter Naturasphalte.

Material	Aschengehalt %	Schwefel %	Ölige Anteile, erhalten n. Marcussou-Eickmann %	Paraffingehalt der öligen Anteile %	Säurezahlen der Krackdestillate	
					1. Destillat	2. Destillat
Mexiko-Asphalt . . .	asche-frei	5,8	35	2,8	1,6	0,9
Dernaer Gudron (Rohsand ausgeschmolzen)	5,4	0,7	52	—	3,4	2,6
Dernaer Asphalt (Rohsand ausgeschmolzen und eingedickt)	6	0,9	25	1,6	0,7	0,7

Naturasphalt wird in der Kautschukindustrie, als Isoliermittel und in der Bautechnik verwendet.

Die Verarbeitung von Trinidad-Asphalt und sizilianischem Asphalt geschah vor dem Kriege bei der A.-G. Johannes Jeserich, Charlottenburg, zu Straßenstampfasphalt, Gußasphalt, Gußasphaltbroten, sog. Mastixplatten für Erdbodenbelag, Asphaltplatten, Isolierpappen in folgender Weise ¹⁾.

Das Asphaltrohmaterial für den Gußasphalt gab der rohe Trinidadasphalt, der in unregelmäßigen Stücken von Trinidad zu Wasser nach der Fabrik geliefert wurde. Das Läutern des Asphalts erfolgte durch Erhitzen in horizontal liegenden mit großer Füllöffnung an der oberen Hälfte versehenen zylindrischen eisernen Blasen unter ständigem Rühren mittels mechanischen Antriebs, bis das in dem Asphalt enthaltene Wasser gleichzeitig mit anderen flüchtigen Gasen und Dämpfen, die durch Röhren

¹⁾ Mit Erlaubnis der Firma hier beschrieben.

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 grobes 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. Trinidadgudron, der als Zusatz zum sizilianischen Asphaltsteinpulver unter Beigabe von Kies diesem die Eigenschaft des Gußasphalts gibt.

Zu geringeren Sorten Gußasphalt wurde sog. Asphaltaufbruch, d. h. aufgebrochener Straßenasphalt mitbenutzt.

Der Gußasphalt zum Ausgießen der Fugen von Steinpflaster u. dgl. kann geringwertige 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^o/_o 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 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⁾.

Die sog. Gußasphaltbrote oder Mastixbrote stellen nur eine bequem zu versendende, zum Verkauf bestimmte Form des Gußasphaltes dar.

In Amerika werden die Asphaltstraßenbelege nicht, wie in Deutschland, aus Stampfasphalt hergestellt, sondern mangels Vorkommen von natürlichem Asphaltgestein mit künstlichem Sandasphalt, bestehend aus Sand und Steinmehl, z. B. Diabas mit Trinidad- oder Bermudasasphalt und Flußmitteln (Erdölrückstände, Mineralöle usw.).

Asphalt-Block-Pflastersteine bestehen nach Graefe aus gebrochenem Steinmaterial (am besten geeignet ist Basalt) bis 10 mm Größe und feinem Staub oder Füllmaterial (Kalksteinmehl oder Portlandzement)

¹⁾ Die Asphaltbaumaterialien usw., Normalverordnungsblatt für das K. und K. Heer, Wien 1910, K. K. Hof- und Staatsdruckerei.

mit 6–8% Asphaltbitumen. Das Steinmaterial wird gebrochen, in mit Rührwellen versehenen Mischgefäßen mit dem auf 180° erhitzten Gemisch von Asphalt und Öl vermengt und dann in Blockpressen durch Druck von 120 t zu Blöcken gepreßt, die in einem Wasserbassin gekühlt werden.

V. Unterscheidung von Naturasphalt und Erdölpech.

Nach Malencovič¹⁾ sollen Naturasphalte im Gegensatz zu geschwefelten Erdölpechen mit Quecksilberbromid in ätherischer Lösung einen Niederschlag geben. Diese Probe hat sich zwar nicht für den Nachweis von Naturasphalt neben Erdölpech, wohl aber zum Nachweis von Naturasphalt oder Erdölpech in Fettpech als brauchbar erwiesen (siehe S. 380).

In der Elementarzusammensetzung unterscheiden sich Naturasphalte und Erdölpeche in einzelnen Fällen nur wenig; erhebliche Unterschiede ergibt nach Holde und Eickmann die Untersuchung der mit verschiedenen Lösungsmitteln aus den Pechen erhaltenen Auszüge.

Verschiedene Pechе wurden mit Sand und Tierkohle zu einer pulverisierbaren Masse zusammengeschmolzen und im Graefeschen Extraktionsapparat (s. Fig. 64, S. 148) nacheinander erschöpfend mit Petroläther, Petroleumbenzin (spez. Gew. 0,70), Benzol und Chloroform ausgezogen (s. Tabelle 70). Die Zähigkeit der Auszüge steigt von öligem, später weichharzig-fadenziehender Beschaffenheit bis zu kolophoniumartig spröder Härte, die Farbe wird immer dunkler, der eigenartige Geruch verschwindet. Bei den aus Erdölpech erhaltenen Auszügen nimmt allmählich in der oben genannten 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.

Die sonstige analytische Unterscheidung von Natur- und Erdölpech ist S. 385 ff. beschrieben.

VI. Quantitative Bestimmung von Naturasphalt neben Steinkohlenteerpech.

Gemische von Steinkohlenteerpech und Naturasphalt finden vielfach Verwendung als Asphaltklebemassen, zur Abdichtung von Mauerwerk gegen Feuchtigkeit usw. Da gute Asphaltklebemassen

¹⁾ Baumaterialien 1906, S. 29.

Tabelle
Elementaranalysen von

Material	Nr.	Her- kunft	Gehalt an Asche % Schmelzpunkt des Ge- samtbittumens (extra- niziert mit Chloroform) °C		In Petroläther lösliches Bitumen														
					In Lösung gebliebenes Bitumen (weichharzig, fadenziehend)							Beim Stehen in der Kälte wieder ausgefallen (spröde)							
					Menge %/o	C	H	S	N	O	%/o Asche	Menge %/o	C	H	S	N	O	%/o Asche	
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	—	—	—	dgl.	—	—	
	3	Trinidad	37	82	50,0	82,8	10,2	3,6	0	3,4	0	—	—	—	—	—	—	—	
Erdölpeche	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	dgl.	3,2	0	
	3	desgl.	3,2	43,3	78,9	86,2	10,6	0,5	dgl.	2,7	0,5	3,0	86,6	7,4	1,3	dgl.	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

etwa 25 % Naturasphalt (Trinidadasphalt) enthalten sollen, ist eine annähernde quantitative Ermittlung von Wert. Nach Marcusson ¹⁾ führt man das Steinkohlenteerpech durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure in wasserlösliche Produkte über; die Menge der aus Naturasphalt entstehenden wasserunlöslichen Einwirkungsprodukte der Schwefelsäure läßt einen Schluß auf die Menge des vorhandenen Naturasphaltbitumens zu.

10 g der Probe werden mit 30 cm³ Chloroform bis zur feinen Verteilung erwärmt, dann mit 75 cm³ Äthersalzsäure (siehe S. 388, wie bei der Bitumenbestimmung nach Prettner) in 3—4 Portionen unter ständigem Rühren

¹⁾ Z. angew. Chem. **26**, 91 (1913).

70.

Asphaltbestandteilen.

In Petroläther nicht lösliches, in Benzin lösliches Bitumen (bei 1 etwas weich, die übrigen spröde)							In Benzin nicht lösliches, in Benzol lösliches Bitumen (spröde)							In Benzol nicht lösliches, in Chloroform lösliches Bitumen (spröde)						
Menge o/o	C	H	S	N	O	Asche o/o	Menge o/o	C	H	S	N	O	Asche o/o	Menge o/o	C	H	S	N	O	Asche o/o
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	6,3	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

versetzt¹⁾. Nach etwa 10 min 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 (Fig. 64, S. 148) 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

¹⁾ 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.

Reagenzglas mit 6 cm³ konz. Schwefelsäure im siedenden Wasserbade unter häufigem Umrühren $\frac{3}{4}$ h lang erhitzt. Nach Beendigung der Sulfurierung läßt man erkalten und spült das Reaktionsprodukt mit 200 cm³ Wasser in einen Erlenmeyerkolben. In etwa 1 h setzt sich am Boden des Glases ein schwarzer, pulveriger, z. T. bröckeliger Niederschlag ab.

Die Abtrennung des Niederschlages macht bisweilen außerordentlich große Schwierigkeiten, da sich das Filter leicht verstopft. Die Flüssigkeit wird ohne Aufrühren des Niederschlages allmählich, so daß stets nur eine dünne Schicht das Filter bedeckt, auf eine Nutsche von 7 cm Durchmesser mit gewogenem, gehärteten 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. Das Auswaschen wird so lange fortgesetzt, bis das Waschwasser nicht mehr gegen Methylorange 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.

Marcusson²⁾ fand zwar bei Mischungen von Steinkohlenpech mit 15–60 % Trinidadrohasphalt bzw. Trinidad épuré bei dieser Arbeitsweise nur Fehler von $\pm 1,5$ % in den Befunden, indessen ist diese Sicherheit wegen der erwähnten Filtrierschwierigkeiten oft nicht zu erreichen und das Verfahren noch verbesserungsbedürftig. Außerdem ist bei dem Verfahren immer nur der Gehalt einer Mischung an chloroformlöslichen Naturasphaltbitumen festzustellen; die wirkliche Menge Naturasphalt hängt von der Menge der in ihm enthaltenen mineralischen Stoffe (s. S. 396) ab. Auch eine direkte Bestimmung der Aschenmenge kann nicht einwandfrei zum Ziele führen, da z. B. der Klebmasse absichtlich Mineralstoffe zugesetzt sein können.

VII. Normen für Asphaltmaterialien.

Die Bauindustrie, welche den größten Teil der Asphaltmaterialien verbraucht und den Sicherheitsbedürfnissen entsprechend besonders hohe Anforderungen an die Güte und Widerstandsfähigkeit der Stoffe stellt, hat unter der früheren Begriffsverwirrung in der Terminologie der Asphaltstoffe sehr zu leiden. Nicht nur der wirkliche Naturasphalt, sondern auch die Kunstprodukte, wie Erdölrückstände, Steinkohlenteerpeche u. dgl. (s. S. 367 f) wurden oft ohne Einschränkung als Asphalte bezeichnet. Durch Vereinbarungen zwischen der Vereinigung der technischen Oberbeamten deutscher Städte, des Vereins zur Wahrung der Inter-

¹⁾ Wo eine Zentrifuge zur Verfügung steht, läßt sich diese mit Vorteil für die Trennung des Niederschlages vom Waschwasser verwenden.

²⁾ a. a. O.

essen der Asphaltindustrie, der Deutschen Teerproduktenvereinigung und des Kgl. Materialprüfungsamtes wurden die folgenden Asphaltnormen (für Friedenszeiten) 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 Gudron gewonnen wird. Als künstlicher Stampfasphalt wird ein Gemisch von Sand und Bitumen bezeichnet.

Der natürliche Stampfasphalt soll 8–13 % Bitumen (nach Prettner zu bestimmen), im übrigen Mineralstoffe (wesentlich kohlen-sauren Kalk) enthalten. Zugelassen sind bis zu 8% kohlen-saure Magnesia, 5 % Ton, 2 % Quarz, 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 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 (Krämer-Sarnow) soll über 28°, der Erstarrungspunkt ²⁾ 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 Raum weniger als 14 Gew.-% entsprechend 25 Volum.-% sein, die Wasserdurchlässigkeit darf bei 0,3 Atm. Wasserdruck in 1h 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 ³⁾.

Der künstliche Stampfasphalt soll 9–12% Bitumen, im übrigen Mineralstoffe (gewöhnlich ein Gemisch von Steinstaub und Sand) enthalten.

¹⁾ Marcusson, Mitteilungen 34, 40 (1916); Petrol. 12, 921 (1916/17).

²⁾ 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.

³⁾ 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.

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% betragen¹⁾. Unter dem Einflusse des Sandstrahlgebläses dürfen nicht mehr als 2 g pro cm² abgeschliffen werden. Der Angriff soll gleichmäßig sein.

II. Gudron.

Es wird unterschieden zwischen Trinidad-Gudron I, Trinidad-Gudron II und Teergudron.

Trinidad-Gudron I und II müssen Trinidad-Asphalt enthalten, dem im Falle von Marke I behufs Erzielung größerer Geschmeidigkeit Roherdöl, natürlicher Bergteer oder Paraffinöl, bei Marke II paraffinärmer Petroleumrückstand zugesetzt ist. Teergudron besteht aus Rückständen der Braunkohlen- oder Steinkohlenteerdestillation mit oder ohne Zusatz von Pechen aller Art.

Der Bitumengehalt soll bei Trinidad-Gudron I mindestens 60 %, bei Marke II mindestens 80 % betragen. Teergudron enthält in der Regel keine nennenswerten Mengen von Mineralstoffen. Sein Gehalt an kohligem, von Steinkohlenteer herrührenden (in Toluol unlöslichen) Stoffen soll nicht über 21 % hinausgehen.

Der Schmelzpunkt des Bitumens von Trinidad-Gudron I muß über 38°, von Trinidad-Gudron II über 28° liegen.

III. Mastix.

Asphaltmastix soll mindestens 15 % Bitumen, im übrigen Mineralstoffe enthalten. Letztere sollen hauptsächlich aus kohlenurem 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-Gudron I oder II zu bestehen. Der Schmelzpunkt des Bitumens soll über 38° liegen.

Teermastix besteht aus gemahlenem Kalkstein und Teergudron. Der Gehalt an Mineralstoffen darf 80 % nicht überschreiten. Hinsichtlich

¹⁾ 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.

des Feinheitsgrades der Mineralbestandteile gilt das gleiche wie für Asphaltmastix. Der verwendete Teer soll nicht mehr als 21 % kohlige Stoffe enthalten.

IV. Gußasphaltmasse für Straßenbau.

Unter Gußasphaltmasse wird das zum Auftragen fertige Gemisch von Asphaltmastix mit Trinidad-Gudron, 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 1h = 0 sein, die Abnahme der Druckfestigkeit infolge von Frostwirkung soll höchstens 10% ausmachen.

V. 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 unvermishtes Steinkohlenteerpech zur Herstellung des Kittes verwendet war.

VI. Tonrohrausgußmasse.

Die Tonrohrausgußmasse soll nicht weniger als 30 und nicht mehr als 60 % getrocknete Mineralstoffe (ungebrannten Ton, Mergel, Infusorienerde, Chamottmehl 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 10h = 0 sein. Bei 8 Tage langem Lagern der Masse in 5proz. Salzsäure darf kein oder nur geringer Gewichtsverlust eintreten.

Durch eine 1 cm starke Schicht der Ausgußmasse dürfen Wurzeln von Seradella oder Luzerne nicht hindurchwachsen.

VII. Mauernstriche

(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 5proz. Salzsäure, 5proz. Schwefelsäure und 5proz. Kalilauge bei 8tägiger Lagerung nicht angegriffen werden; die Wasserdurchlässigkeit des Zylinders soll bei 4 Atm. Wasserdruck in 10 h = 0 sein.

VIII. Dachpappen, Isolierpappen und Isolierfilze.

Das Material soll bei 3 cm Wasserdruck 72h undurchlässig bleiben, bei 3 m Wasserdruck darf in 1h nur ein allmähliches Durchsickern auftreten, die Pappe darf nicht zerreißen.

100 cm² Dachpappe dürfen nach 24h in Wasser nicht mehr als 1,5 g bei unbestreuter und nicht mehr als 4,5 g Wasser bei bestreuter Pappe aufnehmen.

Nach 14stünd. Erhitzen auf 70° darf die Dachpappe nicht brüchig werden, nach 5stünd. Erwärmen auf 50° dürfen 100 cm³ nicht mehr als 0,4 g Verdunstungsverlust ergeben.

IX. Teer für Oberflächen- und Innenteerung.

Der Teer soll reiner Steinkohlenteer ohne Zusatz von Wassergasteer sein. Der Gehalt an kohligen toluolunlöslichen Stoffen soll für Oberflächen-teerung 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, Entstehung.

Rohes Erdwachs wird hauptsächlich in Boryslaw, Starunia und Dzwiniacz in Galizien durch Bergbau gewonnen. Auch in Amerika wurde neuerdings Ozokerit gefunden, z. B. in Texas ein Produkt vom Schm. 75° , spez. Gewicht 0,9127, Brechungsindex 1,4420 ¹⁾; 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, aber auch gelegentlich stärkerem erdölartigen Geruch vor; es schmilzt verschieden hoch, in geringeren Sorten unter 60° , bei den normalen Sorten zwischen 68 und 75° , als Marmorwachs gegen 84° . In neuerer Zeit wird Erdwachs auch unmittelbar aus Erdölen durch Abkühlen der Benzinlösung gewonnen.

Während man früher, besonders nach Versuchen von Thorpe und Jung, der Ansicht war, daß das Erdwachs eine Vorstufe des Erdöls gewesen sei ²⁾, nimmt man jetzt nach der Engler-Höferschen Theorie (S. 125) an, daß feste und flüssige Kohlenwasserstoffe nebeneinander aus demselben Urmaterial (Fett- und Wachsresten) entstanden sind, und zwar sollen sich aus der flüssigen Ölsäure flüssige Kohlenwasserstoffe, aus den festen Fettsäuren die Paraffine gebildet haben. Unter Gebirgs- oder Gasdruck stieg das, amorphes und kristallinisches Paraffin enthaltende Erdöl aus der Tiefe empor und wurde durch die tiefgehenden, mit klüf-

¹⁾ Chem. Umsch. **24**, 39 (1917).

²⁾ Marcussen und Schlüter, Chem.-Ztg. **38**, 73 (1914).

tigem und teilweise pulverigem Material ausgefüllten Gebirgsgänge hindurchgepreßt¹⁾, wobei sich das Paraffin von dem rascher emporsteigenden Erdöl trennte. Eine Trennung des im rohen Erdöl enthaltenen kristallinen und amorphen Paraffins kann dadurch zustande kommen, daß ersteres eine größere Löslichkeit zeigt und deshalb vom Erdöl leichter fortgeführt wird 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 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 Erdwachses 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 von Kast und Seidner²⁾, Holde³⁾, von Marcusson und Schlüter⁴⁾ im Röhrenwachs gefunden und auch schon vor dem Kriege technisch gewonnen wurden.

¹⁾ Muck, Erdwachsbergbau in Boryslaw. Berlin 1903.

²⁾ Dinglers Polyt. Journ. 284, 153 (1892); s. a. Zaloziecki, ebenda, S. 143, 252, 396.

³⁾ Mitteilungen 21, 58 (1903). Holde und Meyerheim fanden später in den mit Alkoholäther aus Zylinderölen gefällten Asphaltharzen Zeresin von $n_{90} = + 17,3$.

⁴⁾ Chem.-Ztg. 38, 73 (1914). Die genannten Autoren schieden aus Röhrenwachs, das sich in Galizien in Erdölbohrlöchern in den Röhren absetzt, erdwachsartiges Paraffin von $n_{90} = + 12,6$ ab.

II. Chemischer Charakter.

Entgegen der früher allgemeinen Annahme, daß das kristallinische Paraffin aus den niederen Gliedern, das amorphe Zeresin dagegen aus den höher molekularen Gliedern derselben Reihe von Grenzkohlenwasserstoffen bestehe, hat Marcusson ¹⁾ die Annahme Zalozieckis ²⁾ bestätigt, daß im Zeresin im Gegensatz zum kristallisierbaren Paraffin, welches aus normalen Paraffinkohlenwasserstoffen mit unverzweigter Kette besteht, amorphe Isoparaffinkohlenwasserstoffe d. h. solche mit verzweigter Kette vorherrschen. Dementsprechend zeigte ein von dem genannten Verf. geprüftes Zeresin höheres spez. Gewicht, Lichtbrechungsvermögen und Molekulargewicht sowie im geschmolzenen Zustand größere Zähflüssigkeit als ein annähernd gleich hoch schmelzendes technisches Paraffin.

Zeresin 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. Alles dies spricht für verzweigte Kohlenstoffketten im Zeresin.

Gegen das Vorliegen von Naphthenkohlenwasserstoffen mit langer Seitenkette im Zeresin, welche beim Oxydieren mit Kaliumpermanganat in Pyridinlösung Säuren geben, spricht die Tatsache daß bei dieser Behandlung des Zeresins letzteres mit fast unverändertem Brechungskoeffizient zurückgewonnen wurde. Auch starke Salpetersäure erzeugt bei der Einwirkung auf Zeresin keine auf Naphthene deutende Nitrokörper, sondern ähnliche Produkte, wie sie bei entsprechender Behandlung von Paraffin entstehen.

Bei der Destillation von Zeresin 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 Zeresin hinweist.

Niedriger schmelzende Ozokerite enthalten auch kristallinische Paraffinanteile in geringeren Mengen. In allen Rohozo-

¹⁾ Chem.-Ztg. **39**, 613 (1915); Mitteilungen **33**, 415 (1915).

²⁾ Z. angew. Chem. **1**, 126 (1888).

keriten finden sich oxydierte, dunkel gefärbte Stoffe als Nebenbestandteile.

III. Verarbeitung auf Zeresin.

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 Zeresin übergeführt, wobei etwa 20 % Wachs verloren gehen. Die saure Masse wird mit Blutlaugensalzrückständen weiter gereinigt, wodurch naturgelbes Wachs (Zeresin) erhalten wird. Durch wiederholte Reinigung, wobei die Rückstände in erwärmten Filterpressen von dem gereinigten Erdwachs getrennt und die in der Kohle verbleibenden Zeresinmengen durch Extraktion mit Benzin gewonnenen werden, erhält man weiße Fabrikate, deren Wert nach der Farbe und Höhe des Schmelzpunktes beurteilt wird.

IV. Technologische Untersuchung.

a) Die Prüfung von Rohozokerit auf Ausbeute an Zeresin

beim Raffinieren geschieht nach Lach und v. Boyen¹⁾ durch Erhitzen von 5 g Rohwachs mit 18 % (0,45 cm³) konz. Schwefelsäure auf 180–200° bis zum Verschwinden der schwefligsauren Dämpfe. 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 Graefepapparat (S. 148) 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 langedauert. Die Ausbeute hängt vom Gehalt an zerstörbaren Ölen, bzw. gegen konz. Schwefelsäure widerstandsfähigen Zeresinen ab.

b) Prüfung von Ozokerit und Zeresin auf fremde Zusätze und Verunreinigungen.

Ozokerit und Zeresin wurden ihres hohen Preises wegen vor dem Krieg viel verfälscht, und zwar hauptsächlich mit dem damals wesentlich billigeren Paraffin. Diese Fälschung ist jetzt nach dem weiter unten beschriebenen Verfahren auch bei Zusätzen

¹⁾ Z. angew. Chem. 11, 383 (1898).

bis zu 10 % herab nachweisbar. In der Technik und im Handel mit Zeresin hatte sich, da Ozokerit selbst viel mit Paraffin gemischt raffiniert wurde, die Gewohnheit ausgebildet, die so erhaltenen paraffinhaltigen Zeresine schlechthin als „Zeresine“ zu bezeichnen und in den Begriff des reinen Zeresins die Zulässigkeit eines künstlichen Paraffinzusatzes bei der Refination hineinzubeziehen, während paraffinfreie Zeresine „als reiner raffinierter Ozokerit“ bezeichnet werden. Für die wissenschaftliche Literatur muß aber die frühere Bezeichnung „Zeresin“ für reine raffinierte Ozokerite beibehalten werden, da die eingeführte Terminologie nicht schwankenden Bedürfnissen des Handels angepaßt werden kann.

1. Nachweis von Paraffin. Der Nachweis erfolgt nur im raffinierten Produkt, da die dunklen harzigen und öligen Bestandteile des Rohozokerits die Prüfungen, die meist optischer Natur sind, stören würden.

Der geübte Fabrikant beurteilt die Reinheit des Zeresins nach seiner wachsartigen amorphen Struktur und seinem Klang, indessen sind hierbei naturgemäß nur stärkere Paraffinzusätze erkennbar. Löst man 1 g des mit Schwefelsäure gereinigten Produktes in 50 cm³ Chloroform unter schwachem Erwärmen und fügt 18 cm³ abs. Alkohol zu der auf 20° abgekühlten Lösung, so scheidet sich das Zeresin amorph aus und kann als solches durch Abnutschen erkannt werden. Zum Filtrat fügt man bei 20° 40 cm³ abs. Alkohol, hält die Temperatur auf dieser Höhe und saugt den Niederschlag ab, wobei Paraffin kristallinisch erscheint. Allein ausschlaggebend ist dieses Kriterium bei negativem Befund aber für die Abwesenheit von Paraffin nicht.

a) Das spez. Gewicht von Paraffin (ep 44—58°) liegt bei 15° zwischen 0,867 und 0,915, dasjenige von Zeresin (ep 56—84°) zwischen 0,912 und 0,943. Die Unterschiede lassen also nur in gewissen Fällen gröbere Zusätze von Paraffin erkennen.

β) Refraktometrische Prüfung. Ulzer und Sommer haben zuerst, an einen früheren Vorschlag von Berlinerblau¹⁾ anknüpfend, die niedrigeren Refraktometerzahlen von Paraffinen bei + 90° (bestimmt auf dem Zeißschen Butterrefraktometer) zum Nachweis von Paraffin benutzt²⁾; da indessen die Unterschiede in den Zahlen zwischen reinen Zeresinen und Paraffinen nicht scharf genug waren, versuchten U. u. S., Paraffinzusätze refraktometrisch in den alkoholischen Auszügen der Mischungen von Zeresin und Paraffin nachzuweisen, in denen sich das leichter

¹⁾ Vortrag gehalten auf dem V. Internat. Kongr. f. angew. Chem. Berlin 2, 619 (1903).

²⁾ Chem.-Ztg. 30, 142 (1906).

lösliche Paraffin anreicherte. Marcusson und Schlüter¹⁾ schlugen später, da dieses Verfahren nicht genügende Aussichten bot, fraktionierte Fällungen der auf Paraffin zu prüfenden Proben mittels eines Gemisches von Alkohol-Äther-Schwefelkohlenstoff vor; in den Fällungen konnten sie gröbere Zusätze, neuerdings²⁾ auch geringere Zusätze, deren Höhe indessen nicht angegeben ist, refraktometrisch nachweisen.

Nach einem von Holde vorgeschlagenen, in Gemeinschaft mit F. Landsberger ausgearbeiteten Verfahren³⁾, bei dem die zu prüfenden Zeresine in genügend scharf reproduzierbarer Weise in Chloroformlösung durch Alkoholzusatz in fraktionierte, refraktometrisch zu prüfende Fällungen zerlegt werden, ließen sich 10 bis 15 % Paraffinzusatz zum Zeresin bzw. Ozokerit in der letzten Fällung und in dem nicht mehr fällbaren Rest scharf nachweisen. Der letztere enthielt bei reinen Zeresinen stets noch minimale Mengen Öl von hoher Brechungszahl, welche bei künstlichem Zusatz von Paraffin, auch wenn das ursprüngliche reine Zeresin kristallisierbare Paraffine von Natur enthielt, in charakteristischer Weise herabgedrückt wurde (s. auch Tab. 71).

Zur weiteren Stütze des Verfahrens wurden von Holde und Heinrich H. Franck⁴⁾ die verschiedenen technisch vorkommenden Arten von kristallisierbaren Hart- und Weichparaffinen von den Schmelzpunkten 41,5/42 bis zu 68/69⁰, wie letztere von der Firma David Fanto u. Co., Pardubitz durch Hochvakuumdestillation und Schwitzen gewonnen werden, refraktometrisch auch in ihren, durch Alkoholchloroform bei Zimmerwärme und Alkoholäther bei — 20⁰ erhaltenen Fraktionen geprüft. Hierbei zeigte sich, daß Weichparaffin vom Schm. 41,5/42 $n_{90} = -7,2^5$), normale Hartparaffine (Schm. 50/51—60/61,3) $n_{90} = -0,4$ bis $+1,5$ und höher schmelzende Paraffine (Schm. 60/62,5 bis 68/68,8) $n_{90} = +3,0$ bis $+6,5$ hatten. Mit steigendem Schmelzpunkt der Paraffinfraktionen (36,5/38⁰ bis 69⁰) steigen

1) Chem.-Ztg. **31**, 348 (1907).

2) Ebenda **39**, 613 (1915).

3) Holde, IV. Aufl. Unters. d. Kohlenwasserstofföle usw. 1913, S. 316.

4) Petrol. **9**, 671 (1914).

5) Man bestimmt n_{90} im Abbeschen Refraktometer 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. 89 in die entsprechenden Skalenteile des Butterrefraktometers um.

die Refraktometerzahlen von $-8,5$ bis $+8,5$; alle technischen Paraffine bis zum Schm. $60/61,5^{\circ}$ hatten minimale Mengen ($0,1$ bis $0,2\%$) nicht mehr fällbarer öliger Anteile von hoher Refraktometerzahl $n_{90} = 22-38$, die auch in den Hochvakuumparaffinen in sehr kleinen Mengen zugegen waren.

Diese kleinen Mengen öliger Bestandteile stören aber nicht den Nachweis von Paraffinzusätzen, soweit dies an normal schmelzenden Hartparaffinen festgestellt werden konnte.

Hold e und S m e l k u s fanden bei reinen, einmal mit Schwefelsäure und Blutlaugensalzrückständen raffinierten Zeresinen n_{90} zu $7,6-19,2$, bei wiederholt raffinierten Proben zu $10,1-16$, bei Tschelekenzeresin zu $19,2$. Die Grenzwerte sind also sehr wechselnd. Das Verfahren von Hold e zum Paraffinnachweis ist daher von den genannten Verf. für normal hoch schmelzendes (53°) und Weichparaffin wie folgt verschärft worden:

2 g raffiniertes Ausgangsmaterial werden im Erlenmeyerkolben in 60 cm^3 Chloroform unter vorsichtigem Anwärmen gelöst und mit 120 cm^3 96proz. Alkohol gefällt, danach $10-15$ min im Wasserbade von genau 20° 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 105° 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 cm^3 Chloroform gelöst und von neuem bei 20° mit 30 cm^3 96proz. 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 105° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (Rest r). Nach Ermittlung der Refraktometerzahl wird Rest r in 5 cm^3 Chloroform gelöst, bei 20° mit 30 cm^3 96proz. Alkohol gefällt, wobei man bei Einhaltung der oben gegebenen Versuchsvorschrift die Fällung 3 und den Rest r' erhält.

Die erzielten Ergebnisse sind in Tab. 71 zusammengestellt; zur Mischung wurde ein Paraffin von Schm. 53° benutzt.

Tabelle 71.

Refraktometerzahlen reiner Zeresine 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 Zeresine	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 ¹⁾	2,1/7	17,2/33,
Mischungen mit 10 % Paraffin	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 ²⁾	3,6/8,2	6,2/20,
Mischungen mit 15 % Paraffin	75,4	13,3	9,3	3,6	11,7	14,6	2,5	1,1	8,5	18
Mischungen mit 20 % Paraffin	75,5	12,4	9,7	2	11,5	11,5	2,1	-0,1	8,7	15,4

Aus den Brechungsexponenten allein lassen sich Paraffinzusätze bis zu 15 % herab in der 2. und noch deutlicher in der 3. Fällung erkennen, bei 10 % Paraffingehalt 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_{90} 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 Zeresinen mit 10 % Paraffin charakteristische Unterschiede. Dieser Quotient beträgt nämlich bei reinen Zeresinen (auch bei Tschelekenzeresin, das sich sonst von normalem Zeresin abweichend verhielt) 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 Zeresin und Paraffin verhält.

2. Ölgehalt: Das Zeresin wird bei Zimmerwärme in einem Gemisch von Chloroform und Alkohol (1: 1) in der Hauptmenge ausgefällt, abgesaugt, im Filtrat nach S. 150 bei - 20° der Rest der festen Kohlenwasserstoffe abgeschieden, das Filtrat dann eingedampft und der ölige Rückstand gewogen.

3. Kolophonium wird durch erschöpfendes Ausziehen mit 70proz. Alkohol abgetrennt. Aus den vereinigten, nach dem Erkalten klar filtrierten Auszügen wird der Alkohol abdestilliert, der Rückstand wird bei 100–115° bis eben zur Klarflüssigkeit getrocknet und gewogen. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Fettsäuren wird der mit 70proz. Alkohol erhaltene Auszug nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels nach der S. 637

1) 14 bei Tscheleken-Zeresin.

2) 15,6 „ „ „

3) 5 „ „ „

gegebenen Vorschrift weiter verarbeitet. Reaktionen des Kolophoniums s. S. 273. Auch in Paraffin kann in gleicher Weise Kolophonium bestimmt werden.

4. Erdölrückstände, d. h. feste Rückstände der Mineralöldestillation geben bei Behandlung der Probe mit Petroleumbenzin starke Asphaltensniederschläge, welche in Benzol löslich sind, während rohes Erdwachs sich in Benzin fast völlig löst bzw. nur äußerst geringfügigen, wenig charakteristischen Rückstand (mechanische Verunreinigungen) hinterläßt.

5. Mineralische Zusätze wie Talk, Kaolin, Gips werden nach dem Veraschen oder Auflösen des Erdwachses in Benzin durch Untersuchung des Rückstandes nach den bekannten analytischen Verfahren qualitativ und quantitativ ermittelt.

6. Zusätze verseifbarer Stoffe, wie Stearin, Palmitin, Japanwachs, Talg usw. werden nach den S. 534 ff. beschriebenen Verfahren festgestellt.

c) **Schmelzpunkt, Erstarrungspunkt, Tropfpunkt** werden nach S. 53 ff. ermittelt. In der Regel wird bei Zeresin der Schmelzpunkt im Kapillarrohr, bei rohem Erdwachs und bei zolltechnischen Prüfungen der Tropfpunkt festgestellt.

Fünftes Kapitel.

Durch Destillation aus Kohlen, Schiefer, Balsamen und Holz gewonnene Kohlenwasserstofföle (Teere).

Während Erdöl, Erdwachs und Naturasphalt fertig gebildet in der Natur vorkommen und nur durch die im vorangehenden beschriebenen Arbeitsmethoden in fertige Produkte übergeführt werden, gewinnt man Kohlenwasserstofföle als sog. Teere künstlich aus Kohlen, Schiefer, Torf und Holz durch trockene Destillation oder als Nebenprodukte bei der Vergasung der organischen Anteile dieser Stoffe (Generatorbetrieb) und veredelt sie durch weitere Verarbeitung.

A. Braunkohlenteer¹⁾.

I. Technologisches.

Bis zur Zeit vor dem Kriege wurde Braunkohlenteer weit überwiegend durch trockene Destillation (Verschmelzung) bituminöser Braunkohle gewonnen, wobei als Rückstand des Schwelens der als Heizmaterial wertvolle Grudekoks erhalten wurde. Das gesteigerte Bedürfnis an gasförmigen und flüssigen Heizstoffen und Schmierölen hat während des Krieges dazu geführt, in Generatoren die Braunkohle bei möglichst niedriger Temperatur zu vergasen, wobei neben Kraft- und Heizgas ein paraffinreicher Teer als Nebenprodukt gewonnen wird.

¹⁾ Scheithauer, Industrie der Mineralöle, und E. Graefe, Die Braunkohlenteerindustrie, Monographien über chemisch-technische Fabrikationsmethoden. Bd. II. Halle a. S., Verlag von W. Knapp.

Sowohl der Schwelteer als auch der Generatorsteer werden durch Destillations-, Raffinations-, Kühl- und Preßarbeiten in Solaröl, Putzöl, Paraffinöl oder Gasöl für Motorenspeisung, Schmieröl, Paraffin usw. verarbeitet.

Das Gasöl beträgt 40—50% der Teerverarbeitung.

Die in großem Maßstab durchzuführende Generatorsteergewinnung und Verarbeitung befindet sich naturgemäß erst in der Entwicklung; sie liefert indessen bereits neben leichten Ölen und Paraffin gute Schmieröle von E_{50} bis zu 4,5, welche durch weitgehend differenzierte Vakuum- und Dampfdestillation aus den Preßölen der Paraffingewinnung erhalten werden.

Den Markt beherrschen vorläufig die Produkte der Schwelindustrie, welche in den 50er Jahren des vorigen Jahrhunderts entstand und von Grotowsky, Schwarz, Riebeck, Wernecke, Krey gefördert wurde.

Insbesondere ist die Industrie durch die Einführung der stehenden Rolleschen Zylinder (1858) lebensfähig geworden, welche durch die Einführung der um 4 m höheren, den Verbrauch an Feuerkohle auf ein Minimum herabdrückenden Werneckschen Schwelzylinder¹⁾ wesentlich verbessert wurden. Ersparnisse an Heizkohle erreichten Wernecke und Ziegler durch Heizung der Schwelöfen mit Schwelgasen, während Krey — nach Eisenlohr soll dies auch schon früher Wernecke versucht haben — die Schwelgase zum Speisen der Motoren benutzte.

Das Bitumen ist in der Braunkohle als hochschmelzender verseifbarer Ester, sog. rohes Montanwachs, enthalten, das technisch durch Extraktion mit Lösungsmitteln gewonnen wird (S. 705). 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 natürlich ebenso wie die aus ihm abzuschheidenden Öle und festen Paraffine weniger wertvoll ist als das hochschmelzende Montanwachs.

Die Teerausbeute beim Schwelen ist in der Regel größer als die Wachsbeute, weil auch das bei normaler Extraktion, d. h. beim Extrahieren unter gewöhnlichem Druck unlösliche Bitumen beim Schwelen in Teer übergeht.

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.

Man nimmt nach Fritsch an, daß die Braunkohle ein Umwandlungsprodukt von Nadelholz- und Laubbäumen der Tertiärzeit ist, während das in ihr enthaltene Wachs aus Pflanzenwachsen und das neben dem Wachs in den Kohlen enthaltene Harz aus Pflanzenharzen entstanden ist.

Die erdfeuchte 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 besten, jetzt nicht mehr vorkommenden Sorten Schwelkohle „Pyropissit“ gaben 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 ¹⁾. Bei gutem Absatz von Grudekoks genügten sogar 3 kg Teerausbeute.

Die Verarbeitung des Teers geschieht durch Destillation im Vakuum oder bei gewöhnlichem Druck. Die neuere Werneckesche Stufenblase ²⁾ soll sich in einzelnen Betrieben bewährt haben.

Bei der Teerdestillation entstehen Rohöl, Paraffinmasse, rote Produkte (Picene), Koks und Gas. Das Rohöl wird durch weitere Destillation auf leichtes Photogen, Gasöl, Benzin, Putzöl usw. verarbeitet.

Aus den paraffinreichen schweren Destillaten (Paraffinmasse) wird das Paraffin durch Abkühlen und Pressen gewonnen. Aus den Ablaufölen der Paraffinpressung wird schweres Photogen, Gasöl, Weich- und Hartparaffinmasse und Gudron 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 bis 0,920 (Solaröl 825/830, Putzöl 850/860, Gelböl 860/870, Rotöl 870/880, Gasöl, dunkles Paraffinöl 880/890, schweres Paraffinöl 900/920).

¹⁾ Braunkohle 5, 508 (1906).

²⁾ Petrol. 9, 160 (1913/14); Z. angew. Chem. 26, 528 (1913).

Nebenprodukte sind Pech, Gudron, Rohkreosol, Kreosotnatrium und Kreosotöl.

Eine Verbesserung der Reinigung der Destillate von Kreosoten und Brandharzen, die früher nur mit konz. Schwefelsäure und Laugen erfolgte und erhebliche Verluste mit sich brachte, haben Krey und Graefe ¹⁾ in den Riebeck'schen Montanwerken eingeführt, indem sie diese Stoffe durch 90%igen Alkohol unter Anwendung der Kubierschky-Kolonnen entfernten.

II. Physikalische und chemische Eigenschaften des Schwelteers, der Schwelgase und Schwelwässer.

a) Physikalische Eigenschaften.

Der Braunkohlenteer ist bei Zimmerwärme 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 ein spez. Gewicht von 0,850/910 bei Zimmerwärme, wird bei mäßiger Erwärmung leichtflüssig, da er keine viskosen Schmierölantheile 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.

b) Chemische Zusammensetzung ²⁾.

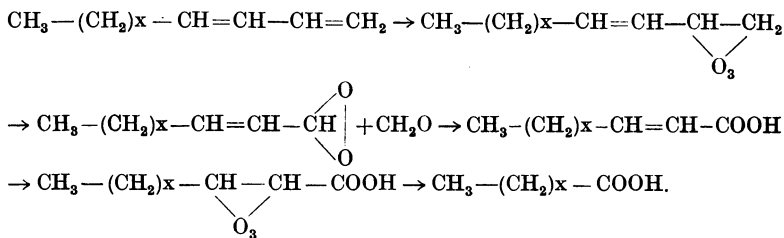
Der Rohteer enthält als Hauptbestandteile gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Erstere bilden die größere Menge und finden sich vom Heptan C_7H_{16} bis zum festen Heptakosan $C_{27}H_{56}$ vor; der immerhin noch starke Gehalt des Braunkohlenteers an ungesättigten Kohlenwasserstoffen bewirkt, daß Braunkohlenteeröle, ebenso die leichter schmelzenden Paraffine erheblich mehr Jod (erstere bis zu 70%, Paraffin bis zu 9%) absorbieren als die entsprechenden Öle aus Erdöl und daher mit rauchender Salpetersäure und mit Schwefelsäure unter wesentlich

¹⁾ Z. angew. Chem. 26, 527 (1913).

²⁾ E. Rosenthal, Z. angew. Chem. 6, 109 (1893); 14, 665 (1901); 16, 221 (1903); Chem.-Ztg. 14, 870 (1890); Oehler, Z. angew. Chem. 11, 561 (1899); Heußler, Ber. 25, 1665 (1892); Krafft, Ber. 21, 2256 (1888); Ihlder, Z. angew. Chem. 17, Heft 16 (1904).

stärkerer Temperaturerhöhung als die Öle aus Rohpetroleum reagieren. In geringeren, aber immerhin noch bemerkenswerten Mengen finden sich im Braunkohlenteer Phenole und Kresole, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol und dessen Homologe, Naphthalin (0,1—0,2%), Chrysen $C_{18}H_{12}$ und Picen $C_{22}H_{14}$. Ferner sind in kleinen, für die Gewinnung allerdings nicht lohnenden Mengen Aldehyde, Ketone, Pyridinbasen von C_5H_5N aufwärts bis zum Parvolin $C_9H_{13}N$, auch Chinolin und Schwefelverbindungen wie Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff, Thiophen C_4H_4S und Mercaptane gefunden worden.

Durch Einwirkung von Ozon auf Braunkohlenteergasöl von der Jodzahl 50—60 erhielten Harries, Koetschau und Fonrobert ¹⁾ nicht explosive Ozonide und aus diesen durch Behandlung mit Laugen und wiederholte Ozonisierung der noch nicht abgesättigten Doppelbindungen Fettsäuren, welche schäumende Kali- und Natronseifen bilden und technisch verwertbar erscheinen. Diese Reaktion ist auch theoretisch interessant, weil sie in den Teerölen endständige konjugierte Doppelbindungen wahrscheinlich macht, die nach folgendem Schema gespalten werden:



Die Bildung von Formaldehyd bei der Ozonisation weist auf mindestens teilweise endständige Stellung der konjugierten Doppelbindungen; es treten aber noch andere Aldehyde, Ketone und niedere Fettsäuren bei der Ozonisation auf, die noch auf andere Gruppierungen und verzweigte Ketten hinweisen.

Das bei der Ozonisation nicht angegriffene Produkt ist im wesentlichen ein gesättigtes leichtflüssiges Paraffinöl.

Das Schwelgas enthält 10% CO_2 , 1—2% schwere Kohlenwasserstoffe, 0,1—6,3% O, 5—15% CO, 10—30% H, 6,4—25% Methan, auch höhere Homologe wie Äthan, in 1 Fall z. B. 2%, 10—42% N, 1—3% H_2S . Krey hat die Benutzung des Gases

¹⁾ Chem.-Ztg. 41, 117 (1917).

für motorische Zwecke eingeführt und die Überführung des Kohlenoxyds in ameisenensaure Salze vorgeschlagen.

Das Schwelwasser ist eingehend von Rosenthal¹⁾ untersucht worden. Es fanden sich darin Alkohole, Aldehyde, Ketone, Nitrile, Essigsäure, drei Homologe und andere Säuren, Phenole, auch Brenzkatechin, etwa 0,03% NH_3 .

Der Koks enthält 15—25% Asche und ist ein vorzügliches Heizmittel für sog. „Grudeöfen“.

III. Technische Prüfungsmethoden.

a) Schwelversuche zur Bestimmung der Teerausbeute.

In der tarierten, 150—200 cm³ fassenden Retorte a (Fig. 119) aus schwer schmelzbarem Kaliglas werden 20—25 g der zerkleinerten Kohle mit allmählich vergrößerter Flamme des Brenners so lange erhitzt, bis keine Dämpfe mehr in die Vorlage b, welche mit Wasser gekühlt wird, übergehen. Die Schweldauer soll normal 4—6 h betragen. Hierbei dürfen die aus dem kleinen Gasentbindungsrohr der Vorlage entweichenden Gase 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. Das Destillat, bestehend aus weißlich bis gelblich gefärbtem trübem Wasser und Teer, wird gewogen, nachdem auch der in dem Retortenhals kondensierte Teer durch Aufschmelzen in die Vorlage gebracht ist. Durch Einstellen der Vorlage in heißes Wasser und Einfüllen von heißem Wasser in die Vorlage kommt der spezifisch leichtere Teer an die Oberfläche. 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; 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 mitabdestilliert werden. Geringe im Teer verbliebene Mengen von Wasser entfernt man durch Beigabe von wenig absol. Alkohol und Verdampfung des letzteren.

Die bei der Schwelung gefundene Wasser- und Teermenge rechnet man auf 55% Destillationswasser (Grubenfeuchtigkeit + Zersetzungswasser)

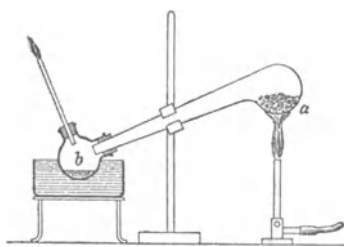


Fig. 119. Apparat zur Probe-schwelung.

¹⁾ Z. angew. Chem. 14, 665 (1901); Braunkohle 4, 567 (1903/04).

um. Die so gewonnene theoretische Ausbeute wird noch auf den Großbetrieb umgerechnet, wofür man je nach den Betriebsverhältnissen 60–70% der theoretischen Ausbeute annimmt. Der im Großbetrieb erhaltene Teer enthält weniger saure Körper und ist leichter als der bei der Probeschwelung gewonnene.

b) Technische Prüfung des Teers.

1. Das spezifische Gewicht wird wegen der festen oder butterartigen Konsistenz des Teeres nach S. 4 ff. mit Pyknometer oder Aräometer bei 44° bestimmt. Die wertvollen Teile des Teers, Kohlenwasserstofföle und Paraffin, erniedrigen, die minderwertigen Kreosotstoffe und basischen Anteile erhöhen das spez. Gewicht. Sehr gute Teere wiegen 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.

2. Der Erstarrungspunkt liegt um so höher, je höher der Paraffingehalt des Teers ist. (Bestimmung mittels sog. galizischer Methode s. S. 353.)

3. Die Destillationsprobe, die wichtigste Bewertungsprobe, läßt die Ausbeute an leichtem Rohöl und an Paraffinmasse erkennen.

Man destilliert etwa 200 g Teer aus einer Retorte, fängt zunächst das Destillat bis zu demjenigen Punkt, wo ein Tropfen auf Eis erstarrt, als „leichtes Rohöl“, das weitere Destillat bis zu dem Punkt, wo gelblichrote harzige Massen (Picene) übergehen, als „Paraffinmasse“ auf. Die rötlichen Massen werden getrennt aufgefangen. Der Destillationsrückstand, welcher gewogen wird, stellt den Koks dar (1,5–4%); 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.

Nach Scheithauer lieferte ein Teer der sächsisch-thüringischen Mineralölindustrie 5% Benzin, 5–10% Solaröl, 10% helle Paraffinöle, 30–50% schwere Paraffinöle, 10–15% hartes Paraffin, 3–6% weiches Paraffin, 3–5% Asphaltprodukte, geringe Mengen Kreosot und 20–30% Koks, Gas, Wasser.

4. Der Nachweis von Braunkohlenteer, dessen Destillaten und Rückständen gründet sich auf Gegenwart der höheren Homologen des Phenols, welche beim Behandeln mit Diazobenzolchlorid die auf S. 291 beschriebene Reaktion geben.

c) 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. 161 ff.) geprüft.

Für Gasöl aus Braunkohlenteer kommen noch folgende Punkte in Betracht:

1. Der Kreosotgehalt soll bei gutem Gasöl nur minimal sein, Bestimmung s. S. 218.

2. Schwefelgehalt, Bestimmung bei leicht auf der Lampe brennbaren Destillaten nach Engler-Heußler (s. S. 203) oder nach Rothe (S. 111). Über den Schwefelgehalt der Braunkohlenteeröle s. S. 428.

3. In konz. Schwefelsäure lösliche sog. schwere Kohlenwasserstoffe werden nach S. 184 ermittelt.

Eisenlohr bestimmt deren Menge durch mehrfaches Ausschütteln von 300 g Öl mit je 10% konz. Schwefelsäure bis zu dem Punkte, wo das Öl keine Gewichtsabnahme mehr erleidet. Das mit H_2SO_4 behandelte Öl zeigt nach Angaben Graefes und entsprechend den früheren Ausführungen unter Petroleum (S. 207) bessere Ausbeute an Licht und Wärme, hat auch dementsprechend geringere Jodzahlen (9–15).

4. Destillationsprobe. Ein Gasöl wird 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. 138) vorgenommen; ermittelt werden die Destillate in Abständen der Siedegrenze von je 50°. Um zu entscheiden, ob es sich lohnt, ein Destillat noch auf Paraffin zu verarbeiten, stellt man fest, nach wieviel Destillatprozenten das Destillat auf Eis erstarrt.

5. Der Gehalt an Weichparaffinen, welche sich in dem hauptsächlich aus leichteren Ölen bestehenden Gasöl finden²⁾, ist von besonderer Bedeutung für den Vergasungswert dieser Öle. Nach Eisenlohrs Versuchen auf dem Apparat von Wernecke (S. 223) ist der Vergasungswert um so höher, je mehr Weichparaffine zugegen sind. Die von Eisenlohr angeregte quanti-

¹⁾ Deutsche Verbandsbeschlüsse 1909.

²⁾ Eisenlohr, Z. angew. Chem. 10, 300 und 332 (1897) und 11, 549 (1898).

tative Bestimmung der Weichparaffine im Gasöl bedarf aber noch der Durcharbeitung.

Außer der S. 150 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 absol. Alkohols bei 0° das Paraffin aus und filtriert es bei dieser Temperatur.

6. Der Flammpunkt wird zur Kennzeichnung der Feuer-sicherheit bzw. Verdunstbarkeit bestimmt (s. S. 57 ff.).

7. Die Bestimmung des Vergasungswertes sowie der übrigen Punkte, welche ein summarisches Urteil über die Brauchbarkeit der Gasöle liefern, ist S. 219 ff. beschrieben.

Tabelle 72.
Eigenschaften von Braunkohlenteerölen¹⁾.

Art des Öles	Spez. Gewicht × 1000	Siedebeginn °C	Destillate				Englergrad bei 20°	Flammpunkt °C P. M.	Brechungs- exponent bei 17,5°	Jodzahl (Hüb l)	% S
			bis 150° %	bis 200° %	bis 250° %	bis 300° %					
Braunkohlenbenzin	800—820	136	7	94	100	—	0,98	29	1,460	—	0,78
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		207	—	—	34	81	1,25	85	1,497	—	0,86
Gasöl		201	—	—	30	78	1,4	86	1,505	63	1,36
Schweres Paraffinöl	900—930	228	—	—	2	16	3,45	103	1,513	52	0,99

8. Farbe, Leuchtwert und Kältebeständigkeit von Solarölen und Gasölen werden gemäß S. 190 ff. bestimmt. Die Farbe der Gasöle ist für ihre Bewertung belanglos²⁾.

9. Phenol- und Kreosotgehalt. Ungenügend gereinigte Putzöle aus Braunkohlenteer verursachen wegen ihres Kreosotgehaltes Hautreizungen (s. S. 160). Quantitative Bestimmung des Kreosotgehalts s. S. 218.

Alle Braunkohlenteerdestillate geben, wenn sie nicht sorgfältig mit Laugen oder Alkohol gereinigt sind, im Gegensatz zu Erdöldestillaten und

¹⁾ Graefe, Laboratoriumsbuch, S. 127, 129; Petrol. 1, 14, 81, 632, 636 (1905/06).

²⁾ Deutsche Verbandsbeschlüsse.

Residuen die Diazoreaktion auf Phenole (s. S. 291). Die Phenole der Braunkohlenteeröle bewirken auch deren im Vergleich zu Erdölprodukten mehr teerigen Geruch

Ein Kreosotgehalt zeigt sich auch qualitativ bei folgender Laugenprobe: 5 cm³ Öl werden mit 30 cm³ Natronlauge von 38° Bé warm im Meßzylinder stark durchgeschüttelt und 10 min im heißen Wasserbad belassen. Eine schwarze Trennungsschicht zeigt die Gegenwart von Braunkohlen- oder Schieferöl an. Zu dickflüssige Öle werden vor dem Schütteln mit einem kreosotfreien Leuchtöl verdünnt.

10. Spez. Gewicht. Die Braunkohlenteeröle haben infolge ihres hohen Gehalts an schweren Kohlenwasserstoffen, Phenolen und geschwefelten Verbindungen durchschnittlich größeres spez. Gewicht als die entsprechenden Öle aus Erdöl (s. Tab. 72).

11. Jodzahl. Die beträchtliche Menge 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 gekrackte amerikanische Petroleum höhere Jodzahlen (bis 17) hat.

12. Der Schwefelgehalt liegt bei Ölen aus Braunkohlenteer zwischen 0,7 und 1,4%, bei Teerpech bis 1,7%, während normal raffinierte Erdöldestillate höchstens 0,03% S enthalten. Bestimmung s. S. 111 ff., 203 ff.

d) Prüfung von Paraffinmassen und Paraffinschuppen.

1. Der Paraffingehalt, Erstarrungspunkt usw. werden in den Massen und Schuppen nach S. 352 ff. bestimmt.

2. Unterscheidung von Braunkohlenteer- und Erdölparaffin. Wegen der vielfach höheren Bewertung der aus Braunkohlen- und Schieferteer gewonnenen Paraffine und aus zolltechnischen Gründen ist diese Unterscheidung gelegentlich erforderlich.

α) Verfahren von Graefe: 1—2 cm³ geschmolzenes Paraffin werden auf das gleiche Vol. konz. Schwefelsäure geschichtet und einige Zeit im warmen Wasserbad der Ruhe überlassen. Schwelparaffine färben sich gelb bis braun und trüben die Säure, während Petrolparaffine hell bleiben und die Säure höchstens färben, aber nicht trüben.

β) Nach Krey und Graefe haben Schwelparaffine Jodzahlen 3,3—5,8, Petrolparaffine 0,4—1,9.

γ) Verfahren von Marcusson und Meyerheim¹⁾: Da die

¹⁾ Z. angew. Chem. **23**, 1057 (1910).

vorstehenden Verfahren bei rohen oder teilweise gereinigten Paraffinen unsicher werden, gründet sich das nachstehende Verfahren auf die Kennzeichnung der aus den Paraffinen abgetrennten, in diesen stets enthaltenen kleinen Ölmengen (s. S. 417) durch die Jodzahl, welche bei Ölen aus Schwelparaffinen bedeutend höher ist (s. oben) als bei solchen aus Erdölparaffin.

100 g in 300 cm³ Äthyläther¹⁾ unter Erwärmen gelöstes Paraffin werden mit dem gleichen Vol. 96proz. Alkohol versetzt; bei stark ölhaltigen Rohparaffinen genügen 50 g Material und die Hälfte der Reagenzien. 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 96proz. Alkohol erneut, und zwar bei - 20° gefällt, um das feste Paraffin möglichst scharf abzutrennen (S. 150). 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 teils rein öligen, teils weichparaffinartigen Rückstand wird die Jodzahl nach Hübl-Waller bestimmt (S. 565).

Die Jodzahl der aus Erdölparaffinen abgetrennten 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.

e) Paraffinkerzen und Kompositionskerzen.

1. **Begriffsfeststellung.** Allen Paraffinkerzen werden kleine Mengen, 1—2⁰/₀, Stearin zur Erleichterung des Herausbringens der gegossenen Kerzen aus den Formen zugesetzt. Kompositionskerzen bestehen aus Paraffin und beträchtlichen Mengen Stearin (in der Regel etwa 30⁰/₀). Durch den großen Stearinzusatz verlieren die Kerzen die Transparenz der Paraffinkerze und werden den höherwertigen Stearinkerzen somit auch äußerlich ähnlicher; der Stearinzusatz wird bei der Herstellung ständig kontrolliert, damit er sich innerhalb der zulässigen Grenzen bewegt. Die untere Grenze ist durch die bei geringen Stearinzusätzen beginnende Transparenz des Gemisches, die obere durch die Preisdifferenz von Paraffin und Stearin bedingt. Nach Krey differiert der Stearingehalt in Spitze und Fuß der Kompositionskerzen oft um 2—3⁰/₀; diese Differenz rührt nach Graefe von

¹⁾ Es erscheint zweckmäßiger, statt des feuergefährlichen und weit schwerer neben Alkohol rein wiederzugewinnenden Äthers Chloroform zu benutzen, wie dies inzwischen auch schon von anderer Seite vorgeschlagen ist.

der in verschiedenen Schichthöhen ungleichartigen Temperatur des Kühlwassers her, durch welches die gegossenen Kerzen zum Erstarren gebracht werden¹⁾).

Kompositionskerzen enthalten meistens nicht das sehr hochschmelzende, sondern ein nahe bei 50° schmelzendes Paraffin. Zusätze von wesentlich unter 49° schmelzendem Paraffin gelten als Qualitätsverminderung.

Der Schmelzpunkt der Mischungen von Stearin und Paraffin liegt entsprechend dem Raoult'schen Gesetz niedriger als der berechnete mittlere Schmelzpunkt. Nach Graefe²⁾ kann man den Schmelzpunkt eines Paraffingemisches nach der Formel $f \cdot a + f' \cdot b$
 $\frac{f \cdot a + f' \cdot b}{a + b}$ berechnen, wenn f und f' die Schmelzpunkte der einzelnen Sorten, a und b die angewendeten Mengen bedeuten.

2. Alkoholkerzen. Gelegentlich kommen Paraffinkerzen in den Handel, bei denen der äußere Eindruck der weißen Stearinkerze durch Alkoholzusatz zum Paraffin bei wesentlich geringerem Stearinzusatz, als bei Kompositionskerzen sonst üblich ist, erreicht wird. Durch Verdunsten des Alkohols, besonders beim Brennen, wird die Kerze allmählich durchsichtiger.

Zur Bestimmung der Menge der flüchtigen Zusätze schmilzt man nach Graefe³⁾ 5–10 g des Materials in einem gewogenen Reagenzglas und bläst 5 min lang einen nicht zu schnellen trockenen Luftstrom durch die geschmolzene Masse. Die Gewichts-differenz entspricht dem Gehalt an flüchtigen Stoffen.

3. Prüfung. Die Untersuchung der Kerzen gestaltet sich nach (Graefe⁴⁾) folgendermaßen:

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 (siehe oben), so wird zur Analyse die ganze Kerze aufgeschmolzen und der Docht entfernt; von der gut durchgerührten Schmelze werden die einzelnen Proben entnommen.

a) Stearinsäuregehalt. 10 g Material werden mit 50 cm³ 50proz. Alkohol unter Erwärmen aufgeschmolzen und nach Zusatz von Phenolphthalein mit n/10-Kalilauge titriert. (Kaliseifen erstarren nicht so schnell

¹⁾ Braunkohle **3**, 109 (1904).

²⁾ Laboratoriumsbuch S. 87.

³⁾ Laboratoriumsbuch S. 110.

⁴⁾ Seifensiederztg. **36**, 1279 und 1332 (1909).

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 mineral säurefrei 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. 352 ff.

Den Gehalt des Stearins an Ölsäure bzw. Isoölsäure (Jodzahl 90,1) 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. 429f. angegebene Verfahren dienen.

β) Gehalt an Weichparaffin. In dem nach 1 abgeschiedenen stearinsäurefreien Paraffin wird der Gehalt an Weichparaffin nach S. 357 bestimmt.

γ) 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.

δ) Prüfung auf Säureamide, Montanwachs und Karnaubawachs. Um Kerzen aus Weichparaffinen höhere Stabilität zu geben, werden ihnen Stearinsäureanilid und ähnliche Säureamide (Patent von C. Liebreich), Montanwachs und Karnaubawachs zugesetzt.

Die stickstoffhaltigen erstgenannten Verbindungen geben beim Schmelzen der Kerzenmasse mit metallischem Natrium und Behandeln der gelösten Schmelze mit Eisenvitriol und Eisenchlorid Berlinerblau (vgl. S. 110).

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 Karnaubawachs aber schwer lösen. Die beiden letzteren sind nach Graefe ¹⁾ durch Verseifungs- und Säurezahl zu identifizieren (s. Tab. 73).

¹⁾ Laboratoriumsbuch S. 88.

Tabelle 73.

Säure-, Verseifungs- und Ätherzahlen von gereinigtem Montan- und Karnaubawachs.

Probe Nr.	Montanwachs			Karnaubawachs	
	I	II	III	I	II
Säurezahl	101,6	71,0	42,4	13,78	10,60
Verseifungszahl . . .	101,6	73,8	62,0	75,38	80,60
Ätherzahl	—	2,8	19,6	61,60	70,00

ε) Die Biegeprobe kennzeichnet die Neigung der Kerzen zum Verbiegen, welche vom Gehalt an Weichparaffin abhängig ist.

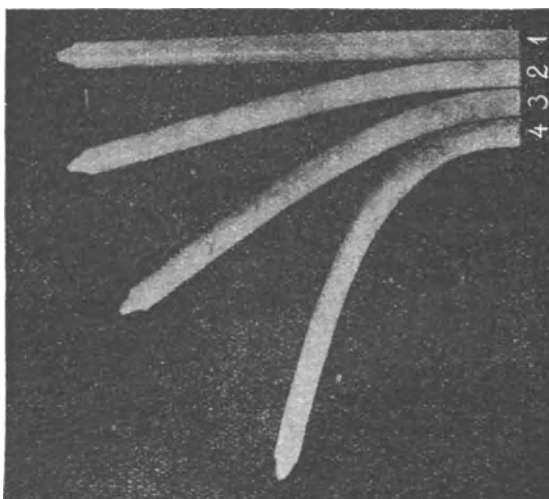


Fig. 120. Verhalten verschiedener Kerzen bei der Biegeprobe.

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 horizontal 1 cm tief eingelegt und auf Biegung unter dem Eigengewicht geprüft.

Nach 1std. Stehen bei 22° (nach Graefe bei 25°) wird die Durchbiegung in mm, am genauesten durch Ablesung am Kathetometer, ermittelt.

Je größer die Durchbiegung in 1 h, um so geringerwertig ist — *ceteris paribus* — das Material.

Bei Untersuchung anders geformter Kerzen ist das Material in die für die Biegeprobe angegebene Form zu bringen. Zu diesem Zwecke wird die (Metall-)Form angewärmt; etwas über den Erstarrungspunkt erwärmt wird die geschmolzene Masse in die Form 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.

Fig. 120 zeigt 1. Kerze aus Braunkohlenteerparaffin vom Schm. 53°, 2. desgl. vom Schm. 50,4°, 3. Kerze aus Erdölparaffin vom Schm. 50,7°, 4. Kerze vom Schm. 50,5°, gemischt aus Paraffin vom Schm. 35,3 und 60,6°. Aus der Figur geht sowohl der Einfluß des Weichparaffins auf die Stabilität der Kerzen als auch die größere Güte des Braunkohlenteerparaffins vor dem Erdölparaffin hervor. Nach Graefe¹⁾ haben wiederholt Kerzen aus Schwelparaffin sich bei der Biegeprobe günstiger verhalten als solche aus Erdölparaffin vom gleichen Schmelzpunkt.

B. Schwelprodukte des bituminösen Schiefers.

I. Schieferteer.

(Literatur: G. Faber, *L'industrie des schistes bitumineux*. Ref. Petrol. 11, 1308 [1915/16], O. Debatin, *Techn. Rundschau d. Berliner Tageblatt* 23, 90 [1917].)

Die Gewinnung von Teer und Ölen aus bituminösem Schiefer ist in Deutschland durch den Krieg wieder in den Vordergrund des Interesses getreten, nachdem diese Vorläufer der Mineralölgewinnung durch die amerikanischen Erdöle bereits ganz verdrängt waren. Die ausgedehnten Schieferlager von Schottland, Deutschland, Schweden, Kanada, Luxemburg haben dadurch wieder erhöhte Bedeutung erlangt. Das aus Überresten einer vorweltlichen Pflanzen- und Tierwelt des Meerwassers entstandene Bitumen ergibt beim Schwelen des Schiefers Öl, Ammoniakwasser und Gas, welches in der Hauptsache aus Wasserstoff und Kohlenoxyd besteht, daneben Schwefelwasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlensäure und Kohlenwasserstoffe enthält, einen Heizwert von 2—3000 cal besitzt und zum Heizen der Retorten sowie zur Beleuchtung der Arbeitsräume oder nach Entschwefelung zum Antrieb von Motoren dient.

Das gewonnene Öl steht zwischen Erdöl und Braunkohlenteer;

¹⁾ Laboratoriumsbuch S. 85.

es hat $d = 0,860—0,960$, starken Geruch, dunkle Farbe und enthält aromatische Kohlenwasserstoffe, Paraffine, Olefine und Naphthene, daneben Pyridine, Chinoline, Phenole, Kresole, Mercaptane und Sulfoketone. Heußler fand im schottischen Schieferteeröl unterhalb 110° 42% gesättigte Kohlenwasserstoffe, 39% Äthylene und $17,3\%$ aromatische Kohlenwasserstoffe und Naphthalin. Die Analyse eines französischen Schieferöls ergab die Anwesenheit aromatischer Kohlenwasserstoffe von der Gruppe der Indene, Phenole und Homologe des Thiophens.

Die Gewinnung der Schieferteeröle erfolgt im großen durch Schwelen in stehenden, kontinuierlich arbeitenden Retortenöfen nach Henderson, Young-Beilby, Bryson unter Mitwirkung von überhitztem Wasserdampf. In Frankreich wird nach den Systemen Champeaux und Pénard gearbeitet. Die Verwendung der entstehenden Schwelgase ist bereits oben beschrieben.

Die Reinigung des Schieferöls erfolgt in analoger Weise wie die des Erdöls und ergibt nach Abtrennung der Säureharze und Phenole Benzin, Leuchtöl, Gasöl, Schmieröl, Paraffin. Das Ammoniakwasser enthält freies Ammoniak, kohlen-saures und schwefel-saures Ammoniak; der Destillationsrückstand besteht aus den mineralischen Bestandteilen des Schiefers und aus Kohle.

In Schottland ergab der sog. Torbanit, ein Mittelding zwischen bituminösem Schiefer und Bogheadkohle, der schon in den vierziger Jahren des 19. Jahrhunderts verarbeitet wurde, pro Tonne 408—490 l Öl. Nach Erschöpfung dieser Lager wurde das Schiefervorkommen von Linlithgow und Mid-Lothian ausgebeutet, wovon im Jahre 1913 3 280 143 t verarbeitet wurden. Der in 600—1200 m Tiefe sich findende Schiefer ergibt 140—170 l Öl, bitumenärmere Vorkommen 67—80 l Öl pro Tonne. Durch trockene Destillation erhält man 12% Öl, 4% Gas, 8% Ammoniakwasser, 76% Rückstand, darunter 9% Kohle. Das Öl liefert bei Rektifikation 3—5% Benzin, 20—25% Leuchtöl, 15—20% Gasöl, 15—20% Schmieröl, 3—5% Weichparaffin, 7—9% Hartparaffin, 2—3% sekundäre Produkte (saure, basische, neutrale Gudrons).

In Frankreich werden die Schieferlager von Buxière und Autun ausgebeutet, die 5—7 bzw. 3,75—4,5 Vol.-% Öl von $d = 0,870—0,910$ liefern; der Paraffingehalt des Öls ist zu gering, um eine Gewinnung lohnend zu gestalten. Die verarbeiteten Mengen betragen 1909 116 000 t Schiefer und 6000 t Bogheadkohle.

Der schwedische Schiefer ist bitumenärmer als die schottischen und besseren französischen, liefert durchschnittlich 30—40 l Öl pro Tonne Schiefer, nur einzelne Vorkommnisse 60—80 l. Der Schiefer enthält 6—8% Schwefel.

In Deutschland hat besonders das seit 1885 ausgebeutete Schieferlager von Messel bei Darmstadt große Bedeutung, wo sich in 4 m Tiefe ein 150 m mächtiges Lager von 0,75 km² Ausdehnung findet. Der Schiefer nimmt durch seinen Wasserreichtum eine Sonderstellung ein; er liefert beim Schwelen 6—10% Öl, 40—45% Wasser und 40—45% Rückstand. Aus 100 kg Schiefer erhält man 30 m³ Gas. Das Öl, $d = 0,855$ — $0,860$, ist eine braune grünlich schillernde Masse von butterartiger Konsistenz; bei der Rektifikation erhält man Benzin, Gasöl von sehr guter Qualität, Motoröl, Putzöl, Schmieröl, Paraffin und aus dem Ammoniakwasser schwefelsaures Ammoniak. Die jährliche Ölproduktion beträgt 13 000 t.

In Württemberg findet sich am Nordwestabhang des schwäbischen Juras im Lias bituminöser Posidominschiefer (nach der vorweltlichen Muschel *Posidonomya Brönnii* benannt) mit 12% Bitumen. Engler erhielt aus Reutlinger Schiefer beim Schwelen 10% Öl, 2½% Gas, Faber aus zwei Proben von Boll und Ohmhausen 4,14 und 6,72% Öl und 3,72 bzw. 5,24% Gas. Beim Extrahieren mit Benzin fand Engler schwarzbraunes butterartiges Bitumen, $d = 0,971$ bei 15°.

Neuerdings wird dieser Schiefer ebenso wie der in Lippe-Detmold gewonnene bituminöse Schiefer auf Öle usw. verarbeitet.

In Luxemburg findet sich ebenfalls Posidominschiefer, der 2,3—5,1% Öl, 5,6—12,1% Ammoniakwasser und 1—5,5% Gas, sowie 4—5% Kohle liefert. Das Öl ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, hat $d = 0,955$ und ergibt bei Rektifikation Leucht- und Schmieröle.

Die Untersuchung der Schwefelprodukte des bituminösen Schiefers erfolgt in ähnlicher Weise wie beim Braunkohlenteer und ist dort auch teilweise beschrieben worden.

II. Ichthyol.

a) **Begriffserklärung.** Unter „Ichthyol“ versteht man im allgemeinen ein wasserlösliches Öl, das aus schwefelreichem, durch Destillation von bituminösem Seefelder Schiefer (Tirol) usw. ge-

wonnenem Rohöl durch Sulfurieren und Neutralisieren mit Ammoniak oder Soda erhalten wird, unter dem Namen Ammonium sulfoichthyolicum usw. in den Handel kommt ¹⁾). Das Ichthyol dient vielseitigen therapeutischen Zwecken, z. B. der Heilung von Rheumatismus, 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 (*ιχθύς* = Fisch, *oleum* = Öl).

Nach dem DRP. 216 906 von N. Zwingauer ²⁾ 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 Viskosität 17,7, das sich leicht sulfurieren läßt und höheren therapeutischen Wert besitzen soll.

Als chemische Bestandteile der schwefelreichen bituminösen Teeröle hat Scheibler ³⁾ Benzolkohlenwasserstoffe, indenartige Kohlenwasserstoffe, Phenole und Thiophenkörper gefunden; aus einem französischen sog. gereinigten Steinöl wurde Propylthiophen isoliert.

b) Eigenschaften des Rohöls. Das zur Darstellung des Ichthyols dienende Rohöl ist durchsichtig, braungelb, hat 0,865 spez. Gew. und siedet zwischen 100 und 255°. Die verschiedenen Fraktionen riechen nach Merkaptanen, aber auch petroleumartig. Verdünnte Säuren entziehen dem Öl geringe Mengen N-haltiger Basen, die nach Dippelschem Öl riechen. Die Dämpfe färben konz. 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 S ⁴⁾). Nach Schröter enthält das Rohöl nur 2,5% S. Dieser steigt erst durch die Sulfurierung auf 10% ⁵⁾). Es scheint hiernach, als ob Baumann und Schotten, auf deren Prüfung sich auch die nachstehenden Angaben beziehen, ein anderes Öl als Schröter geprüft haben.

¹⁾ Lüdy, Chem.-Ztg. **27**, 984 (1903); Pharm. Zentralh. 1903, 795.

²⁾ Chem.-Ztg. Rep. **34**, 26 (1910).

³⁾ Ber. **48**, 1815 (1915).

⁴⁾ Baumann und Schotten, Pharm. Zentralh. 1883, 447.

⁵⁾ Pharm. Zentralh. 1883, 113.

e) **Eigenschaften des Ichthyols.** Das Ichthyol löst sich in Wasser mit brauner Farbe unter Fluoreszenz klar auf; stärkere Säuren fallen aus der Lösung ein Harz, das eine in Wasser lösliche stickstofffreie organische Säure ist und aus der Lösung wieder durch Mineralsäuren abgeschieden wird. (Auffällig ist das dem Türkischrotöl sehr ähnliche Verhalten des Ichthyols, s. S. 647). Das Ichthyol ist nach Baumann und Schotten auch stickstofffrei. Offenbar haben letztgenannte Autoren auch nur das Natrium sulfoichthyolicum geprüft, denn sie stellten als Formel desselben $C_{28}H_{36}Na_2S_3O_6$ fest. Schwefel fanden sie hiernach 15,73%. Der Schwefel scheint zum Teil als Sulfogruppe, zum Teil nach Art des Mercaptanschweifels oder der organischen Sulfide direkt in Verbindung mit C zu stehen. Da die Sulfosäuren als solche keine Wirkung auf den tierischen Organismus ausüben, hat die therapeutische Anwendung des Ichthyols insbesondere mit dem an C gebundenen S zu rechnen, während die Sulfogruppe nur die Wasserlöslichkeit und leichte Resorbierbarkeit des Präparats bedingt.

d) **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. Nach den Angaben von Lüdy finden sich als Verunreinigungen Ammoniumsulfat und geringe Ölmengen¹⁾.

C. Torfteer.

I. Technologisches²⁾.

Die große Ausdehnung der Torfmoore hat schon zu zahlreichen Versuchen einer guten Ausnutzung 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 Luftschuppen sich selbst überlassen bleiben. Die übrigen auf die Trocknung abzielenden Patente

¹⁾ Pharm. Zentralh. 1903, 797.

²⁾ Literatur: Handbuch der Torfgewinnung und Torfverwertung von A. Hausding, Berlin 1917, Verl. v. Paul Parey; Moornutzung und Torfverwertung von Paul Höring, 1915, Verl. v. J. Springer.

galten bisher als zu kompliziert und gestatteten nicht eine genügende Verringerung des Torfvolumens. Neben der Torfverkokung wird besonders auch die Vergasung in Generatoren befürwortet. Hier kommen Verfahren von A. Frank und N. Caro¹⁾, Höring und Wieland²⁾ u. a. in Betracht.

Bei der Schwelerei wird der Torf entweder ganz verkocht — der Koks wird dann statt Holzkohle in der Metallurgie verwendet — oder halb verkohlt, so daß eine gute Heizkohle entsteht. Als Schwelprodukte resultieren so 4 oder 2% Teer, 40 bzw. 36% Schwelwasser, 21 bzw. 12% Gase.

Der dem Braunkohlenteer ähnliche Torfteer wird auf Photogen, Solaröl, Gasöl, Paraffin und die zugehörigen Kreosote verarbeitet. Schon Runge hat in den 40er 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.

Die eingehendsten Untersuchungen des Torfteers sind von Höring³⁾ beschrieben worden. Danach enthält der Torfteer Phenole, C_6H_5OH , Kresole, Kreosol, Guajakol, Xylenol, Brenzkatechin 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 Systematik der Untersuchung und Trennung der vorstehend genannten Bestandteile ist ebenfalls eingehend von Höring beschrieben⁴⁾, der die Gewinnung von schwefelfreien Phenolen und Paraffin für lohnend erachtet. Die Gewinnung der Pyridinbasen

¹⁾ Z. angew. Chem. **21**, 1597 (1908).

²⁾ Höring, l. c. Die genannten Verf. haben auch ein Torfverkokungsverfahren für nassen Torf vorgeschlagen (DRP. 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.

³⁾ l. c. S. 314 ff.; s. a. E. Börnstein und F. Bernstein, Die Phenole des Torfteers, Z. angew. Chem. **27**, 71 (1914).

⁴⁾ loc. cit.

ist nicht rentabel. Die Rentabilität der Gewinnung der Kohlenwasserstofföle ist fraglich, da der 1,5–2% betragende, ohne größere Kosten schwer zu entfernende Kreosotgehalt die Verwendung stört.

III. Analyse.

a) **Zur Versuchsschwelung** im Laboratorium ist eine gute Durchschnittsprobe von etwa 0,5 kg 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 berechnet. Der zu verschwelende Torf hat 20–30% Wassergehalt.

Entsprechend der natürlichen Stellung des Torfes zwischen Holz und Kohle enthält das Schwelwasser hauptsächlich Ammoniak, Methylalkohol und Holzessig.

b) **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: gefundener c cm³ Jodmethyl $\times 12,48 = \text{Vol.}\%$ an Methylalkohol¹⁾.

c) **Teeranalyse.** Die Analyse des Teers erfolgt in ähnlicher Weise wie bei Braunkohlenteer. Da er aber noch nicht Handelsprodukt ist, so sind für diese Prüfung Normen noch nicht festgesetzt worden.

Die chemische Zusammensetzung der Teere aus Schiefer und Torf ist derjenigen von Braunkohlenteer qualitativ sehr ähnlich, weicht aber in quantitativer Hinsicht von dieser sehr ab.

Torfteer liefert im Durchschnitt: Turfol und Solaröl 10–20, Mittelöl 10–20, Paraffin 1–4 (6), Kreosot 30–40, Koks und Verlust 20–30%.

¹⁾ Vorschrift der engl. Regierung, vgl. Klar, Holzverkohlungs, 1904, 223.

D. Holzteer.

(Bearbeitet von J. Budowski.)

I. Technologisches.

Bei der trockenen Destillation von Holz, das aus Zellulose ($C_5H_{10}O_6$), dem noch wenig erforschten Lignin oder Sklärogen ($C_{19}H_{24}O_{10}$) und daneben aus Wasser, Dextrin, Stärke, Zucker, Eiweißstoffen, Harzen, ätherischen Ölen, Gerbsäure, Farbstoffen, Mineralstoffen usw. besteht, erhält man zunächst Wasser und ferner leichter flüchtige organische Stoffe, weiterhin bei stärkerer Erhitzung durch Spaltung der Zellulose Essigsäure und durch Spaltung des Lignins Essigsäure, Methylalkohol und Azeton. Bei der Maximaltemperatur von etwa 400° , welche für die Teerbildung noch in Betracht kommt, entstehen nach Klarson ¹⁾ neben Holzkohle $C_{16}H_{10}O_2$, Wasser, Kohlensäure und Kohlenoxyd Teer, brauner, wäßriger Holzessig und Holzgase. Letztere werden verheizt oder unmittelbar zum Motorbetrieb an Ort und Stelle benutzt.

Der Teer ist im Holzessig teils gelöst, teils suspendiert.

Bei der Verkohlung von Nadelhölzern, die immer reich an Harz (Abietinsäure) sind, entstehen dementsprechend neben den übrigen Kohlenwasserstoffen des Teers besonders reichlich auch Terpene, die ebenfalls auf dem Holzessig schwimmen.

Die aus dem Rohholzessig nach ruhigem Stehen abgeschiedenen Teerprodukte heißen „Absetzteer,“ die in ihm aufgelösten Teerprodukte, welche durch Abdestillieren vom Lösungsmittel getrennt werden, heißen Blasen- oder Rückstandsteer.

Annähernde Zusammensetzung der Teerarten ²⁾:

	Laubholzteer		Nadelholzteer (Kienteer)		
	Absetzteer	Blasenteer		Absetzteer	
Essigsäure . . .	2,0 %	Essigsäure . .	8,0 %	Holzessig . .	12,0 %
Holzgeist . . .	0,6 „	Wasser . .	32,0 „	Terpene . . .	30,0 „
Wasser	18,0 „	Hartpechinkl.		Nadelholzteer	58,0 „
Leichtöle (0,97) .	5,0 „	Verlust . .	60,0 „		<u>100,0 %</u>
Schweröle (1,043)	10,0 „		<u>100,0 %</u>		
Holzteerpech . .	62,0 „				
Gase usw. . . .	2,4 „				
	<u>100,0 %</u>				

¹⁾ E. Iuon, Stahl und Eisen, 733 u. 771 (1907).

²⁾ M. Klar. Technologie der Holzverkohlung S. 57.

„Absetztee“ und „Blasentee“ 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 Absetztee naturgemäß reicher an wasserunlöslichen Kohlenwasserstoffen ist.

II. Eigenschaften der Teere.

a) Nadelholzteer. Seine charakteristischen Bestandteile sind neben Kienölterpenen (sog. russischem Terpentinöl), saure Bestandteile des Harzes (Abietinsäure), die bei der Destillation mit herübergerissen werden. Der wäßrige Auszug des Teers ist gelblich und reagiert sauer (bei Teer aus Kohlen infolge von Ammoniakgehalt alkalisch). Er läßt sich zum Unterschied von Buchenholzteer mit Fetten, z. B. Schweineschmalz zusammenschmelzen. Echter Nadelholzteer hat harzartigklebrige Beschaffenheit, ist hell und darf beim Trocknen nicht nachdunkeln. Guter Nadelholzteer soll auf Holzessig schwimmen, was durch den Gehalt an spezifisch leichtem Terpentinöl und leichtem Harzöl bedingt wird. Bei der Destillation des rohen Kienöls aus Kienteeröl gehen als leichteres Produkt noch die Essenzen „Kienöl“ (Terpentinölersatz) und später die schweren Kienteeröle über (s. S. 381).

b) Buchenholzteer. Schwarzbraune, ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, von scharfem, empyreumatischem, kreosotartigem Geruch. Der wäßrige Auszug reagiert sauer (Essigsäure) und nimmt den Geruch des Teeres an. Im Gegensatz zum Nadelholzteer enthält der Buchenholzteer mehrwertige Phenole und deren Derivate (Guajakol- und Pyrogallol-Derivate).

c) Birkentee (wird in Polen und im Gouvernement Minsk in Rußland gewonnen). Dünne, gelbgrünliche, nach Juchten riechende Flüssigkeit, spezifisches Gewicht (nach Hirschsohn¹) 0,926—0,945 bei 20°. In den Handel kommt der Birkentee meistens mit Tannentee verfälscht (Hirschsohn). Tannentee löst sich zum Unterschied von Birkentee vollständig in Spiritus (96 0/0), 96proz. Essigsäure und in Anilin. Bei der Bereitung von Juchtenleder findet Birkentee größere Verwendung. Er wird auch zur Likör-Aromatisierung benutzt.

¹) Pharmaz. Ztschr. f. Rußland, 1877, S. 213.

d) Unterscheidung verschiedener Holzteere
durch Löslichkeit.

Tabelle 74.

Art des Teeres	Löslichkeit in					Charakteristische Reaktionen ¹⁾
	Essigsäure (95 %ige)	Terpentinöl (französ.)	Chloroform	Äther (absol.)	Anilin	
Tannenteer	vollkommen löslich	löslich	löslich	löslich	löslich	Petrolätherauszug des Teeres färbt sich mit einer Kupferazetat-Lösung (1:1000) grünlich.
Buchenholzteer	agl.	wenig löslich	z. T. unlöslich	z. T. unlöslich	—	Petrolätherauszug des Teeres gibt mit einer Kupferazetat-Lösung (1:1000) keine Färbung.
Wachholderteer	unvollkommen löslich	löslich	—	—	löslich	Das Teerwasser (1:20) gibt mit Eisenchlorid-Lösung (1:1000) eine rote Färbung.
Birkenteer	agl.	löslich	—	—	z. T. unlöslich	Das Teerwasser (1:20) gibt mit Eisenchlorid-Lösung (1:1000) eine grünliche Färbung.
Espenteer	agl.	z. T. unlöslich	z. T. unlöslich	z. T. unlöslich	—	

E. Terpentinöl (Balsamterpentinöl) und dessen Surrogate.

I. Echtes Terpentinöl.

Gewinnung, Zusammensetzung.

Das wichtigste Lösungs- und Verdünnungsmittel für Lacke und Farben ist das echte Terpentinöl, das bei der Destillation des Rohharzes (Balsam) der Pinusarten mit Wasserdampf oder im Vakuum erhalten wird. Die Haupttypen sind amerikanisches und französisches Öl, ferner griechisches Öl von *Pinus halepensis*, das sehr reines Rechts-Pinen ist und vor dem Kriege wegen seiner Reinheit eine große 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

¹⁾ Hager, Handb. d. Pharmaz. Praxis, 2, 650.

und portugiesischen, aus dem Harz der *Pinus maritima* gewonnenen Öle hauptsächlich Links-Pinen (s. Tab. 75, S. 447); die amerikanischen Öle drehen meistens nach rechts, selten schwach links, je nachdem an der Produktionsstätte die eine oder andere Pinusart überwiegt¹⁾. Griechisches Öl dreht auch rechts. Über asiatische Öle siehe Tabelle 75, S. 447²⁾.

Die frühere Annahme, daß Terpentinöl, das leicht Sauerstoff aufnimmt, Ozon enthält, ist hinfällig. Nachgewiesen sind Wasserstoffsperoxyd und organische Superoxyde³⁾. Letztere, z. B. Kampferperoxyd, zerfallen mit Wasser in Kampfersäure 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 gebracht⁴⁾.

Griechisches Öl, und zwar der Balsam selbst wird zum Läutern der Weine in Griechenland benutzt. Das abgeschöpfte Öl ist dann öfter stark gelb gefärbt. Die Färbung ist durch Destillieren zu beseitigen.

II. Surrogate des echten Terpentinöls.

Als Ersatz- bzw. Zusatzstoffe zum echten Terpentinöl kommen außer dem sog. Lackbenzin (s. S. 187), höher siedenden Benzolkohlenwasserstoffen, wie Solventnaphtha und Schwerbenzol, gechlorten Kohlenwasserstoffen (Tetrachlorkohlenstoff, kurz Tetra genannt oder Trichloräthylen, kurz Tri genannt), insbesondere die dem echten Terpentinöl genetisch und ihrer Zusammensetzung nach näher stehenden leichten Destillationsprodukte von Kolophonium (Harz- oder Terpentinessenzen), Holzterpentinöle, Kienöle sowie gewisse Kampferölfractionen (s. S. 727) in Betracht⁵⁾.

¹⁾ *Gildemeister-Hoffmann*, 2, 12; *Schimmel & Co.*, Ber. April 1912, S. 122 ff.

²⁾ *Chem. Umsch.* 20, 60 (1913).

³⁾ *Kingzett*, *J. Chem. Soc.* 27, 511 (1874) usw. nach *Gildemeister-Hoffmann*.

⁴⁾ *Ber.* 31, 3046 (1898).

⁵⁾ 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.

a) Kienöl.

Kienöl wird bei der trocknen Destillation harzreicher Wurzelstöcke von Kiefern oder von kienigen Ästen der Kiefern als Nebenprodukt (s. S. 441) gewonnen, ist dem Terpentinsöl ähnlich, heißt auch russisches oder polnisches Terpentinsöl und wird als Ersatz oder Zusatz zum echten Terpentinsöl benutzt. Es wird im östlichen Deutschland, Polen, Finnland und Schweden gewonnen, indem der bei der Destillation der Wurzelstämme etc. entstehende rohe Kienteer in das leichte Kienöl und schweres Kienteeröl (für Bohröle usw. s. S. 341) getrennt wird. Das Kienöl enthält neben wenig Rechts-Pinen und Dipenten, Limonen, Cymol und Sesquiterpen hauptsächlich Sylvestren $C_{10}H_{16}$, das bei $170-180^{\circ}$ siedet und rechtsdrehend ist. Die Gewinnung von Kienöl in den besetzten Gebieten Rußlands beschreiben O. Lange ¹⁾ und H. Harkort ²⁾.

b) Holzterpentinsöl ³⁾.

Bei der trocknen Destillation oder Verkohlung von harzhaltigen Hölzern und Rektifizieren des Teers (s. S. 441) oder durch Extraktion mit heißem Harz, aus welchem durch überhitzten Dampf das Öl abgeschieden wird, wird sog. Holzterpentinsöl gewonnen, das Pinen, Dipenten, Pentan, Penten, Pinol, Heptin enthält. Auch durch direkte Destillation des Holzes mit überhitztem Dampf wird ein Öl gewonnen, aus welchem durch Rektifikation das als Terpentinsölersatz dienende, diesem sehr ähnliche Holzterpentinsöl gewonnen wird. Es hat schärferen unangenehmeren Geruch als reines Terpentinsöl und nimmt im allgemeinen weniger Jod auf als echtes Terpentinsöl (s. Tab. 75 S. 447).

¹⁾ Deutsche Parf.-Ztg. **2**, 256 (1916) durch Ber. v. Schimmel & Co., April 1917, S. 79.

²⁾ Z. angew. Chem. **29**, I. 361 (1916); Ber. v. Schimmel & Co., April 1912, S. 124.

³⁾ Veitch u. Donk, Wood turpentine, its production, refining, properties and use. U. S. department of agriculture, Bureau of chemistry, Bulletin Nr. 144, 1911 durch Berichte von Schimmel & Co., April, 1912, S. 120 ff. French u. Withrow, Journ. Ind. Eng. Chem. **6**, 248 (1914); Referat Ber. v. Schimmel & Co., April 1914, S. 94. Adams u. Hilton, Journ. Ind. Eng. Chem. **6**, 378 (1914), Ber. v. Schimmel & Co., April 1915, S. 49, Whitaker u. Bates, Journ. Ind. Eng. Chem. **6**, 289 (1914), Ber. Schimmel & Co. April 1915, S. 50; Adams, ebenda **7**, 957 (1915), Ber. Schimmel & Co., Okt. 1915, S. 58.

Farbenreaktionen zur Unterscheidung beider Terpentinölsorten haben keinen Wert ¹⁾. Gildemeister (Privatmitteilung) nennt nur das durch Dampfdestillation aus Holz gewonnene Öl „Holzterpentinöl“. Das durch trockene Destillation aus harzhaltigem Holz erhaltene Öl nennt er „Kienöl“.

Außer den vorstehend beschriebenen Holzterpentinölen werden als solche noch die gereinigten ätherischen Öle bezeichnet, welche bei der Gewinnung von Zellstoff aus Holz nach dem Sulfat- und dem Sulfitprozeß erhalten werden ²⁾. 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 terpeninähnlichem Charakter, das den harzreichen Teilen des Holzes entstammt, und zwar auf 1 Tonne Zellulose aus Fichtenholz etwa 1—1,5 kg Öl, aus Kiefernholz etwa 10 kg Öl; infolge Gehalts an Merkaptanen und anderen organischen Schwefelverbindungen, z. B. Methylsulfid, riecht es widerlich. Es wird gereinigt und ist dann dem Terpentinöl sehr ähnlich: $d_{15} = 0,866/864$, $[\alpha]_{D_{20}} = + 17,05$ bis $+ 18,55^{\circ}$; $n_{20} = 1,4715/727$; Kp. 154—155 und 167 bis 168°. Es besteht vorwiegend aus d- α -Pinen und enthält außerdem β -Pinen.

Die beim Sulfitprozeß zu gewinnenden terpeninähnlichen Produkte beschreiben Klason ³⁾, Bergström ⁴⁾ und Z. Kertész ⁵⁾. Klason erkannte als Bestandteil Cymol. Nach Kertész enthält das Rohöl 80 % Cymol, das durch Oxydation zu Isopropylbenzoesäure und Terephtalsäure nachgewiesen wurde, ferner ein Sesquiterpen vom Kp. 136—138° (9 mm), ein Diterpen und in den höchstsiedenden Teilen einen festen, bei 67° schmelzenden weißen Körper, der in Alkohol unlöslich ist.

¹⁾ Parry, The Chemist and Druggist, 1912, S. 340; Chem. Zentralbl. 1912, 2, 1157.

²⁾ O. M. Halse und H. Dedichen, Berichte Chem. Ges. 50, 623 (1917), Ber. v. Schimmel & Co., April/Okt. 1917, S. 76ff.

³⁾ Ber. Chem. Ges. 33, 2343 (1900), Ber. v. Schimmel & Co., April 1901.

⁴⁾ Svensk Pappers Tidning 11, 130 (1914) durch Ber. v. Schimmel & Co., April/Okt. 1917, S. 78.

⁵⁾ Chem.-Ztg. 40, 945 (1916).

Tabelle 75.

Unterscheidung von Terpentinsöl und dessen Surrogaten.

Material	Spez. Gew. + 15° × 1000	Siedegrenzen ° C	Brechungs- koeffizient n bei 15°	Optisches Drehungs- vermögen [α] _D	B = Brom- zahl J = Jod- zahl	
Echtes Terpentinsöl frisch	862/889	155—162 (75—80%) Rest bis 175°	1,471/474	französisch — 29 bis — 34,8, amerika- nisch ¹⁾ + 9, bis + 14°, griechisch + 39°	B > 1,0 meistens 2,15 — 2,3 ²⁾ J = 350—400	
Regeneriertes Terpentinsöl ³⁾	856/874	Beginn 164—170, bis 165° 0—10 % bis 175: 75—100%	1,476/479	+ 0,08 bis + 6,7°	B = 1,6—1,9	
Kienöl	865/874	170—180°	—	+ 14 bis + 24°	B = 1,6—1,9	
Holzterpen- tinsöl	dampfdestilliert	859/915	Beginn 153—177 bis 170° 0—95% „ 185° 20—98%	1,467/476 bei 20°	+ 16,5 bis + 36,1°	J = 300/362
	durch trockene Destillation	857/898	Beginn 150/166 bis 170° 0—93% „ 185° 61—97%	1,467/481 bei 20°	+ 34,4 bis + 77,6°	J = 300/398
Harzessenz	—	< 150°	—	—	—	
Benzine Kp. 100—180°	amerikanisch	734	100—180°	1,419/450	fast 0	verschwin- dend klein oder 0
	russisch	770/789	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.
	galizisch	760/766	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.
	indisch	781/803	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.
Patentterpentinsöl (d. h. Schwerbenzin)	820	160—200°	dgl.	dgl.	dgl.	
Benzol	885	80°	1,502	0	0	
Toluol	870	111°	1,489	0	0	
Xylol	868	133°	1,496	0	0	
Solventnaphtha	869/882	125—200°	1,498/501	0	0	
Schwerbenzol	920/945	—	1,525	0	0	
Tetrachlorkohlenstoff CCl ₄	1599	77/78°	—	0	0	
Trichloräthylen C ₂ HCl ₃	1470	88°	—	0	0	

Fußnoten 1—3 s. folgende Seite.

III. Untersuchungsmethoden.

Die nachstehend unter a und b für reines Terpentinöl angegebenen Eigenschaften beziehen sich nur auf frisches Öl.

a) Physikalische Prüfungen.

1. Spezifisches Gewicht, vgl. Tab. 75.

Ausdehnungskoeffizient des Terpentinöls = 0,00100; Änderung des spez. Gewichts für 1° Temperaturunterschied = 0,00085.

2. Siedegrenzen, vgl. Tab. 75.

3. Brechungskoeffizienten, vgl. Tab. 75.

Größere Mengen von Benzolkohlenwasserstoffen sind aus den Brechungs-exponenten der Mischung, kleinere Mengen aus denjenigen der Destillat-fractionen zu erkennen. Umrechnungsfaktor des Brechungskoeffizienten auf 15° beträgt 0,00035 für 1°.

4. Optisches Drehungsvermögen, s. Tab. 75.

b) Chemische Prüfungen.

5. Bromzahl, s. Tab. 75.

Terpentinöle und Kienöle enthalten eine Doppel- und eine Brückenbindung und absorbieren dementsprechend 2 Mol. Brom; Benzine, Benzolkohlenwasserstoffe, gechlorte Kohlenwasserstoffe nehmen nur verschwindend geringe Mengen oder kein Brom auf. Die Bromzahl gibt an, wieviel Gramm Brom von 1 cm³ Terpentinöl bei etwa 20° aufgenommen werden.

Zu einer Lösung von 0,5 cm³ Terpentinöl in 50 cm³ absol. Alkohol und 5 cm³ 25proz. Salzsäure läßt man aus einer Bürette eine Lösung von 13,926 g trockenem Kaliumbromat und 49,633 g Bromkali in 1 l Wasser

1) Indisches Terpentinöl von *Pinus excelsa* hat $[\alpha]_D = +42^{\circ}30'$. Die Öle von *Pinus Khasya* haben $[\alpha]_D = -0,76^{\circ}$, von *Pinus longifolia* $[\alpha]_D = 5^{\circ}30'$, 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) Wird als Nebenprodukt bei der synthetischen Herstellung von Kampfer aus amerikanischem Terpentinöl gewonnen und enthält neben Pinen und Limonen noch Terpeneol, Terpinen und Cymol, die erst gegen 175° sieden (s. Semmler, Die ätherischen Öle, 1906, 3, S. 359.).

(1 cm³ der Bromid-Bromatlösung = 40 mg Br) hinzutropfen, bis das freiwerdende Brom nicht mehr verschluckt wird und die Terpentinslösung 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.

Nach Schreiber und Zetsche¹⁾ verbrauchen 0,5 cm³ reines Terpentinöl wenigstens 25 cm³ Bromid-Bromatlösung, geringerer Verbrauch deutet auf Verfälschung²⁾.

6. Löslichkeit in Alkohol. Reine Terpentinöle lösen sich bei Zimmerwärme in 5—12 Teilen 90 proz. Alkohol. Mineralöldestillate sind darin fast unlöslich.

7. 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 Marcusson³⁾ verbesserten Verfahren:

Der mit 30 cm³ rauchender Salpetersäure beschickte Meßkolben (Fig. 121) wird durch Eintauchen in eine 15proz. 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 hinzufließen. Die Zuflußzeit kann 1/2

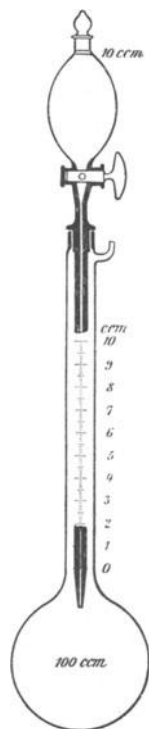


Fig. 121. Apparat zur Bestimmung von Benzin in Terpentinöl.

¹⁾ Chem.-Ztg. 23, 686 (1899).

²⁾ Erbringung des umgekehrten Nachweises von Terpentinöl in Mineralöl s. S. 185; 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 Kristalle werden durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Methylalkohol gereinigt. Schm. 102—103°. Läßt man diese Kristalle in Gegenwart von Alkohol auf Benzylamin einwirken, so erhält man das charakteristische, bei 122—123° schmelzende Pinennitrolbenzylamin.

³⁾ a. a. O. Lieferant des Apparates: Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N.

bis 1 h betragen; je höher der Benzingehalt, desto schneller läßt man das Öl zutropfen.

Nach beendeter Reaktion läßt man noch $\frac{1}{4}$ 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.

Von dem Reaktionsgemisch wird die untere Schicht in einen mit 150 cm³ Wasser beschickten $\frac{1}{2}$ l-Meßkolben abgelassen, dessen Hals eine 10 cm³ umfassende Teilung in $\frac{1}{10}$ cm³ aufweist. Hierbei tritt beträchtliche Erwärmung, und je nach Menge der gelösten Benzinbestandteile mehr oder weniger Ölausscheidung ein. Die im Scheidetrichter verbleibende unangegriffene Ölschicht wird mit Wasser gewaschen und auf Brechungsexponent, spez. Gewicht und ev. 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 Öltropfen in oder auf der Flüssigkeit, so liegt Verdacht auf Zusatz von Benzolkohlenwasserstoffen vor; man prüft dann nach S. 451 weiter.

Die erkaltete Flüssigkeit wird im Scheidetrichter mit 100 cm³ 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 cm³ Wasser und 50 cm³ Alkohol) und schließlich wieder mit Wasser gewaschen.

Die mit Chlorkalzium getrocknete Ätherlösung wird filtriert, abdestilliert und der Rückstand nach kurzer Erhitzen auf dem Wasserbad gewogen. Der Rückstand stellt ein rotbraunes Öl dar (aromatische Nitroverbindungen) und ist auf cm³ umzurechnen (mittleres spez. Gew. 1,15), da die Benzinbestimmung von Anfang an volumetrisch ausgeführt wurde. Die so erhaltenen Resultate differieren um $\pm 2\frac{1}{2}\%$ von den theoretischen.

Nach Tab. 76 kann man aus dem spez. Gewicht der in Salpetersäure unlöslichen Anteile auf die Herkunft des Benzins schließen.

Tabelle 76.

Prüfung von Terpentinölersatzmitteln (Benzinen) auf Herkunft.

Herkunft des Benzins	spez. Gew.	In Salpetersäure lösl. Anteile %	Spez. Gew. der in Salpetersäure unlösl. Anteile
Sumatra (Kp. 100—180°)	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	

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.

8. Benzolkohlenwasserstoffe werden nach Marcusson¹⁾ ebenfalls mit Hilfe der Salpetersäureprobe nachgewiesen. Die nach S. 450 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 Raunteile durch 1,15 dividiert.

9. Gechlorte Kohlenwasserstoffe haben gemäß Tab. 75 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.

10. Kienölnachweis (s. S. 381). Beim Behandeln mit Azetanhydrid 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 gelbbraune Schicht auch ziemlich bald bilden²⁾.

Nach Herzfeld gibt Kienöl, im Gegensatz zu reinem Terpentinöl, mit wäßriger schwefliger Säure geschüttelt Gelblichgrünfärbung.

Nach Stephan³⁾ beruht die Reaktion auf dem Gehalt des Kienöls an Terpinen und Terpinolen.

Gut gereinigte, z. B. nach dem Kaasschen Verfahren raffinierte Kienöle geben diese Reaktion nicht mehr scharf.

¹⁾ Chem.-Ztg. 36, 413 (1912).

²⁾ Z. öff. Chem. 9, 456 (1903).

³⁾ Private Mitteilung.

β) Probe nach Wolff¹⁾: 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 25proz. Salzsäure zugefügt und 10s 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 gehen gar keine oder hellgelbe, grünstichige Färbung; die Säure färbt sich in diesem Falle nur schmutzig hellbraun.

γ) Nach Utz²⁾ geben alle Kienöle auch in Mischungen mit Terpentinöl mit offizineller Zinnchlorürlösung (Bettendorfs Reagens) himbeerrote Färbung der Zinnchlorürlösung oder des Öles, während reine Terpentinöle nur Orangegelb- oder Gelbfärbung geben.

δ) Prüfung nach Piest³⁾: Man schüttelt 5 cm³ des Öles mit 5 cm³ Essigsäureanhydrid, gibt unter Köhlen mit fließendem Wasser 10 Tropfen konz. Salzsäure und nach dem Abköhlen noch 5 Tropfen hinzu. Nach Durchschütteln bei Zimmerwärme beobachtet man 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.

11. Prüfung auf Harzessenzen. Wiederholt werden die leichten, unter 150° siedenden und sich schon dadurch verratenden Harzölessenzen 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 „Terpentinessenz“ und „Harzessenz“ oder „Pinolin“. Letzteres sei das bis etwa 230° übergehende Produkt der Kolophoniumdestillation, während Terpentinessenz 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 Indizes nur 0,0035 bis 0,004 betragen, bei 1 % Harzöl bereits 0,006.

Nach Grimaldi⁴⁾ geben Harzessenzen beim Erwärmen mit der

¹⁾ Farbenztg. **17**, 21 (1910/11).

²⁾ Chem. Umsch. **12**, 100 (1905).

³⁾ Chem.-Ztg. **36**, 198 (1912).

⁴⁾ Chem.-Ztg. **31**, 1145 (1907).

gleichen Menge konz. Salzsäure und 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 % nachweisen lassen sollen.

12. Wertbestimmung von rohen Terpentinölen aus Holz und Sulfatterpentinölen.

Zur Wertbestimmung roher Terpentin- und Teeröle destilliert J. Klinga¹⁾ 150 cm³ Ölaus kurzhalsigem Kolben mit aufgesetztem Dephlegmator bei einer Geschwindigkeit von 3–4 cm³ in 1 min. Die Fraktion von 150 bis 180° wird getrennt aufgefangen und mit 10proz. Natronlauge geschüttelt; der unlösliche Rest dieser Fraktion wird als „Wertzahl“ für den Terpentinölgehalt angesehen. Klinga untersuchte besonders die bei der Holzverkohlung und dem Sulfatzelluloseprozeß erhaltenen Rohöle und fand die in nachstehender Tabelle angeführten Werte:

Tabelle 77.
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
Trockenverkohlungsöl . . .	0,913	14	91	45	86
„ „ „ „	0,903	6	110	34	105
Schaumöl vom Carbo-Ofen .	0,895	9	109	32	109
Öl „ „ „ „	0,925	18	85	47	81
Rohes Sulfatterpentinöl .	0,873	1	134	15	134
„ „ „ „	0,873	3	134	13	134

13. Lieferungsbedingungen für Terpentinöl und Kienöl.

Bedingungen der Kgl. 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,

¹⁾ D. Parf.-Ztg. 3, 107; Ref. Chem. Umsch. 24, 91 (1917).

Tabelle 78.

Bedingungen von Eisenbahnverwaltungen für Terpentinöl¹⁾.

Staat	Äußere Erscheinungen	Spez. Gewicht 15°	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	undestillierbarer Rückstand unter 1 %	Bestens rektifiziert, keine Beimengungen durch Harze, fremde Kohlenwasserstoffe usw.
Sachsen ²⁾ 1913	klar, wasserhell bis schwach gelblich	0,860 bis 0,880 bei 20°	zwischen 150 u. 165° mindestens 75 %, zwischen 165 und 185° höchstens 25 %	Rein, vollständig frei von fettigen Bestandteilen und sonstigen Verunreinigungen ³⁾ , bei Verdunstung bei Zimmerwärme höchstens 2,5% Rückstände.
Württemberg 1904	wasserhell und milder, nicht belästigender Geruch	0,860 bis 0,890	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 Bänder hinterlassen. Mit gleichem Volumen Salmlakegeist geschüttelt, müssen sich beide Schichten klar und farblos abscheiden.
Baden 1910				
Reichslande 1912	dünnflüssig und farblos	0,86	—	Gut rektifiziert, muß sich ohne Rückstand verflüchtigen und zum Verdünnen von Farben gut geeignet sein.

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 trocken und darf nicht nachkleben.

¹⁾ Anfang 1913 gültig.

²⁾ Terpentinölersatz: klar und farblos, milder Geruch, neutral, spez. Gew. bei 15° > 0,78. Zwischen 120 und 180° mindestens 99 % Destillat; fp > 21°. Bei Zimmerwärme Spuren nicht flüchtiger Stoffe; Verdunstungsgeschwindigkeit nicht wesentlich schneller als bei reinem Terpentinöl.

³⁾ Frei von Destillaten aus Erdöl, Stein- und Braunkohlenteer, Harz und Kien.

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.

F. Steinkohlenteer und ähnliche Produkte (Ölgasteer, Wassergasteer, Hochofenteer usw.)

(Literatur: Lunge-Köhler, Industrie des Steinkohlenteers, Bd. 1.)

I. Gewinnung, Zusammensetzung und Verwendung roher Steinkohlenteere und ähnlicher Stoffe.

Steinkohlenteer wird in vorwiegender Menge im Kokereibetrieb (Zechen- oder Koksofenteer), in zweiter Linie bei der Herstellung von Leuchtgas und Koks als Nebenprodukt erhalten (Gasteer). Eine mehr untergeordnete Rolle spielt der bei der pyrogenen Zersetzung von Ölgas erhaltene Ölgasteer, Wassergasteer, sowie der in der Roheisenindustrie entfallende Hochofenteer. Die Ausbeute an Teer beträgt bei der Leuchtgasbereitung etwa 4,7% der Kohle, bei der Koksfabrikation 2—6%, je nach Kohle und Ofenkonstruktion.

Seine Farbe verdankt der Teer hauptsächlich suspendiertem freien Kohlenstoff und dunklen hochmolekularen Kohlenwasserstoffen. Das spez. Gewicht schwankt bei Steinkohlenteer zwischen 1,1 und 1,28, bei anderen Teeren innerhalb ziemlich weiter Grenzen von 0,954—1,220¹⁾. In der Regel liegt das spez. Gewicht der Steinkohlenteere über 1, nur Hochofenteer und Ölgasteer können (je nach der Art der Vergasung) auch spez. Gewicht < 1 haben.

In der Hauptsache besteht der Steinkohlenteer aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, daneben sind Phenole, Pyridine, Thiophene vorhanden.

Die Bedürfnisse des Krieges haben die Aufmerksamkeit auf die Frage gelenkt, durch Verkokung der Steinkohle bei tiefer Temperatur einen Teer zu erhalten, der mehr gesättigte bzw. naphthenartige Kohlenwasserstoffe enthält. Die erste wichtigere

¹⁾ Lunge-Berl, III. Bd., 375.

Arbeit auf diesem Gebiete hat E. Börnstein¹⁾ ausgeführt. Er erhielt durch Verkokung bei tiefen Temperaturen bis zu 450° Teere, deren spez. Gewicht meistens < 1 war. Die indifferenten Anteile enthielten reichlich Leichtöl, wenig Benzole, sehr wenig Anthrazen und Naphthalin, keine Thiophene, aber 1,7% nach Holde abgeschiedener Hartparaffine. Nach dem Del-Monte-Schwelprozeß²⁾ gelingt es, durch Verkokung von Steinkohle bei niedrigerer Temperatur einen Teer zu erhalten, der mehr aliphatischen Charakter besitzt als aromatischen, also mehr dem Braunkohlenteer und Erdöl ähnelt als dem Steinkohlenteer. Ebenso erhielten Pictet und Bouvier³⁾ bei der Vakuumdestillation von Steinkohlen einen Teer, der leichter als Wasser ist, petroleumartig riecht, keine Phenole, aber erhebliche Mengen Basen und ein Gemisch von hydroaromatischen naphthenartigen Kohlenwasserstoffen, C_9H_{18} bis $C_{13}H_{26}$ neben sauerstoffhaltigen Verbindungen enthält. Die Verbindungen $C_{10}H_{20}$ und $C_{11}H_{22}$ stimmen in ihren Eigenschaften vollkommen mit den aus kanadischem Erdöl isolierten Verbindungen überein. Die höheren Fraktionen ergaben bei der Vakuumdestillation (15 mm) einen bei 62—63° schmelzenden kristallisierten Kohlenwasserstoff, $C_{30}H_{60}$, der in der Kohle präexistiert und durch Extraktion derselben mit Benzol erhalten werden konnte. Aus Saarkohle erhielten Pictet und Kaiser⁴⁾ auf diese Weise eine dickflüssige Masse vom spez. Gew. 1,0, von welcher 28% bei der Wasserdampfdestillation übergingen. Im Destillat fand sich Dihydrotoluol C_7H_{10} , Dihydro-m-Xylol C_8H_{12} , Dihydromesitylen C_9H_{14} , Naphthene $C_{12}H_{24}$ und $C_{13}H_{26}$, Naphthalin $C_{10}H_8$ und Dihydrofluoren $C_{13}H_{12}$. Der von Franz Fischer und W. Glud⁵⁾ vielfach studierte Tieftemperaturteer zeigte schwache Rechtsdrehung, so daß also durch die Vakuumdestillation bei 450° die Drehung der Kohleprodukte nicht völlig zerstört wird.

Der Teer der deutschen Gasanstalten (Horizontal- und Schrägretorten) zeigte nach G. Krämer⁶⁾ im Durchschnitt früher folgende Zusammensetzung:

¹⁾ J. Gasbel. 49, 627/30 und 667/71 (1906).

²⁾ Braunkohle 11, 607 (1912).

³⁾ Ber. 46, 3342, (1913); 48, 926 (1915).

⁴⁾ Chem.-Ztg. 40, 211 (1916).

⁵⁾ Ber. 50, 111 (1917).

⁶⁾ J. Gasbel. 34, 225 (1891).

Reihe C_nH_{2n-6} (Benzol und Homologe)	2,50
„ $C_nH_{2n-7}OH$ (Phenol und Homologe)	2,00
„ $C_nH_{2n-7}N$ (Pyridin- und Chinolinbasen)	0,25
„ C_nH_{2n-12} (Naphthalin, Azenaphthen)	6,00
„ C_nH_n (Schwere Öle)	20,00
„ C_nH_{2n-8} (Anthrazen, Phenanthren)	2,00
„ $C_{2n}H_n$ (Asphalt, lösliche Bestandteile des Pechs) . .	38,00
„ $C_{3n}H_n$ (Kohle, unlösliche Bestandteile des Pechs) . .	24,00
Wasser, ammoniakhaltig	4,00
Gase (Verlust bei Destillation)	1,25
	100,00%

Vertikalretortenteer ergab nach Schäfer¹⁾ wesentlich andere Ergebnisse, wie folgende Gegenüberstellung der Ausbeuten bei Benutzung derselben Kohle zeigt:

	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
Anthrazenöl über 270°	29,30	18,80
Pech	34,10	58,13

So zeigt auch ein Gasteer aus Glovers Kammeröfen nur 11,1% freien Kohlenstoff, gegenüber 23,2% bei der Verarbeitung im gewöhnlichen Retortenofen.

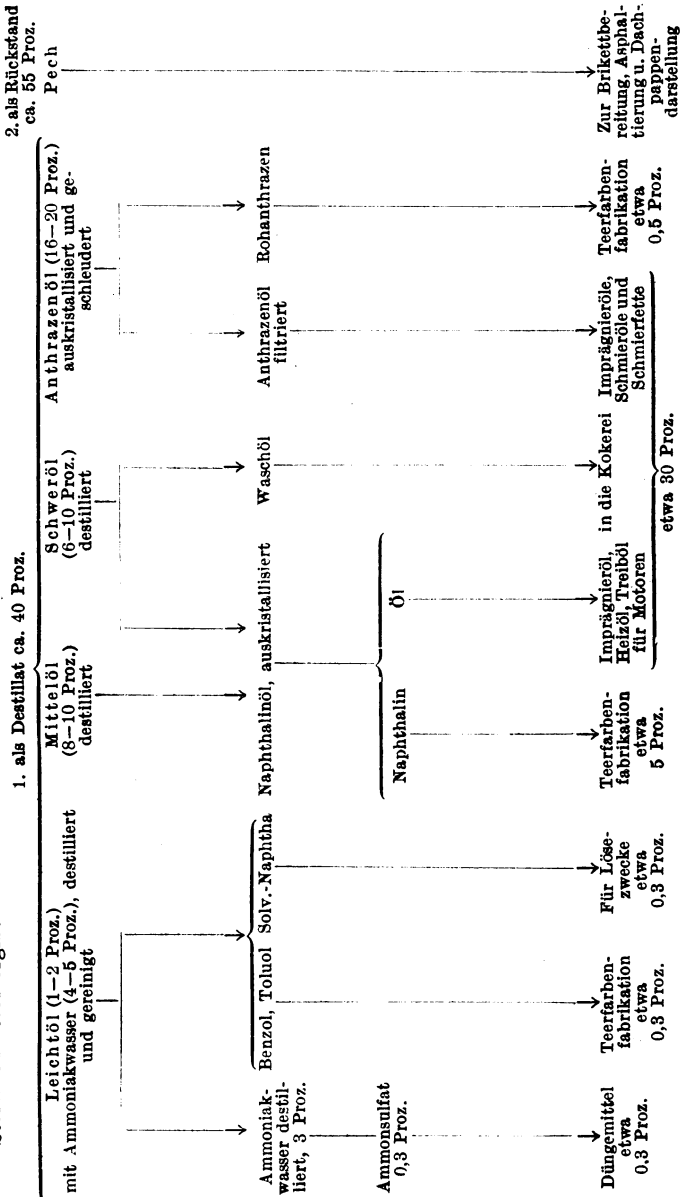
Eine genaue Zusammenstellung aller bisher im Steinkohlenteer gefundenen und vermuteten Bestandteile findet sich in Lunge-Köhler, S. 221 ff.

Der undestillierte Steinkohlenteer wird zur Heizung der Gasretorten, zur Konservierung von Holz, Stein und Eisen (s. III. Imprägnieröle), zur Dachpappenfabrikation, als Zusatz zu Naturasphalt (Nachweis s. S. 382/83, 404), zur Rußfabrikation usw. verwendet. Durch Destillation des Teers 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. 458 angegebenen Tafel hervor.

Zechenteere (Koksofenteere) sind meist dünnerflüssig als Gasteere, besitzen nicht über 10—12% freien Kohlenstoff, häufig

¹⁾ Einrichtung und Betrieb eines Gaswerks. München 1909. S. 194.

Verarbeitung von Steinkohlenteer in der Aktiengesellschaft für Teerverwertung in Meiderich.
Steinkohlenteer ergibt



nur 2—6%. Nach Spilker¹⁾ zeigen die Teere aus den Koksofenanlagen des Ruhrgebietes bei einem spez. Gewicht 1,145—1,191 folgende Zusammensetzung:

	%
Wasser	2,69
Leichtöl	1,38
Mittelöl	3,46
Schweröl	9,93
Anthrazenöl	24,76
Pech	56,44
Verlust	1,34

Hochofenteere werden hauptsächlich in Schottland gewonnen, wo die Hochöfen nicht mit Koks, sondern mit Kohlen geblasen werden. 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.

Zusammensetzung eines Hochofenteeres nach Smith²⁾:

	%		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.

Wassergasteer. Einen dem bei der Leuchtgasbereitung gewonnenen ähnlichen Teer erhält man bei der Wassergasdarstellung (s. S. 219). Der rohe Teer enthält bis 30% neutrales Wasser und ist davon nur schwer zu befreien. Nach Lunge³⁾ ist dieser Teer weniger wertvoll infolge seines hohen Gehaltes an Paraffinen. Ein Teer aus mit russischem Rohöl karburiertem Wassergas hatte nach Mathews und Goulden⁴⁾ folgende Zusammensetzung:

¹⁾ Kokerei und Teerprodukte.

²⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1883, 495.

³⁾ Lunge-Köhler S. 200.

⁴⁾ Gas World 16, 625; Wagner-Fischers Jahresbericht 1892, S. 77.

	%
Benzol	1,19
Toluol	3,83
Leichte Paraffine	8,51
Solvent-Naphtha	17,96
Phenole	Spuren
Mittelöle	29,44
Schweröle	24,26
Naphthalin	1,28
Anthrazen, roh	0,93
Koks	9,80
	97,20%

Wassergasteer enthält gewöhnlich nur Spuren von freiem Kohlenstoff und besteht im wesentlichen aus noch unzersetztem Gasöl sowie aromatischen Zersetzungsprodukten desselben. Gut entwässerter Wassergasteer ergibt im Großbetrieb ¹⁾:

	%
Leicht- und Mittelöle bis 230°	etwa 22
Schweröle bis 300°	„ 30
Anthrazenöle über 300°	„ 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 durch sein geringeres spez. Gewicht und das nahezu gänzliche Fehlen phenolartiger und basischer Substanzen. Ölgasteer zeigt fast dieselbe Farbe und ähnlichen Geruch wie Steinkohlenteer, ist aber dünnerflüssig als dieser; der Gehalt an freiem Kohlenstoff dürfte 20—22% nicht übersteigen.

Analyse von Ölgasteer aus Gasöl der sächsisch-thüringischen Braunkohlenteerindustrie (nach Scheithauer):

	%
Vorlauf: von 70—150°	5—10
Leichtöl: von 150—200°	5—10
Mittelöl: von 200—250°	20
Schweröl: von 250—300°	20
Anthrazenöl: über 300°	30
Pech und Verlust	10

In einem Ölgasteer derselben Provenienz fand Würth ²⁾:

¹⁾ Lunge-Köhler S. 201.

²⁾ Dissertation, München 1904.

	%
Benzol	1,00
Toluol	2,00
Xylole	1,30
Verharzbare Öle unter 150°	1,00
Öl von 150—200°	1,50
Öl von 200—300°	26,60
Öl von 300—360°	12,60
Naphthalin	4,90
Rohanthrazen	0,58
Phenole	0,30
Basen	Spuren
Asphalt	22,00
Freier Kohlenstoff	20,50
Wasser (neutral)	4,00

II. Untersuchung der Rohteere.

a) **Spezifisches Gewicht.** Diese Bestimmung muß etwas anders ausgeführt werden als bei Ölen (S. 2 ff.). Der Wassergehalt des Teeres ist zu berücksichtigen.

Zur Entfernung des mechanisch beigemengten Wassers stellt man den Teer in einem großen bedeckten Becherglas 24 h lang in warmes Wasser (nicht über 50°) und entfernt dann das an der Oberfläche angesammelte Wasser durch Abgießen sowie Bepuffen mit Filtrierpapier. Den wasserfreien Teer läßt man dann auf Zimmerwärme abkühlen. Man bedient sich zweckmäßig nach Lunge¹⁾ eines Wäagegläschens (Fig. 122), in dessen Glasstopfen man einen 2 mm weiten und 2 mm tiefen Kerb a hineinfeilt.

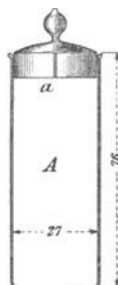


Fig. 122. Wäagegläschen nach Lunge.

Man bestimmt das Gewicht (a) des Gläschens, füllt es bis zum Rand mit Wasser von 15° und wägt wieder (b). Nach Entleerung und Trocknung gibt man etwa bis zu $\frac{2}{3}$ der Höhe Teer hinein und stellt es 1 h lang mit abgenommenem Deckel in warmes Wasser, um alle Luftblasen aus dem Teer zu entfernen. Dann läßt man abkühlen und wägt Glas + Teer (c). Man füllt mit Wasser auf, setzt den Deckel auf und läßt bei konstanter Temperatur stehen. Nach Abtupfen des aus dem Kerb herausgetretenen Wassers und Abtrocknen des Apparates wägt man wieder (d).

Das gesuchte spezifische Gewicht ist dann $(c - a)/(b + c - a - d)$.

b) **Bestimmung des freien Kohlenstoffs nach Köhler²⁾:**

10 g Teer werden mit einer Mischung von je 25 g Eisessig und Toluol am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt und die Flüssigkeit durch 2 ineinander

¹⁾ Z. angew. Chem. 7, 449 (1894).

²⁾ Dingl. Polyt. J. 270, 233.

geschobene, gewogene Filter filtriert. Man wäscht mit heißem Toluol so lange nach, bis dieses farblos abläuft, trocknet die Filter bei 120° bis zur Gewichtskonstanz und wägt zurück. Die Gewichts-differenz ergibt dann unmittelbar den Gehalt der Probe an freiem Kohlenstoff.

Die Kohlezahl des Teeres liefert wertvolle Anhaltspunkte für die Pechausbeute und die Verarbeitungsfähigkeit; denn je kohlereicher ein Teer ist, um so größer ist die Gefahr des Übersteigens bei der Destillation.

c) **Wassergehalt.** Zur Bestimmung des Wassergehalts im Teer sind verschiedene Methoden vorgeschrieben¹⁾; die Destillation mit Xylol nach Hofmann-Marcusson (S. 104) wird auch hier zum Ziele führen.

d) **Destillationsprobe** s. S. 467 sowie Lunge-Köhler S. 499.

III. Untersuchung der rohen Teerdestillate und Rückstände.

Durch Destillation zerlegt man den Rohteer in folgende Fraktionen:

Leichtöl bis 170°,
Mittelöl bis 230°,
Schweröl bis 270°,
Anthrazenöl bis zum Schluß der Destillation,
Steinkohlenteerpech als Destillationsrückstand.

Das Mittelöl wird nach mehrtägigem Stehen event. noch künstlich abgekühlt und dann durch Filtrieren und Pressen von Naphthalin befreit; ebenso behandelt man das Schweröl und vereinigt das daraus gewonnene Rohnaphthalin mit dem aus dem Mittelöl abgepreßten. In ähnlicher Weise gewinnt man aus dem Anthrazenöl das Anthrazen, indem man 3—4 Tage stehen läßt (es kristallisiert nur langsam) und dann durch Leinwand filtriert und abpreßt.

a) **Leichtöl** ist gelb bis dunkelbraun gefärbt, leicht beweglich, spez. Gewicht 0,910 bis 0,950, 90% siedend bis 200°. Siedebeginn ist gewöhnlich 80—90°; es siedend 30—50% bis 120° (Grenze der Anilinbenzole); 50—80% bis 160° (Grenze für die Xylole), Rest bis zu 90% zwischen 170 und 230°. Leichtöl aus Koksofenteer enthält häufig noch viel höher siedende Anteile.

1. Prüfung auf Phenole. a) 100 cm³ Öl werden mit 100 cm³ Natronlauge (spez. Gewicht 1,100) geschüttelt. Je 1 cm³ Zunahme der Laugen-

¹⁾ Lunge-Berl, Bd. III, S. 386 ff.

schicht 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 cm^3 1% in Rechnung gestellt. Das Mittel aus beiden Bestimmungen gilt als wahrer Gehalt an sauren Ölen.

b) Prüfung auf organische und anorganische Säuren (nach Vorschrift der Rütgerswerke):

50 cm^3 Neutralöl, gemischt mit 50 cm^3 Benzol, werden mit 25 cm^3 Natronlauge vom spez. Gewicht 1,15 in einem in $\frac{1}{2}$ cm^3 geteilten Schüttelzylinder durchgeschüttelt. Die Volumenabnahme des Benzolgemisches gibt den Gehalt an sauren Ölen an. Verwendung alkohol. Lauge ist wegen Einwirkung auf Nitrile und organische Schwefelverbindungen nicht zugänglich.

2. Prüfung auf Basen. Das mit Natronlauge nach 1a extrahierte Öl wird mit 30 cm^3 20proz. Schwefelsäure geschüttelt und deren Volumenzunahme ermittelt.

Um die Menge der Pyridinbasen festzustellen, werden die mit Schwefelsäure ausgezogenen Basen vorsichtig mit Natronlauge (spez. Gewicht 1,4) in großem Überschuß gefällt. Man destilliert dann ab, bis das Destillat keinen Pyridingeschmack mehr zeigt; das etwa 50 cm^3 betragende Destillat wird mit absolutem Alkohol auf 200 cm^3 aufgefüllt und hiervon 10 cm^3 mit 50 cm^3 absol. Alkohol und etwa 2 cm^3 einer gesättigten wäßrigen Kadmiumchloridlösung versetzt. Nach 24stünd. Stehen werden die abgeschiedenen weißen Kristalle des Doppelsalzes auf einem gewogenen Filter abfiltriert, bei 100° getrocknet und gewogen. 100 Teile des Doppelsalzes entsprechen 46 Teilen Pyridinbasen.

Zur titrimetrischen Bestimmung des Pyridins wird nach G. Malatesta und A. Germain¹⁾ in alkoholischer Lösung (mindestens 90proz.) mit alkoholischer Kadmiumchloridlösung gefällt und der Überschuß des Fällungsmittels mit $\text{n}/_{10}$ -Silbernitratlösung zurücktitriert. Der Niederschlag hat die Formel $\text{CdCl}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

b) Mittelöl ist bei gewöhnlicher Temperatur fest bzw. breiartig infolge ausgeschiedenen Naphthalins, gelb bis bräunlich gefärbt, bei 40° vollkommen flüssig; spez. Gewicht etwa 1,02; es sollen bis 260° wenigstens 90% sieden. Das vom Naphthalin abgepreßte Öl soll bis 250° sieden und das spez. Gewicht 0,99—1,01 haben. Mittelöl enthält bis 40% Naphthalin, 25—35% Phenole, ferner Methylnaphthalin, sowie 5% basische Stoffe (Pyridin, Chinolin, Chinaldin).

Die Prüfung auf Naphthalin erfolgt durch Abpressen des erkalteten Öles.

¹⁾ Boll. Chim. Farm. 53, 225 (1914); Chem. Zentralbl. II, 952 (1914).

c) **Karbolöl** hat spez. Gewicht 1,00—1,005, ist bei gewöhnlicher Temperatur breiartig und siedet von 160—250°; es enthält 25—40% Phenole, etwa ebensoviel Naphthalin und 7% Basen. Die Phenole werden wie folgt bestimmt:

Mindestens 500 cm³ Karbolöl werden mit Natronlauge (1,1) extrahiert, die alkalische Lösung wird im Dampfstrom auf dem Sandbad ausgeblasen, bis das Destillat klar und annähernd geruch- und geschmacklos ist. Man fällt die Phenole durch Kohlensäure oder verd. Schwefelsäure und gesättigter Kochsalzlösung, wäscht einmal mit Wasser und trennt sorgfältig von diesem. Das Produkt ist auf Wassergehalt, Erstarrungspunkt und Klarlöslichkeit zu prüfen¹⁾.

Die Löslichkeit von Phenol in Mineralölen beträgt nach Pilcher²⁾: 1 g löslich in 8—9 g Petroleum, 20—21 g Benzin, 40—50 g Vaselinöl, 23—24 g festem Vaseline.

d) **Schweröl** ist eine halbflüssige Masse vom spez. Gewicht 1,04, zumeist zwischen 200 und 300° siedend; es enthält 14—16% Naphthalin, Azenaphthen und ähnliche Kohlenwasserstoffe, 8 bis 10% saure Öle (Kresole und Homologe), 6% Pyridinbasen und 70% flüssige Kohlenwasserstoffe unbekannter Konstitution.

e) **Naphthalinöl I** siedet zwischen 180 und 230°, scheidet beim Erkalten etwa 40% Naphthalin ab, enthält 15% saure Öle und bis zu 3% basische Bestandteile.

Naphthalinöl II siedet zwischen 200 und 280°; das aus ihm abgeschiedene Rohnaphthalin ist durch Azenaphthen und Methylnaphthalin verunreinigt. Nach Abtrennen des Naphthalins erhält man aus Naphthalinöl I Handelskarbolsäure, aus Naphthalinöl II Kreosotöl, das mit der gleichen Menge filtrierten Anthrazenöls gemischt als Imprägnieröl dient.

f) **Anthrazenöl** ist grüngelblich bis grünbraun, hat spez. Gewicht etwa 1,1 und siedet zwischen 280 und 400°. Anthrazenöl enthält 2,5—3,5% Reinanthrazen, daneben Phenanthren, Karbazol, Fluoren, Akridin, 6% Phenole unbekannter Konstitution. Außer Imprägnieröl (siehe unter e) werden aus Anthrazenöl Karbolineum und andere Anstrichmittel hergestellt. Über die Bestimmung des in einem Anthrazenöl und Rohanthrazen vorhandenen Reinanthrazens siehe S. 382. Über die Prüfung von Anthrazen auf Methylanthrazen, Phenanthren, Karbazol, Paraffin siehe Lunge-Köhler S. 621—625.

¹⁾ Lunge-Berl, Bd. III, S. 400—401.

²⁾ Amer. J. Pharm. 86, 149; Chem. Zentralbl. I, 1883 (1914).

g) Pech ist der tiefschwarze Destillationsrückstand von muscheligem, 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—1,33.

Nach Lunge-Köhler S. 513 wird heute ganz allgemein der Steinkohlenteer auf Hartpech oder wenigstens Brikettpech, d. h. mittelharte Qualität, abdestilliert. Die Zwischenstufen bis herunter zum Weichpech werden durch entsprechende Zumischung von schweren Ölen hergestellt. Weichpech erhält man auch durch Unterbrechung der Destillation vor dem Abtreiben des Anthrazenöls.

Weichpech erweicht bei 40° und schmilzt bei 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.

IV. Handelsbenzole.

Die bei der Destillation des Steinkohlenteers erhaltenen beiden ersten Fraktionen (Vorlauf und Leichtöl) bestehen in der Hauptsache aus Benzol und seinen Homologen. Der zwischen 120 und 170° übergehende Anteil wird als Solvent-Naphtha bezeichnet. Die in den Handel kommenden Benzole werden je nach ihrem Siedepunkt als 90-, 50-, 30-, 0proz. Benzol bezeichnet, d. h. man erhält bei der Destillation dieser Produkte bis 100° 90 usw. Volumprozent Destillat. Das 0proz. Benzol ist ein reines Toluol.

90proz. Benzol dient zum Karburieren von Leucht- und Wassergas, Schwerbenzol (Solvent-Naphtha) in der Gummi- und Lackindustrie als Lösungsmittel, sowie als Betriebsstoff für Explosionsmotoren; siehe auch Cumaronharz, S. 474 ff.

Tabelle 79.

Siedegrenzen und spez. Gewichte der Teerdestillate
(Handelsprodukte).

Fabrik- bezeichnung	Handelsmarke	Siedegrenzen	Spez. Gew. 15/15 °C
Handelsbenzol I	90proz. Benzol	bis 100° 90, bis 120° 100°/o	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
Handelsschwer- benzol . . .	Schwerbenzol	„ 160° 0, „ 195° 90 „	0,920—0,945
Reinbenzol . .	80/81°/o Benzol	95°/o innerhalb 0,8° siedend	0,883—0,885
Benzol, thiophenfrei	—	95°/o „ 0,8° „	0,883—0,884
Toluol	Reirtoluol	95°/o „ 0,8° „	0,870—0,871
Xylol	Reinxylol	bis 136° 0, bis 140° 90°/o	0,867—0,869
Cumol	—	„ 163° 0, „ 172° 90 „	0,886—0,890
Pseudocumol .	—	„ 167° 0, „ 170° 90 „	0,888—0,890

Von Xylol kommen im Handel 3 Marken vor:

Rohxylol:	90°/o	sieden zwischen	120 und 150°,
Gereinigtes Xylol:	90 „ „	„ „	120 „ 145°,
Reinxylol:	90 „ „	innerhalb	3,5°,
	95 „ „	„	4,5°.

Tabelle 80.

Zusammensetzung der Handelsbenzole nach Kraemer und
Spilker¹⁾.

	90 proz. Benzol °/o	50 proz. Benzol °/o	0 proz. Benzol °/o	Solv.-Na- phttha I bis 160° °/o	Solv.-Na- phttha II bis 175° °/o	Schwer- benzol °/o
Benzol	84	43	15	—	—	—
Toluol	13	46	75	5	—	—
Xylol	3	11	10	70	35	5
Cumol	—	—	—	25	60	80
Neutrales Naphthalinöl	—	—	—	—	5	15

¹⁾ a. a. O. S. 38.

Bei Untersuchung von Benzolen und Solvent-Naphtha sind folgende Prüfungen vorzunehmen:

a) **Destillationsprobe** nach Kraemer und Spilker (Fig. 123). Die Blase von 150 cm³ Inhalt ist aus 0,6–0,7 mm starkem Kupfer getrieben; der zur Aufnahme des gläsernen Siederohrs dienende oben 22, unten 20 mm weite Stutzen ist 25 mm lang. Das Quecksilbergefäß des Thermometers befindet sich genau in der Mitte der Kugel des Aufsatzes und ist bei genauen Analysen mit einstellbarer Skala versehen. Mit dieser führt man die Destillation unabhängig vom Barometerstand aus, indem man zuerst 100 cm³ destilliertes Wasser in das Destillationsgefäß gibt, von demselben ca. 60 cm³

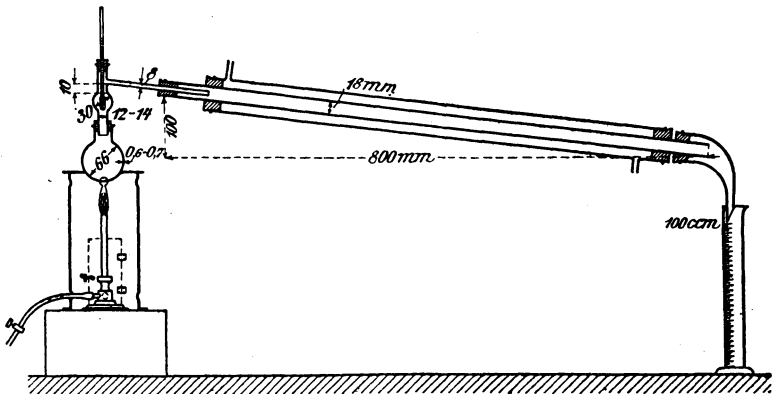


Fig. 123. Teerdestillationsapparat nach Kraemer und Spilker.

überdestilliert und dabei den 100°-Punkt genau einstellt. Als Vorlage dient ein in halbe cm³ geteilter Zylinder. Das Siedegefäß wird mit 100 cm³ der zu untersuchenden Substanz gefüllt ¹⁾.

Anfang des Siedens ist diejenige Temperatur, bei welcher der erste Tropfen vom Vorstoß in die Vorlage abtropft; Destillationsgeschwindigkeit in 1 min 5 cm³ (2 Tropfen in 1 s). Die Destillation gilt als beendet, wenn 90 cm³ oder bei reinen Produkten 95 cm³ übergegangen sind. Die aufzufangenden Fraktionen sind:

bei Reinbenzol: bis 79° Vorlauf, 79–81° Benzol, Rest Nachlauf;

bei 50- und 90proz. Benzol: bis 79° Benzolvorlauf, 79–85° Benzol, 85–105° Zwischenfraktion, 105–115° Toluol, Rest Xylol;

bei Toluol: bis 109° Vorlauf, 109–110,5° Toluol, Rest Nachlauf;

bei Xylol: bis 135° Vorlauf, 135–137° p-Xylol, 137–140° m-Xylol, 140–145° o-Xylol, Rest Nachlauf.

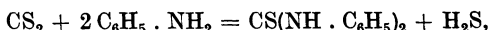
¹⁾ Lieferant des Apparates ist Dr. Rob. Muencke, Berlin, N. 4, Chausseestr. 8.

b) Prüfung auf Schwefelkohlenstoff. 90er Handelsbenzol enthält 0,2—1⁰/₀ Schwefelkohlenstoff¹⁾. Das spez. Gewicht des Benzols wird durch CS₂ nach Nickels²⁾ erhöht, und zwar durch 1 Vol.-⁰/₀ um 0,0033, durch 2 Vol.-⁰/₀ um 0,0065, durch 3 Vol.-⁰/₀ um 0,0093.

1. Qualitativer Nachweis nach Liebermann und Seyewetz³⁾ mit Phenylhydrazin: 10 cm³ des Benzols werden mit 4—5 Tropfen Phenylhydrazin versetzt und unter öfterem Durchschütteln etwa 1—1¹/₂ h stehen gelassen. Bei 0,03⁰/₀ Schwefelkohlenstoff erfolgt noch ein ganz deutlicher Niederschlag von phenylsulfokarbazinsäurem Phenylhydrazin $\text{CS} \begin{cases} \text{S} \cdot \text{N}_2\text{H}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{cases}$

Die Reaktion wird noch empfindlicher, wenn man das Benzol destilliert und den an Schwefelkohlenstoff angereicherten Vorlauf prüft.

Schnellerer Nachweis nach Votoček und Potemšil⁴⁾ mit Hilfe der Hofmannschen Reaktion:



die in alkalischer Lösung schnell erfolgt. Das gebildete Alkalisulfid kann mit Nitroprussidnatrium sicher und scharf entdeckt werden.

2. Quantitative Bestimmung nach F. Frank⁵⁾ durch Schütteln des zu untersuchenden Benzols mit alkoholischer Kalilauge und Titration des gebildeten xanthogensäuren Kalis mit Kupfersulfat (Hofmannsche Xanthogenreaktion):

50 g werden mit 50 g alkoholischer Kalilauge (11 g KOH in 90 g absol. Alkohol) gemischt und einige h bei Zimmertemperatur der Ruhe überlassen. Das Gemisch wird dann mit 100 cm³ Wasser geschüttelt, die wäßrige Schicht abgetrennt und das Benzol mehrmals mit Wasser gewaschen. Die Waschwässer sind mit der xanthogenathaltigen ersten Lösung zu vereinigen. Die gesamte Lösung oder ein aliquoter Teil derselben wird mit Kupfersulfatlösung titriert (12,475 g kristallisiertes CuSO₄ in 1 l, 1 cm³ = 0,0076 g CS₂). Man neutralisiert mit Essigsäure und läßt so lange Kupferlösung zufließen, bis ein Tropfen der Flüssigkeit, auf Filtrierpapier neben einen Tropfen Ferrozyankalium gebracht, an der Berührungsstelle der Auslaufzentren eine rotbraune Zone von Ferrozyankupfer 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 5⁰/₀ CS₂, wie er in Benzolvorläufen vorkommt, ist mehr alkoholische Lauge oder weniger Benzol zu verwenden. Höhere Benzole sind frei von Schwefelkohlenstoff.

1) Muspratt 1908, S. 46.

2) Schultz, Steinkohlenteer, Bd. I, S. 37.

3) Ber. 24, 788 (1891).

4) Chem.-Ztg. Rep. 15, 275 (1891).

5) Chem. Ind. 1901, 262.

c) **Prüfung auf Thiophen** C_4H_4S (etwa 0,05—0,5%₀ in reinen bzw. Handelsbenzolen):

1. **Qualitative Prüfung.** In einer mit reiner Schwefelsäure ausgespülten Porzellanschale werden auf einige Körnchen Isatin einige cm^3 Schwefelsäure gegossen und, mit Benzol überschichtet, mit einem Uhrglas bedeckt stehen gelassen. Bei thiophenhaltigem Benzol bilden sich blaue Ringe um das Isatin (Indophenin), bei reinem Benzol dagegen tritt diese Reaktion nicht ein.

2. **Quantitative Bestimmung nach Schwalbe**¹⁾ auf kolorimetrischem Wege: 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%₀ her. 25 cm^3 Isatinschwefelsäure (0,5 g in 1000 g reiner konzentrierter Schwefelsäure) gibt man in einen 100 cm^3 -Meßkolben, fügt 25 cm^3 reine konzentrierte Schwefelsäure hinzu sowie einmal 1 cm^3 des zu untersuchenden Benzols, zu einer zweiten Isatinschwefelsäure-Mischung 1 cm^3 der Testbenzole, schüttelt 5 min lang kräftig um und beobachtet die Färbung auf weißer Unterlage nach 15 min. Handelsbenzole prüft man von 0,5%₀ herab, reine Benzole von 0,25 bzw. 0,1%₀ an. Im geschlossenen Gefäß kann man mit der kolorimetrischen Prüfung bis zu 0,05%₀ herabgehen. In offener Porzellanschale kann man die Prüfung bis zu 0,01%₀ Thiophengehalt herab ausführen, wenn man zu je 25 cm^3 der 0,05proz. Isatinlösung je 1 cm^3 Testbenzol oder zu untersuchendes Benzol gibt.

3. Nach Paolini und Silbermann²⁾ wird Benzol 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 $C_4S(HgC_2H_3O_2)_4$. Aus dieser wird der Thiophengehalt berechnet.

d) **Prüfung auf ungesättigte Verbindungen.** Konzentrierte Schwefelsäure (66° Bé) darf bei 5 min langem Schütteln mit dem gleichen Vol. (5 cm^3) Benzol nur schwach gefärbt werden, starke Bräunung deutet auf Gegenwart von ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Cumaron, Inden usw.). Auch das Bromadditionsvermögen der ungesättigten Verbindungen ist zu ihrer titrimetrischen Bestimmung herangezogen worden.

e) **Prüfung auf Paraffinkohlenwasserstoffe.** Das spez. Gewicht des Benzols (0,87—0,89) wird durch Benzin (spez. Gewicht 0,65—0,75) erheblich erniedrigt.

Nach Kraemer und Spilker werden in einem geräumigen Scheidetrichter 200 g der Probe mit 500 g rauchender Schwefelsäure von 20%₀ Anhydridgehalt unter Vermeidung stärkerer Erwärmung $\frac{1}{4}$ h lang geschüttelt und dann 2 h lang der Ruhe überlassen. Die verbrauchte Schwefelsäure wird abgezogen und diese Operation noch zweimal mit der gleichen Menge rauchender Schwefelsäure wiederholt. Danach sind in der Regel die Kohlenwasser-

¹⁾ Lunge-Köhler, S. 972.

²⁾ Gazz. chim. ital. 45, II, 385; Chem. Umsch. 23, 62 (1916.)

stoffe außer den Paraffinen, Naphthenen und dem Schwefelkohlenstoff zerstört. 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 die ungelösten Kohlenwasserstoffe über freier Flamme in einen Scheidetrichter ab, bis außer dem zuerst übergegangenen Öl noch 50 cm³ Wasser überdestilliert sind. Auf diese Weise wird alles etwa von den Sulfosäuren gelöste und in mechanischer Verteilung darin befindliche Öl gewonnen und nach dem Abziehen des Wassers mit dem ursprünglich abgezogenen Öl vereinigt. Darauf wird die Gesamtmenge des Öles so oft mit je 30 g rauchender Schwefelsäure (20% Anhydrid) geschüttelt, bis keine Volumenabnahme mehr stattfindet. Das Gewicht des mit geringen Mengen Wassers nachgewaschenen Öles hat man durch 2 zu dividieren, um den Prozentgehalt der Probe an Paraffinen zu finden.

90-, 50-, und 0proz. Benzol enthalten kaum über 1% Paraffine, Toluol in der Regel keine, Xylol oft bis 3%. Über die Unterscheidung von Benzol- und Paraffinkohlenwasserstoffen nach Holde und Valenta siehe S. 183 und 291.

V. Desinfektionsöle.

(Literatur: Lunge-Köhler, Steinkohlenteer, Bd. 1, S. 606 ff. Muspratt, Chemie 1896, 5, S. 248 ff.; 1905, 8, S. 60–61.)

a) **Anstrichdesinfektionsöle** (Karbolineum). Unter „Karbolineum“ versteht man schwere, zu desinfizierenden Anstrichen dienende, von Anthrazen durch Abpressen befreite Steinkohlenteeröle (Grünöle) sowie aus dem abgepreßten Anthrazenöl durch Behandeln mit Chlorzink oder nach dem DRP. 46 021 durch Behandeln mit Chlor gewonnene Öle. Der Zusatz von Chlorzink soll die in den höhersiedenden Anteilen des Steinkohlenteers nicht mehr enthaltenen bakteriziden Phenole ersetzen, die Behandlung mit Chlor dagegen wirkt eindickend auf das Öl, so daß die Viskosität, der Entflammungspunkt und das spez. Gew. erhöht werden; außerdem beseitigt das Chlor den dem rohen Karbolineum anhaftenden unangenehmen Geruch. Auch Harze findet man häufig dem Karbolineum zugesetzt. Die Nachahmung des Karbolineums durch Mineralöle hat nicht die konservierende Kraft des Anthrazenöls, weshalb der Nachweis des Fettkohlenwasserstoffe enthaltenen Wassergasteers von Wichtigkeit ist. Die Prüfung kann durch Ausschütteln mit Dimethylsulfat (Valentasche Probe, s. S. 291) erfolgen.

Tabelle 81.
Eigenschaften von Karbolineum.

	D.R.P. 46 021 (Avenarius) ¹⁾	Andere Sorten Karbolineum ¹⁾	Eigenschaften v. Karbolineum (K. M. A.)
Spezifisches Gewicht	1,128	1,075—1,130	1,11—1,12
Englergrad bei 17° C	110,0	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%
Aschengehalt	0,03%	0,02—0,83%	0,07—0,08%
Phenol	Spuren	0,4—5,4%	—
Naphthalinabscheidung	keine	z. T. beträchtliche Mengen	—
Anthrazen im Destillationsrückstand	fehlt	zugegen	—

Der Name „Karbolineum“ (von carbo und oleum) soll keinerlei Beziehungen des Produktes zur Karbolsäure andeuten.

b) Pissoiröle sind nach Kreiß²⁾ auf folgende Punkte zu prüfen:

1. Spezifisches Gewicht. Dieses muß, damit das Öl als Geruchverschluss wirkt, kleiner als dasjenige des Urins sein, also < 1.
2. Erstarrungspunkt. In Rücksicht auf die kalte Jahreszeit soll das Öl unter — 10° erstarren.
3. Der Englergrad soll nicht unter 9 bei 20° liegen.
4. Der Phenolgehalt soll nicht unter 10 l pro 100 kg betragen.

c) Imprägnierungsöl (Kreosotöl) (auch als Lucigenöl für Straßenbeleuchtung usw. benutzt) wird aus dem Schweröl des Steinkohlenteers durch Fraktionierung und Abpressung der festen Ausscheidungen (Naphthalin usw.) erhalten.

Bedingungen der preußischen Staatsbahnen für Imprägnieröle:

Bei der Destillation sollen bis 150° höchstens 3%, bis 200° höchstens 10%, bis 235° höchstens 25% überdestillieren (Thermometerkugel im

¹⁾ Filsinger, Chem.-Ztg. 15, 544 (1891).

²⁾ Bericht über die Tätigkeit des kantonalen chemischen Laboratoriums Basel-Stadt 1904.

Dampf). Spez. Gew. bei 15° zwischen 1,04 bis 1,1. Bei + 40°, auch beim Vermischen mit gleichen Raumteilen Benzol (kristallisierbares), darf das Öl höchstens Spuren ungelöster Körper ausscheiden. Zwei Tropfen dieser Mischung, wie auch des unvermischten Öles, müssen, auf mehrfach zusammengefaltetes Filtrierpapier gegossen, von diesem vollständig aufgesaugt werden, ohne deutlichen Fleck ungelöster Stoffe zu hinterlassen.

Außerdem wird von verschiedenen Behörden (Deutsch-Chinesische Eisenbahngesellschaft) verlangt, daß der Gehalt an sauren (karbolsäureartigen) Bestandteilen, die in Natronlauge vom spez. Gew. 1,15 löslich sind, mindestens 6% beträgt (in Sachsen 12%).

Lucigenöl, Teeröl für Öldampflampen, soll nach Bedingungen von Militärbehörden ein spez. Gewicht von höchstens 1,02 bei + 15° 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.

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.

Die Prüfungsweise für die Imprägnierungs- und Pissoiröle, Heizöle ergibt sich aus den früher beschriebenen Methoden.

VI. Sog. Fettöle.

Unter Fettölen versteht man aus schweren Teerölen (Anthrazenölen) durch besondere Erhitzungs- bzw. Destillationsprozesse eingedickte, zu Schmierzwecken brauchbare Öle. Solche Teerfettöle von den Englergraden 2—4 bei 50° kommen als Meiderol (Gesellschaft für Teerverwertung; Duisburg-Meiderich) oder Rütgersöl (Rütgerswerke A.-G. Berlin) in den Handel.

Auch Schmierfette kommen, aus solchen Ölen hergestellt, als „Staufferfette“ oder „Spritzfette“ in den Handel.

Die Öle dienen zur Schmierung aller Arten von Maschinenlagern, Gleitflächen, Achsen, sofern nicht zu großer Druck, Hitze oder Kälte bei der Benutzung in Frage kommen; sie sind daher zur Zylinderschmierung sowohl bei Dampfmaschinen als bei Motoren sowie Kältemaschinen nicht geeignet, wohl aber für

Transmissionen, Ringschmierlager, Pumpen usw. Die Prüfung der Öle erfolgt, wie im Kapitel I und K S. 251 ff. beschrieben.

VII. Holzzement.

(Vgl. Köhler, Asphalte, S. 246 ff.)

Unter Holzzement versteht man einen Steinkohlenteer, dessen Konsistenz und Klebkraft durch Zusatz von Schwefel, Harz und anderen Stoffen beträchtlich erhöht ist. Neben Steinkohlenteer kommt auch zuweilen Ölgasteer zur Verwendung.

Der Schwefel wirkt bei einer Temperatur über 110° auf gewisse im Steinkohlenteer enthaltene Verbindungen kondensierend, wodurch der Schmelzpunkt des Produktes erhöht wird. Es hat sich als zweckmäßig herausgestellt, den Schwefel in schweren Teerölen gelöst zuzusetzen. 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, halten es einige Fabriken für erforderlich, ihrem Produkt Mergel, Kreide, Asphaltsteinmehl oder ähnliche mineralische Stoffe zuzusetzen.

Guter Holzzement soll nach Friese teigartige Beschaffenheit und glänzendes Aussehen haben, da matte Färbung auf Gehalt an freiem Kohlenstoff hindeutet, der von Verwendung minderwertiger Pechsorten oder zu hoher Temperatur bei der Herstellung herrühren kann. Holzzement darf beim Erhitzen nicht schäumen oder größere Mengen Schwefelwasserstoff entwickeln. Diese Erscheinungen sind entweder durch Wassergehalt oder dadurch bedingt, daß der Schwefel bei zu niedriger Temperatur zugesetzt wurde. Größere Mengen leichtflüchtiger Bestandteile sollen nicht zugegen sein; ferner wird verlangt, daß Holzzement bei 90° völlig dünnflüssig ist und somit Aufbringung eines dünnen Anstriches ermöglicht. Seine Klebkraft soll sehr hoch sein; zwei mit Holzzement bestrichene Lagen Papier sollen dauernd fest verbunden sein. Ein Gehalt an Paraffin und paraffinölartigen Substanzen gilt als Nachteil.

Zur chemischen Prüfung des Holzzementes ist 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. 112).


In Benzol unlöslich bleiben mineralische anorganische Stoffe, freier Schwefel 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.

Von physikalischen Prüfungen ist die Ermittlung des Schmelzpunktes nach Kraemer-Sarnow oder Ubbelohde (s. S. 369 u. 55) wichtig. Die Klebkraft wird bestimmt durch Aneinanderkleben zweier Platten mit einer bestimmten Menge Holzzement und Auseinanderreißen der Platten in einem Apparat, der dem bei der Zementprüfung verwendeten ähnlich ist und eine Messung der zum Auseinanderreißen benötigten Kraft durch Gewichte gestattet.

Die Streichfähigkeit wird mit einem kurzhaarigen, kräftigen kleinen Pinsel ermittelt; es soll dabei ein glatter Strich ohne Rillen erzielt werden.

VIII. Cumaronharz.

a) Herstellung, chemische und physikalische Eigenschaften.

Cumaronharze ¹⁾ sind Polymerisations- bzw. z. T. Kondensationsprodukte des Cumarons C_6H_4  und Indens, so-

wie anderer ungesättigter Teile des Rohbenzols; sie werden durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Rohbenzol erhalten. Nach Beseitigung der Waschsäure wird der Rückstand neutralisiert und 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 besitzen einen eigenartigen, manchmal an Teer erinnernden, nicht aufdringlichen Geruch.

Gegenüber alkalischen Flüssigkeiten (5 proz. Sodalösung, 1—5 proz. Ätznatronlösung, 10 proz. Ammoniak) sind sie im allgemeinen indifferent, nur bei längerem Erwärmen mit 5 proz. Natronlauge tritt eine Einwirkung ein, aber selbst beim Behandeln mit alkoholischer Natronlauge werden sie nicht verseift.

Die Harze sind in 90proz. und absol. Alkohol sowie in Leinöl wenig löslich, gut löslich in Benzol, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Trichloräthylen, etwas weniger gut in Benzin und Terpentinöl;

¹⁾ Kraemer und Spilker, Ber. 23, 78 u. 3276 (1890); s. auch Störmer u. Boës, Ber. 33, 3013 (1900); Bottler, Kunststoffe, 5, 277 (1915); Krumbhaar, Farbenztg. 21, 1086 (1914/15).

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 Abblättern der letzteren zeigen. Die harten Produkte eignen sich nach M. Wendriner (D.R.P. 270 993, 281 432) als Grundsubstanzen für Lacke, Anstriche u. dgl. Über die Eigenschaften dieser Produkte berichtet H. Wolff ¹⁾. Danach geben alle diese Produkte bei der Storch-Morawskischen Reaktion positives Resultat, so daß diese zum Nachweis von Kolophonium in Cumaronharz nicht geeignet ist. Die Säurezahl der Cumaronharze beträgt nach H. Wolff ²⁾ 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 1 std. 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.

b) Verwendung.

Wie S. 518 erwähnt, sind die Cumaronharze, welche früher wertlose, unter den Kesseln verfeuerte Abfallprodukte waren, bald nach Ausbruch des Krieges als Ersatz für Leinölfirnis, Kolophonium und andere Harze mit großem Erfolg versucht worden ³⁾. Ihre Verwendung als Anstrichmittel für Holz u. s. w. hatten schon Kraemer u. Spilker ins Auge gefaßt ⁴⁾. Wenn sie auch naturgemäß keinen idealen Ersatz für Leinölfirnis und andere Harze zur Farben- und Lackfabrikation liefern, so haben sie sich doch den entsprechend gemilderten Anforderungen gegenüber als genügend erwiesen und werden sicher auch zu vorstehenden und

¹⁾ Farbenzeitung **22**, 917, 945 (1915/16).

²⁾ Farbenztg. **23**, 307 (1916/17).

³⁾ Eine Bundesratsverordnung vom 5. Okt. 1916 regelt den Verkehr mit Cumaronharz.

⁴⁾ a. a. O.

anderen Zwecken für die spätere Friedenszeit noch große Verwendung finden können. Wegen der großen Verschiedenheit der entstehenden Harze wurden durch die amtliche Verordnung 30 flüssige bis springharte Sorten Cumaronharz und 4 cumaronharzhaltige Sorten Rückstände mit Harzgehalten bis 35% festgesetzt.

c) Prüfung.

Für die Untersuchung dieser neuen Harze wurden von einem besonderen, aus Vertretern der Produzenten- und Verbraucherkreise zusammengesetzten Ausschuß zwecks Ermöglichung der öffentlichen Bewirtschaftung folgende Prüfungsgrundsätze aufgestellt¹⁾:

Die Kriterien der Beurteilung der verschiedenen Marken Cumaronharz sind die Farbe ihrer Benzollösungen sowie ihre Härte bzw. Konsistenz. Von der Bestimmung der Farbe der Harze selbst wurde wegen des Mangels einer Vergleichsfarbe abgesehen, zumal wegen der praktisch zunächst in Betracht kommenden Verwendung der Harze die Farbe der Lösungen das allein Ausschlaggebende war. Da die Grundfarben der Lösungen der Harze sehr verschieden waren, konnte der vorgenommene Vergleich mit einer Normal-Farblösung (Kaliumbichromat in Schwefelsäure) sich immer nur auf die Helligkeit, nicht aber auf die Art der Farbe erstrecken.

Für die Einteilung der springharten, harten und mittelharten Harze wurde die Methode von Kraemer-Sarnow festgesetzt (s. S. 369). Als „springhart“ gelten Harze mit Erweichungspunkt $> 50^{\circ}$, als „hart“ solche mit Erweichungspunkt $40-50^{\circ}$, als „mittelhart“ mit Erweichungspunkt $30-40^{\circ}$.

Für die Einteilung der zähflüssigen Harze nach der Konsistenz wurde eine einfache Probe, die sog. Nageltauchprobe als Kriterium vereinbart, bei welcher die Einsinkzeit eines Nagels von bestimmten Dimensionen in das Harz den Maßstab für die Zähflüssigkeit des letzteren abgibt.

1. **Farbe:** a) Herstellung der Vergleichslösung: 1,5 g reines Kaliumbichromat werden in 100 cm^3 50%iger Schwefelsäure gelöst.

¹⁾ s. die Denkschrift „Cumaronharz“, 2. Ausgabe, Jan. 1918, herausgegeben von Kriegsausschuß für Öle und Fette, Berlin W. 8, Mauerstraße 53, Rohharzabteilung, Sektion Cumaronharz.

β) Harzlösung: 1–1,5 g Harz werden im Reagenzglas 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 Reagenzglas gießt man soviel Benzol aus einem Meßzylinder, daß auf je 0,1 g Harz 1 cm³ Benzol kommt, die Lösung also 10proz. ist, was bei vielen Harzen genügt; bei anderen Harzen muß die Lösung verdünnt werden, so daß sie 3¹/₂- oder 5proz. wird.

γ) Der Vergleich der frisch bereiteten hellen Lösungen des Harzes mit der Bichromatlösung muß so erfolgen, daß die Lösungen in Reagenzrohren von gleicher Dicke nebeneinander im durchfallenden Tageslicht betrachtet werden, mit dem Himmel als Hintergrund, und daß dabei aus den oben angegebenen Gründen 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 etc.) in einer Entfernung von 0,5 m durch die im 15 mm weiten Reagenzglas 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 10proz. Lösung darf nicht dunkler sein als die Bichromatlösung.

Farbengruppe „Hellbraun“ gegen „Braun“: Die 3¹/₂proz. Lösung darf nicht dunkler sein als die Bichromatlösung.

Farbengruppe „Braun“ gegen „Dunkel“: Das künstliche Licht muß durch die 10proz. Lösung noch durchschimmern.

Farbengruppe „Dunkel“ gegen „Schwarz“: Das künstliche Licht muß durch die 5proz. Lösung noch durchschimmern.

Als „schwarz“ gelten demnach alle Harze, durch deren 5 %ige Lösung das künstliche Licht nicht mehr durchschimmert.

2. Härte und Konsistenzprobe: α) Für harte Harze: Kraemer-Sarnowsche Probe S. 369.

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° 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 Sek., 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° nach Kraemer-Sarnow (s. oben).

Als Grenze zwischen „weich“ und „zähflüssig“ eine Eintauchzeit bei der Nageltauchprobe von 500 s.

Als Grenze zwischen „zähflüssig“ und „flüssig“ eine Eintauchzeit bei der Nageltauchprobe von 100 s.

Bei Schiedsanalysen gilt das Mittel aus 3 Bestimmungen.

3. Prüfung der „Rückstände“. Als cumaronharzhaltige Rückstände oder -Öle od. dgl. sind ohne Rücksicht auf die Fabrikzeichnungen 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 s oder weniger ergab.

100 g des Musters werden in einer Glasretorte von 350 cm³ Fassung im Ölbad bis auf 150° erhitzt. (Zur Verhütung des Überschäumens werden etwa 50 cm³ Benzol oder Xylol zugesetzt.) Alsdann leitet man trockenen Wasserdampf ein und erhitzt so lange weiter, bis die Temperatur des Ölbades 260—270° erreicht. Das Einleiten des Wasserdampfes wird im ganzen 1 h lang ausgeführt. Der Rückstand wird gewogen.

4. Nachweis fremder Beimengungen. Bei der Behandlung der 10proz. benzolischen Harzlösung mit dem gleichen Vol. konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte geben unverfälschte Harze nur geringe Veränderungen, verfälschte Harze indessen in der Benzollösung und in der Schwefelsäure Abscheidungen, die sich beim Verdünnen der Schwefelsäure mit der doppelten Menge Wasser in Gestalt von dicken Niederschlägen zeigen.

Die Nachprüfung und Ausarbeitung dieser Vorschrift und die Ausübung in Zweifelsfällen soll bei der Deutschen Benzolvereinigung in Bochum erfolgen.

IX. Phenolkondensationsprodukte¹⁾.

a) **Technologisches.** Aus Phenolen und Formaldehyd entstehen beim Erhitzen mit Kontaktsubstanzen, z. B. Säuren (Lebach) oder Alkalien (Baekeland) oder Salzen, aber oft schon ohne Katalysatoren die als „Bakelit“ usw. bezeichneten Kunstharze. In Kresol gelöstes Kasein gibt mit Formaldehyd bei nur 1/2 std. Einwirkung von 3—4 Atm. Druck alkohollösliche Harze,

¹⁾ 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, 326, 347, 358 (1909). — Kühl, Kunststoffe 5, 196 (1915).

die beim Stehen nachhärten; bei längerer Einwirkungsdauer oder höherem Druck entstehen unlösliche Harze. Die spritlöslichen Produkte lösen sich nicht in trocknenden Ölen, vermögen also nur in der Spirituslackfabrikation den Schellack zu ersetzen. Die Harze besitzen ausgesprochenen Phenolgeruch, der erst langsam, beim Erhitzen schneller verschwindet. Die Lacke wirken wegen dieser Phenolabsonderung fäulniswidrig und antiseptisch, die hellen Farben der Lacke dunkeln aber nach und bekommen einen Stich ins Rötliche. Gegen atmosphärische Einflüsse ist der Lack unempfindlich, gegen chemische Einflüsse als Metallack empfindlicher als Holzlack, da in letzterem Falle der Holzstoff das Nachhärten beschleunigt.

Kopalähnliche, in Ölen lösliche, nicht nachdunkelnde Formaldehydharze gewinnt man nach den Patenten von K. Albert und L. Berend¹⁾ durch Einwirkung von natürlichen Harzen, Ölen, Cumaronharzen usw. auf Phenolharze. Diese, Albertol genannten Produkte sollen Kopal ersetzen können; sie sind dunkelgelb bis rotbräunlich, durchsichtig, glänzend, geruchlos, harzähnlich aussehend; Schmelzpunkt je nach Herstellung verschieden, Schmelzbeginn 120—160°, Schmelzende 180—260°. Albertole sind im allgemeinen in Alkohol, Benzin, Petroleum nicht löslich, löslich oder nahezu löslich in Azeton, Benzol, Trichloräthylen, Tetrachlorkohlenstoff, bei 280—310° in Leinöl; es gibt aber auch spritlösliche Albertole.

Neuerdings kommen nach R. Eller²⁾ als Komponenten synthetischer Harze Benzylchlorid, Naphtalinsulfosäure und Phthalsäureanhydrid in Betracht.

b) Prüfung. Die alkalischen Auszüge der aus Phenolen hergestellten Kunstharze geben, mit Diazobenzolchlorid behandelt, sehr schön die Graefesche Diazoprobe (S. 383), weshalb diese Reaktion gleichzeitig ein gutes Erkennungsmerkmal der Phenolkondensationsprodukte darstellt.

Die sonstige Prüfung der künstlichen Harze erstreckt sich je nach Verwendungszweck auf die in Betracht kommende Löslichkeit in Alkohol, Benzol, Solventnaphtha usw., auf Trocknungsfähigkeit, Biagsamkeit und Wetterbeständigkeit der Lackaufstriche (s. S. 662 f.), bei Schellackersatz für die Elektrizitätsindustrie auf Isolierfähigkeit und praktische Proben, z. B. bei der Verwendung als Kitt für Glühbirnen auf Erschütterungsproben.

¹⁾ Bottler, *Kunststoffe* **6**, (1916).

²⁾ Ebenda, **6**, 45 (1916).

X. Phenoxacetkondensationsprodukte.

Künstliche Harzsäuren, z. B. Phenoxacetharzsäure, erhält man nach G. Cohn¹⁾ durch Kondensation von Phenoxacet-säuren, welche aus Phenol und Monochloressigsäure in konz. alkali-scher Lösung darstellbar sind, mit Formaldehyd und Salzsäure als Katalysator. Das Produkt ist schwach gelb gefärbt, steinhart, und wegen seines sauren Charakters auch in verdünnter Natron-lauge und Ammoniak leicht löslich, desgl. in Aceton. Ebenso wurden dargestellt Bakelitacetsäure, Triresoxacetharzsäure, Resor-zindiacetharzsäure, Guajacetharzsäure.

¹⁾ Chem.-Ztg. 40, 725 (1916).

Sechstes Kapitel.

Pflanzliche und tierische Fette und Öle.

I. Zusammensetzung.

„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. Diese Ester haben die gemeinschaftliche Bezeichnung „Glyzeride“. In der physiologischen Chemie fallen die Fette mit ähnlichen Stoffen oder solchen, welche sie begleiten, wie Lezithin, 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 $C_3H_5(C_{18}H_{33}O_2)_3$, oder wie in den sog. gemischten Glyzeriden 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.

In den nicht trocknenden Ölen (Olivenöl, Mandelöl, Erdnußöl, Knochenöl, Klauenöl usw.) sind die Glyzeride der einfach ungesättigten Ölsäure, in den halbtrocknenden Ölen (Baumwollsaat-, Sesam-, Kapok-, Maisöl usw.) die Glyzeride der zweifach ungesättigten Linolsäure neben denjenigen der Ölsäure, in den trocknenden Ölen (Leinöl, Hanföl, Mohnöl, Sonnenblumenöl, Holzöl usw.) die Glyzeride stärker ungesättigter Säuren mit 2 und 3 doppelten Bindungen, wie Linolsäure, Linolensäure, Eläomargarinsäure neben Glyzeriden der Ölsäure vorherrschend, bzw. den chemi-

sehen und physikalischen Charakter des Öles bestimmend (s. Tab. 95 ff. S. 574).

In allen diesen Ölen sind neben den flüssigen Glyceriden auch in wechselnden Mengen, z. B. in reichlicher Menge im Baumwollsaat- und Erdnußöl, Klauenöl, Knochenöl, Glyceride fester Säuren (Palmitin- und Stearinsäure, Arachinsäure) neben wechselnden Mengen freier Fettsäuren anwesend. Es werden daher für besondere Zwecke, wo freie Fettsäuren und feste Ausscheidungen beim Abkühlen stören, die fraglichen Öle, z. B. Klauenöl zur 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 vorherrschend.

Im Gegensatz zu den Fetten sind die pflanzlichen und tierischen Wachse (s. 8. Kapitel S. 685 ff.) in der Hauptsache Ester höherer Fettsäuren, z. B. Palmitinsäure, Cerotinsäure, Myricylsäure usw. mit einwertigen wasserunlöslichen höheren Alkoholen, z. B. Cetylalkohol $C_{16}H_{34}O$, Myricylalkohol ($C_{30}H_{62}O$) 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 Fettsäure und feste Kohlenwasserstoffe. Die Wachse geben daher im Gegensatz zu den Fetten nicht wasserlösliche Seifen, da sich Alkohole und Kohlenwasserstoffe aus der Seifenlösung ausscheiden. Eine Ausnahme machen die sog. flüssigen Wachse, wie Spermacetiöl (s. S. 686), deren flüssige oder halbfeste höhere Alkohole 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. 110).

a) 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 animal*“¹⁾ geliefert.

Die frühere Annahme, daß das Glycerin in den Glyceridmolekülen nur an eine Fettsäure, z. B. an Ölsäure als Triolein, an Palmitinsäure als Tripalmitin usw. gebunden sei und die Fette

¹⁾ Paris 1815—1823, Neuauflage 1889.

nur Gemische solcher einheitlichen Glyzeride seien, wurde durch die schon oben erwähnten Befunde sog. gemischter Glyzeride, bei denen das Glycerin in demselben Fettmolekül an verschiedene Fettsäuren gebunden ist, vor etwa 30 Jahren hinfällig. So wurden z. B. folgende gemischte Glyzeride in Fetten ermittelt:

Tabelle 82.
Befunde gemischter Glyzeride in Fetten.

	Name des gemischten Glyzerids	Formel des gemischten Glyzerids	Schmelzpunkt °C	Autor
ihbutter . .	Oleopalmitobutyryn	$C_2H_5(C_4H_7O_2 \cdot C_{15}H_{31}O_2 \cdot C_{14}H_{27}O_2)$	15,5	J. Bell ¹⁾ , Blyth u. Robertson ²⁾
kanifett . .	Oleodistearin	$C_2H_5 \cdot C_{18}H_{35}O_2(C_{18}H_{35}O_2)_2$	44	R. Heise ³⁾
hweinefett . .	α -Palmitodistearin	$C_2H_5 \cdot C_{16}H_{31}O_2(C_{16}H_{31}O_2)_2$	68,5	A. Bömer ⁴⁾
nderfett . .	β -Palmitodistearin	desgl.	63,3	derselbe ⁴⁾
	Stearodipalmitin	$C_2H_5 \cdot C_{18}H_{35}O_2(C_{18}H_{35}O_2)_2$	55 u. 60	„ ⁴⁾
okosfett . .	Kapryllauromyristin (75% des Fettes)	$C_2H_5 \cdot C_8H_{15}O_2 \cdot C_{12}H_{23}O_2 \cdot C_{14}H_{27}O_2$	13–15	„ ⁴⁾
	Myristodilaurin	$C_2H_5 \cdot C_{12}H_{23}O_2(C_{12}H_{23}O_2)_2$	33	„
	Laurodimyristin	$C_2H_5 \cdot C_{12}H_{23}O_2(C_{14}H_{27}O_2)_2$	37/38	„
	Palmitodimyristin	$C_2H_5 \cdot C_{16}H_{31}O_2(C_{14}H_{27}O_2)_2$	45	„
inöl	Dioldestearin	$C_2H_5 \cdot C_{18}H_{35}O_2(C_{18}H_{35}O_2)_2$	—	Georg Schicht A. G. Außig/Elbe ⁵⁾
	Linoleodistearin	$C_2H_5 \cdot C_{18}H_{31}O_2(C_{18}H_{35}O_2)_2$	32	
ammeltalg .	Palmitodistearin	$C_2H_5 \cdot C_{16}H_{31}O_2(C_{16}H_{31}O_2)_2$	57,5 Umwandlungsprodukt 46,8	H. Kreis u. A. Hafner ⁶⁾

1) Chemistry of Foods S. 44.

2) J. Chem. Soc. 1889, 162.

3) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 1896, 540; 1897, 306 und Chem. Umsch. 6, 91 (1899); s. a. Henriques und Künne, ebenda 6, 45 (1899). In der Kakaobutter fand Fritzweiler (Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 1901, 371) ebenfalls Oleodistearin, und zwar etwa 6 %.

4) Z. Nahr.- u. Genußm. 25, 322 (1913). Im Gegensatz zu Rinds- und Hammeltalg enthält Schweinefett nach Bömer kein Tristearin.

5) Chem.-Ztg. 37, 890 (1913); s. a. Hansen, Arch. f. Hyg. 1902, 42.

6) Chem.-Ztg. 38, 844 (1914). Die Abscheidung der gemischten Glyzeride aus dem Fett erfolgte durch Destillation im Kathodenvakuum und fraktioniertes Lösen der Destillate in Azeton.

7) Seifenfabrikant 34, 673 u. 717 (1914).

8) Z. Nahr.- u. Genußm. 7, 641 (1904).

Ein gemischtes Glycerid ist von Holde und Stange ¹⁾ aus Olivenöl durch Abkühlen der ätherischen Lösung des Öles auf -50° abgeschieden worden; es schmolz bei $+30^{\circ}$, enthielt $\frac{1}{3}$ Ölsäure und $\frac{2}{3}$ feste Säuren, in denen neben Stearinsäure und wenig Arachinsäure vorwiegend Palmitinsäure enthalten war. Das gemischte Glycerid war nicht ganz einheitlich, sondern stellte eine feste Lösung verschiedener gemischter Glyceride dar, deren Trennung voneinander noch aussteht. Der Charakter des gemischten Glycerids ging aus dem niedrigen Schmelzpunkt hervor, wie überhaupt der niedrige Schmelzpunkt der gemischten Glyceride nach Holde für die Konsistenz der flüssigen Fette wesentlich mitbestimmend ist ²⁾. Tripalmitin schmilzt bei $+63$ bis 65° , Tristearin bei $+71,6^{\circ}$. Nach Kremann und Schouly ³⁾ geben aber bereits $4,8\%$ Stearin im Triolein einen Schmelzpunkt von $+28^{\circ}$, $6,1\%$ Palmitin in Triolein Schmelzpunkt $+25^{\circ}$, und je $4,5\%$ Tristearin und Tripalmitin im Triolein gelöst, Schmelzpunkt $31,7^{\circ}$ der Mischung. Da nun im Olivenöl, das vorwiegend Ölsäure neben Palmitin- und Stearinsäure und kleinen Mengen Arachinsäure enthält, 15 bis 20% der genannten festen Säuren, in den gemischten festen Glyceriden des Olivenöls aber sogar $\frac{2}{3}$ dieser festen Säuren enthalten sind, so ist die starke Erniedrigung des Schmelzpunktes in den gemischten Glyceriden nur durch die Konstitution der letzteren begründet. Auch der tiefe Erstarrungspunkt des Leinöls wird hiernach auf ähnliche Weise erklärt ⁴⁾.

In alten Fetten sind gelegentlich auch Diglyzeride, z. B. von Reimer ⁵⁾ und Will im alten Rapsöl Dieruzin $C_3H_5(C_{22}H_{41}O_2)_2OH$ gefunden worden, das sich beim Sauerwerden des Öles unter Abscheidung freier Erukasäure gebildet haben dürfte. Marcusson ⁶⁾ konnte freilich in ranzigen Fetten keine niederen Glyceride nachweisen.

¹⁾ Ber. **34**, 2402 (1901).

²⁾ Ber. **35**, 4307 (1902) u. **45**, 3701 (1912).

³⁾ Monatshefte **33**, 1063 (1912) s. a. Kremann u. Klein, ebenda **34**, 1291 (1913).

⁴⁾ Georg Schicht A. G. Aussig, l. c.

⁵⁾ Ber. **19**, 3320 (1886).

⁶⁾ Ber. **39**, 3466 (1906).

b) Doppelter Schmelzpunkt fester Glyceride.

Wie aus Tab. 82 ersichtlich ist, zeigen feste Glyceride öfter einen doppelten Schmelzpunkt, indem die zum ersten Mal geschmolzenen und dann wieder erstarrten Fette erst bei höherer Temperatur als beim ersten Schmelzen flüssig werden.

Die Ursache des zuerst von Heintz bei Stearin beobachteten doppelten Schmelzpunktes von festen Glyceriden sah P. Duffy¹⁾ in verschiedenen inneren Modifikationen, Guth²⁾ hingegen in Unterkühlungen wie beim Wasser bzw. übersättigter Glaubersalzlösung, während Bömer³⁾ die Ursache der Erscheinung in physikalischer Isomorphie oder Dimorphie, ähnlich wie bei Schwefel und Kieselsäure erblickt. Da die aus Lösungsmitteln kristallisierenden Glyceride nur einen Schmelzpunkt haben, ist hier die stabile Modifikation anzunehmen, während die aus den Schmelzflüssen beim schnellen Abkühlen erhaltene Modifikation der Glyceride als labile anzusehen ist, die bei dem sog. ersten Schmelzpunkt in die stabile übergeht. Die gleiche Umwandlung findet allmählich auch bei Zimmertemperatur statt. Über das Bestehen zweier Modifikationen der Glyceride, das auf Polymorphie, Polymerie oder einer subtilen strukturechemischen Isomerie (Moto-Isomerie im Sinne Knoevenagels⁴⁾) beruhen könnte, aber noch nicht völlig geklärt ist, berichtet auch A. Grün⁵⁾.

c) Art der Fettsäuren in den Fetten.

Im allgemeinen finden sich in den Fetten an Glycerin gebunden, bzw. zum Teil in freiem Zustande, nur Säuren mit paarer Kohlenstoffatomzahl, welche sämtlich der Reihe der sog. Paraffinkohlenwasserstoffe angehören (s. Tab. 83). Sehr umstritten war lange die Existenz der von Chevreul zuerst im Menschenfett und in anderen Fetten aufgefundenen sog. Margarinsäure $C_{17}H_{34}O_2$. W. Heintz⁶⁾ zeigte 1855 durch Fraktionieren der Säure mit Magnesiumacetat, daß sie ein beim blossen Umkristallisieren aus Alkohol nicht trennbares Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure

¹⁾ J. prakt. Chem. 57, 335 (1852).

²⁾ Z. Biol. 44, N. F. 26, 109 (1903).

³⁾ Z. Nahr. u. Genußm. 14, 96 (1907).

⁴⁾ Ber. 40, 515 (1907).

⁵⁾ Ber. 45, 3691 (1912).

⁶⁾ J. prakt. Chem. 66, 1 (1855).

ist. 1890 fand aber Gérard¹⁾ die Säure wieder im fetten Öl von *Datura stramonium* beim fraktionierten Fällen der festen Säuren, und ebenso fand Nördlinger²⁾ 1892 die Säure im Palmfett mittels der gleichen Methode und Vakuumdestillation. Auch Kreis und Hafner glaubten die Säure $C_{17}H_{34}O_2$ vom Schm. $55/56^0$ im Schweinefett gefunden zu haben.

Bei einer später von Holde³⁾ und seinen Mitarbeitern vorgenommenen Nachprüfung der scheinbar einheitlichen Heptadecylsäuren $C_{17}H_{34}O_2$ aus vorgenannten Ölen und Fetten erwiesen sich diese bei Anwendung der Heintzschen Fraktioniermethode mittels Magnesiumazetat in der alkoholischen Lösung der festen Säuren sowie bei Benutzung der Vakuumdestillation sämtlich als Gemische von Palmitin- und Stearinsäure, die als feste bei 55 bzw. $55,5/56,5^0$ schmelzende Lösungen etwa molekularer Mengen beider Säuren in einander eine einheitliche Säure $C_{17}H_{34}O_2$ vortäuschten.

Weiterhin gelang es aber Meyer und Beer⁴⁾ durch fraktioniertes Fällen der festen Säuren von *Daturaöl* mit Lithiumsalzen (s. S. 532) eine einheitliche Säure $C_{17}H_{34}O_2$ aufzufinden, die dann nach diesem Verfahren mit dem Schmelzpunkt $57/57,5^0$ auch im Pferde- und Gänsefett von Klimont, Meißl und Mayer⁵⁾ gefunden wurde. Somit ist die umstrittene Säure wieder zu neuem Leben erwacht, und es liegt reichlich Stoff für Nachprüfung der noch angefochtenen Befunde vor. Das Gesetz der paaren Kohlenstoffatomzahl ist damit für die Fettsäuren der natürlichen Fette zunächst nicht mehr allgemein gültig.

d) Nebenbestandteile der Fette.

(Lezithin, Phytosterin, Cholesterin.)

1. Lezithin.

Vereinzelt, z. B. im Fett des Eigelbs, in Erbsenfett, findet sich Lezithin,

¹⁾ Compt. rend. 3, 305 (1890) u. Ann. d. chim. et d. phys. 6. Série. 27, 549 (1892).

²⁾ Z. angew. Chem. 5, 110 (1892).

³⁾ Ber. 38, 1247 (1905).

⁴⁾ Monatshefte 33, 311 (1912).

⁵⁾ Ebenda 36, 281 (1915).

Tabelle 83.

In Fetten und Wachsen vorkommende Fettsäuren.

(Die künstlich gewonnenen isomeren Säuren sind eingeklammert.)

Formel	Name	Mol.-Gew.	Schm. °C	Kp. °C	Hauptvorkommen	Schm. Äthyl-ester °C
Gesättigte Säuren $C_n H_{2n} O_2$						
$C_2H_4O_2$	Essigsäure	60	ep + 17,5	118 bei 760 mm	Macassaröl	—
$C_4H_8O_2$	Buttersäure	88	— 6,5	162,3 bei 760 mm	Kuhbutter	—
$C_6H_{12}O_2$	{ Isobutylelessig- säure	116	ep <— 18	199,7 bei 732 mm	Kuhbutter Kokosnußöl	—
$C_8H_{16}O_2$	Capronsäure	144	+ 16,5	237 bei 760 mm	dgl.	—
$C_{10}H_{20}O_2$	Caprylsäure	172	+ 31,4	270 bei 760 mm	dgl.	—
$C_{12}H_{24}O_2$	Laurinsäure	200	43,6 ¹⁾	102 bei 0 mm	{ Lorbeeröl Kokosfett Walratöl }	— 10 ²⁾
$C_{14}H_{28}O_2$	Myristinsäure	228	53,8 ³⁾	121—122 bei 0 mm	Muskatbutter Kokosfett	—
$C_{16}H_{32}O_2$	Palmitinsäure	256	62,6 ³⁾	139 bei 0 mm	{ Palmfett Bienenwachs Walrat Japantran }	—
$C_{17}H_{34}O_2$	Heptadecylsäure	270	57/57,5	—	Daturinöl	—
$C_{18}H_{36}O_2$	Stearinsäure	284	69,5	bei 15 mm = 232 bei 0 mm = 155	Talg	33,7
$C_{20}H_{40}O_2$	Arachinsäure	312	77	—	Erdnußöl	50
$C_{22}H_{44}O_2$	Behensäure	340	82	—	Behenöl	49
$C_{24}H_{48}O_2$	Lignocerin-säure	368	80,5	—	Arachisöl	55
$C_{26}H_{52}O_2$	Karnaubasäure	396	72,5	—	Karnaubawachs	—
$C_{28}H_{56}O_2$	Cerotinsäure	424	77,8	—	Bienenwachs	60
$C_{30}H_{60}O_2$	Melissinsäure	452	89	—	dgl.	73

Säuren der Ölsäurereihe $C_n H_{2n-2} O_2$.

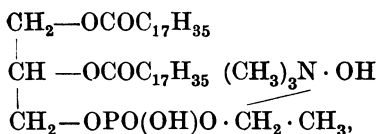
$C_7H_{12}O_2$	Tiglin-säure	100	+ 64,5	198,5 bei 760 mm	Crotonöl	—
$C_{14}H_{26}O_2$	Physetölsäure	254	+ 30	—	Walrat Robbentran	—
$C_{18}H_{34}O_2$	{ Ölsäure (Elaidinsäure) (Isoölsäure)	282	+ 14 + 51 45	153 154 bei 10 mm 179	In fast allen pflanzl. Ölen	—
	Rapinsäure	—	—	—	Rüböl	—
$C_{22}H_{42}O_2$	Erucasäure	338	34	281 bei 30 mm	dgl.	—
	(Brassicidinsäure)	338	65	265 bei 15 mm	Senföl	—

1) Nach mehrfachem Umkristallisieren aus Azeton nach P. A. Levene und C. J. West. (J. Biol. Chem. 18, 463 [1914]; Chem. Zentralbl. 1914, II, 1161) Schm. 47,5—48°.

2) Desgl. Schm. 57,5—58°.

3) Desgl. Schm. 63,5—64°.

Formel	Name	Mol.-Gew.	Schm. °C	Kp. °C	Haupt- vorkommen
Säuren der Linolsäurereihe $C_n H_{2n-4} O_2$.					
$C_{18}H_{32}O_2$	Linolsäure	280	< - 18	-	Trocknende Öle Fett der Picramnia Holzöl
	Taririnsäure		+ 50,5	-	
	Elaeo- Margarinsäure		43-44 ¹⁾	-	
Säuren der Linolensäurereihe $C_n H_{2n-6} O_2$.					
$C_{18}H_{30}O_2$	{ Linolensäure Isolinolensäure }	278	-	-	Leinöl Leinöl (?)
Säuren der Reihe $C_n H_{2n-8} O_2$.					
$C_{18}H_{28}O_2$	Klupanodon- säure	276	-	-	In allen Tranen ²⁾
Hydroxylierte gesättigte Säure $C_n H_{2n} O_3$.					
$C_{18}H_{32}O_3$	Lanopalmi- säure	272	88	-	Wollwachs
$C_{21}H_{42}O_3$	Coccerinsäure	480	93	-	Cochentillewachs
Hydroxylierte Säuren der Ricinolsäurereihe $C_n H_{2n-2} O_3$.					
$C_{18}H_{34}O_3$	{ Ricinolsäure RicinelaIdin- säure }	298	+ 5	-	Rizinusöl
			53	-	
Hydroxylierte gesättigte Säure $C_n H_{2n} O_4$.					
$C_{18}H_{36}O_4$	Dioxystearin- säure	316	142	-	Rizinusöl
Zweibasische Säuren $C_n H_{2n} (COOH)_2$.					
$C_{23}H_{44}O_4$	Japansäure	370	118	-	Japanwachs
Zyklische Säure.					
$C_{18}H_{32}O_2$	Chaulmugra- säure	280	68	248 bei 20 mm	Chaulmugraöl (Taractogenus Kurzöl)



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 (*λέκιθος* Eidotter), Gehirnsubstanz usw. gewonnen.

Es ist in Alkohol und Äther leicht löslich, wachsartig und kristallinisch. Mit Wasser quillt es zu einer opalisierenden Lösung auf, aus der

¹⁾ Kamekata, J. chem. Soc. 1903, 1042.

²⁾ M. Tsujimoto, J. of the Coll. of Engineering, Tokyo Imperial University 1906, 1.

es durch Salze gefällt wird. Mit Basen und Säuren bildet es Salze, mit Platinchlorid entsprechend seinem Gehalt an Cholinbase ein schwerlösliches Doppelsalz $(C_{42}H_{84}NPO_3HCl)_2PtCl_4$. 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 von Hundeshagen¹⁾ gesichert erscheint.

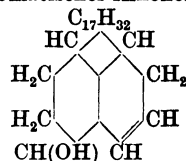
Sehr groß ist die Zahl der pharmazeutischen, zur Belebung der Nerven, der Blutzirkulation usw. gegebenen Lezithinpräparate

2. Natürliche unverseifbare Stoffe der Fette.

Sterine²⁾.

Alle fetten Öle und festen Fette enthalten geringe, in der Regel höchstens wenige Zehntel % betragende Mengen (s. Tab. 84) unverseifbarer Stoffe, Alkohole und Kohlenwasserstoffe, deren charakteristischer Bestandteil, die Sterine, zur Unterscheidung der pflanzlichen oder tierischen Herkunft der Fette dienen. Unter „Sterin“ versteht man Cholesterin, Phytosterin und ähnliche hochmolekulare Alkohole. Trane enthalten bis zu 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, aromatischer Alkohol von der Formel $C_{27}H_{46}O$ und nebstestehender Konstitution. Schm. 148,5°, aus Alkohol oder Äther in wasserhaltigen Blättchen oder monoklinen Tafeln von rhombischem Umriß kristallisierend, optisches Drehungsvermögen in Chloroformlösung $[\alpha]_D = -31,1^\circ$. Die für Cholesterin charakteristische Liebermannsche und Hager-Salkowskische Reaktion s. S. 691 f.; es bildet mit Brom ein in Äther schwerlösliches Dibromid, mit Digitonin eine in den meisten Lösungsmitteln unlösliche Doppelverbindung $C_{27}H_{46}O + C_{55}H_{94}O_{25} = C_{82}H_{140}O_{26}$ (s. S. 490). Mit Hilfe dieser Probe läßt sich noch $\frac{1}{10}$ mg Sterin in 1 cm³ 90proz. Alkohol nachweisen.



β) Isocholesterin, im Wollfett vorkommend (s. S. 691), Schm. 136 bis 138°, $[\alpha]_D = +60^\circ$, ist nach Windaus³⁾ wahrscheinlich Dihydrocholesterin. Trennung vom Cholesterin nach Schulze mit Hilfe der Benzozate, nach Marcusson und Meyerheim mittels der Digitoninprobe, da Isocholesterin mit Digitonin nicht fällbar ist.

¹⁾ J. prakt. Chem. (2) 28, 219 (1883); A. Grün u. F. Kade, Ber. 45, 3367 (1912).

²⁾ Salkowski, Analyt. Chem. 1887, 557. — A. Bömer, Z. Nahr.-u. Genußm. 1898, 21, 81, 532. — Windaus, Ber. 39, 2261 (1906); 48, 1065 (1915); 50, 133 (1917). — Marcusson, Chem.-Ztg. 41, 577, 590 (1917).

³⁾ Ber. 47, 2487 (1914).

γ) Coprosterin, in den Fäzes der Fleischfresser vorkommend, Schm. 95—104°, nach Windaus¹⁾ ein isomeres Dihydrocholesterin, durch Digitonin nicht fällbar.

δ) Oxycholesterin, von J. Lifschütz²⁾ als fast ständiger Begleiter des Cholesterins aufgefunden. Schm. unscharf, bei 100° Weichwerden, bei 100—105° Durchsichtigkeit, bei 107—113° Verflüssigung. Reaktionen s. S. 692. Mit Digitonin schwerer fällbar, bildet mit Benzoesäure Dibenzot. Die von Marcusson³⁾ bestrittene Einheitlichkeit des Oxycholesterins beweist Lifschütz⁴⁾ u. a. durch die Unmöglichkeit einer Trennung durch fraktionierte Benzoylierung.

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 Mischkristalle von den Formen des Phytosterins. $[\alpha]_D = -34,2^\circ$ (s. S. 554).

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.

η) Stigmasterin, aus dem Fett der Kalabarrowen und dem Rüböl gewonnen, $C_{30}H_{48}O$ oder $C_{30}H_{50}O$, Schm. 170°, $[\alpha]_D = -45,01^\circ$, kristallisiert in den Formen des Phytosterins, gibt die gleiche Farbreaktion. Es besitzt 2 Doppelbindungen, bildet deshalb ein Tetrabromazetat, 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, kristallisiert 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. Gesamtunverseifbare durch Extraktion der wäßrig-alkoholischen Seifenlösung mit Äther und Kristallisieren 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. 489). Hiernach ermittelten Marcusson und Meyerheim⁵⁾ die wahren Steringehalte natürlicher und gehärteter Fette durch Fällung des Gesamt-

1) Ber. 49, 1724 (1916).

2) Ber. 41, 253 (1908); 47, 1453 (1914).

3) a. a. O.

4) Chem.-Ztg. 42, 6 (1918).

5) Z. angew. Chem. 27, 201 (1914).

unverseifbaren mit Digitonin. Diesen Umweg vermeiden Klostermann und Opitz ¹⁾ 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. Tab. 84 zeigt die so ermittelten Werte:

Tabelle 84.
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.

Sterinfreie unverseifbare Anteile.

Nach Marcusson und Meyerheim ²⁾ beträgt das sterinfreie Unverseifbare bei pflanzlichen Ölen etwa 45—67%, bei tierischen Fetten 86—92% des Gesamtunverseifbaren. Neben den links drehenden Sterinen finden sich noch rechts drehende, zumeist unbekannte Alkohole und geringfügige Mengen von Kohlenwasserstoffen. Das sterinfreie Unverseifbare, dickkölig bis salbenartig,

¹⁾ Z. Nahr.- u. Genußm. 27, 713 (1914); 28, 138 (1914).

²⁾ a. a. O.

hat Jodzahl 56—78 (Hübl-Waller), ebenso wie das Gesamt-unverseifbare. Hiernach ist die Methode von Thoms und Fendler¹⁾ zum Nachweis geringer Mengen Mineralöl in Leinöl durch Bestimmung der Jodzahl des Unverseifbaren, die (etwa 60) durch Mineralöl stark herabgesetzt wird, in gleicher Weise auch auf die übrigen fetten Öle anwendbar.

Fast ausschließlich aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen besteht nach Mastbaum²⁾ das Leberöl zweier marokkanischer Fische. Ebenso hat Tsujimoto³⁾ im japanischen Haifischleberöle ungesättigte Kohlenwasserstoffe gefunden, im *Squalus Mitsukurii* bis 90%; Hauptbestandteil ist ein „Squalen“ genannter Kohlenwasserstoff, $C_{30}H_{50}$, mit 6 Doppelbindungen, ein farbloses Öl von $d_{15} = 0,8587$. Denselben Kohlenwasserstoff aus Haifischleberöl von der marokkanischen Küste beschreibt Chapman⁴⁾, „Spinacen“ genannt ($Kp_{11mm} = 268—269^{\circ}$; $d_{15} = 0,8641$; $n_D^{20} = 1,4987$). Das Haifischleberöl hat die Kennzahlen: $d_{15} = 0,8666$; S.-Z. = 0,8; V.-Z. = 22,5; J.-Z. = 358; Unverseifbares = 89,1% von J.-Z. 376,2).

Unverseifbares von Sesamöl, Mowrah- und Sheafett.

Das Unverseifbare des Sesamöls zeigt nach Marcusson und Meyerheim infolge Gegenwart von Sesamin starke Rechtsdrehung, $[\alpha]_D = +52^{\circ}$, die nach Abtrennung der Sterine auf $[\alpha]_D = +102^{\circ}$ steigt.

Ebenfalls starke Rechtsdrehung des Unverseifbaren fanden Berg und Angerhausen⁵⁾ im Unverseifbaren des Mowrah- und Sheafettes. Beim Mowrahfett beträgt das Unverseifbare (nach 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—2,5% des in Alkohol unlöslichen inaktiven Körpers, 0,09—0,12% Phytosterin (Schm. 152 bis 153°). Das vom Alkoholunlöslichen und den Sterinen be-

¹⁾ Chem.-Ztg. 28, 841 (1904).

²⁾ Chem.-Ztg. 39, 889 (1915).

³⁾ J. Soc. Chem. Ind.; Seifensiederztg. 43, 609 (1916).

⁴⁾ Chem. Soc. Trans. 111, 56 (1917); Analyst 42, 161 (1917); Chem. Umsch. 24, 118 (1917).

⁵⁾ Z. Nahr.- u. Genußm. 27, 723 (1914); 28, 73 (1914).

freie 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 Alkoholäther unlösliche Anteil des Unverseifbaren ersterer Fette, der beim Eingießen der alkoholischen Lösung des Gesamtunverseifbaren in Äther ausfällt, charakteristisch.

II. Synthese der Fette.

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 nach P. van Romburgh²⁾ durch wiederholtes Erhitzen von Glycerin mit überschüssiger 100 proz. Ameisensäure, fraktioniertes Destillieren und Kristallisieren aus flüssigem Ammoniak in farblosen Kristallen von Schm. 18° und Kp. 266° (760 mm) als in kaltem Wasser unlöslicher, durch warmes Wasser verseifbarer Körper erhalten.

Mono- und Diglyzeride $C_3H_5(OH)_2(OR)$ oder $C_3H_5OH(OR)_2$ erhält man durch Erhitzen von Salzen der Fettsäuren mit Chlorhydrin³⁾. Die bei letzterer Synthese entstehenden Mono- und Diglyzeride werden durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in die gemischten Triglyzeride $C_3H_5OR \cdot (OC_2H_3O)_2$ und $C_3H_5(OR)_2 \cdot C_2H_3O$ übergeführt. Reine Triglyzeride werden außer nach Berthelot durch Erhitzen von Mono- und Diglyzeriden mit den entsprechenden Säuren nach Guth, Partheil und v. Velsen⁴⁾ durch Erhitzen von Tribromhydrin mit den Silber- oder Natriumsalzen der Fettsäuren dargestellt. A. Grün hat Diglyzeride durch Erhitzen von Glycerindischwefelsäure $C_3H_5(OH)(OSO_3H)_2$ mit Fettsäuren in schwefelsaurer Lösung gewonnen⁵⁾. A. v. Skopnik⁶⁾ erhielt dreifach gemischte Glyzeride, indem er auf α -Monochlorhydrin zunächst ein Säurechlorid z. B. Laurinsäurechlorid

¹⁾ Berthelot, Ann. d. chim. et de phys. (3) 41, 420 (1854); chimie organique, fondée sur la synthèse, Paris 1900, vol. II.

²⁾ Z. phys. Chem. 70, II Arrhenius Festband 459—461; Chem. Zentralbl. 1910, I, 1337.

³⁾ Krafft, Ber. 36, 4339 (1903) und Guth, Z. Biol. 44, N. 26, I, 78.

⁴⁾ Arch. d. Pharm. 238, 267 (1900).

⁵⁾ Ber. 38, 2284 (1905).

⁶⁾ Diss. Zürich 1909.

einwirken ließ, wodurch ein α -Lauro- α' -Chlorhydrin entstand. Dies Produkt gab mit myristinsäurem Kali α -Lauro- α' -Myristin, das bei Einwirkung von Stearinsäurechlorid in α -Lauro- β -Stearo- α' -Myristin überging.

Gemischte Glyceride sind auch durch Erhitzen von Mono- und Diglyceriden mit Fettsäuren, z. B. Oleodistearin durch Erhitzen von α -Distearin mit Ölsäure, erhalten worden (Kreis und Hafner ¹).

Ebenso führt Erhitzen von Säureanhydriden oder Chloriden mit Diglyceriden oder Erhitzen von Fettsäureestern des α -Monochlorhydrins mit Kalium- oder Silbersalzen zu gemischten Glyceriden ²). So erhielten Grün und Schönfeld ³) aus Kaliumlinolat und Dichlorhydrin das α , α' -Dilinolein. Gemischte linolsäurehaltige Glyceride werden durch Behandlung von Distearin und Dipalmitin mit Linolsäureanhydrid gewonnen.

Optisch aktive Butyrine haben Abderhalden und Eichwald ⁴) dargestellt; Lauro-, Stearo- und Oleodibutyryl erwiesen sich als schwach linksdrehend. Daß bis jetzt keine optisch-aktiven gemischten 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 Synthese aus Kohlehydraten mittels Fetthefer nach Lindner (s. S. 522) und die Fettsäuresynthese aus Paraffinen und Äthylenen (s. S. 522) zu erwähnen.

III. Umwandlung von Fettbestandteilen zwecks Konstitutionserforschung.

Durch Einwirkung salpetriger Säure wird die flüssige Ölsäure in die isomere Elaidinsäure vom ep und Schm. 51°, die Ricinolsäure in Ricinelaidinsäure vom Schm. 53° übergeführt. Auch Triolein und Ricinolein erleiden entsprechende Umwandlungen, die auf sterischen Umlagerungen beruhen. Normale Ölsäure ist die trans-Form, Elaidinsäure die cis-Modifikation ⁵).

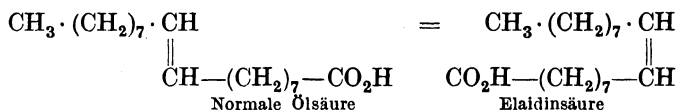
¹) Ber. **36**, 2766 (1903).

²) Ad. Grün und P. Schacht, Ber. **40**, 1778ff. (1907) — Ad. Grün und E. Theimer, Ber. **40**, 1792ff. (1907).

³) Z. angew. Chem. **29**, 37, 46 (1916).

⁴) Ber. **48**, 1847 (1915).

⁵) Baruch, Ber. **27**, 173 (1893).

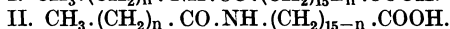


Das Festwerden der Ölsäure bei Behandeln mit salpetriger Säure benutzt Finkener zur Prüfung von Olivenölen. Trocknende Öle bleiben bei dieser Reaktion flüssig, nichttrocknende, vorwiegend Triolein enthaltende Öle gehen in den festen Zustand über.

In demselben stereoisomeren Verhältnis wie Elaidinsäure zu Ölsäure steht zu Erukasäure die Brassidinsäure $\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$, welche 4 CH_2 -Gruppen mehr als Ölsäure besitzt.

Nach Mascarelli und Sanna ¹⁾ geben die isomeren Brassidin- und Isoerukasäure sowie Behensäure, wahrscheinlich infolge von Isopolymorphismus Mischkristalle, dagegen bildet Erukasäure mit den genannten Säuren keine Mischkristalle, weil sie von diesen Säuren in ihrer Konstitution abweicht. Brassidin- und Isoerukasäure 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 $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_{14-n} \cdot \text{COOH}$. Bei der Liebermann-Baruchschens Methode wird die Ölsäure bromiert und aus der entstehenden Dibromstearinsäure, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot (\text{CH}_2)_{14-n} \cdot \text{COOH}$, durch Behandeln mit alkoholischem Kali unter Druck 2 Mol. Bromwasserstoff abgespalten unter Bildung einer Stearolsäure $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{C} \equiv \text{C} \cdot (\text{CH}_2)_{14-n} \cdot \text{COOH}$. Diese geht durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure in Ketostearinsäure über, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_{15-n} \cdot \text{COOH}$ und liefert mit Hydroxylamin zwei isomere Ketoximstearinsäuren, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot (\text{CH}_2)_{15-n} \cdot \text{COOH}$, welche unter dem Einfluß von konz. Schwefelsäure die Beckmannsche Umlagerung erfahren, und es entstehen zwei isomere Verbindungen:



Bei Behandlung dieses Gemisches mit Salzsäure bei 180–200° tritt an der Stelle der früheren Doppelbindung eine Spaltung des Moleküls ein, und man erhält aus I. ein normales Amin $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{NH}_2$ und eine zweiseitige Säure $\text{COOH} \cdot (\text{CH}_2)_{15-n} \cdot \text{COOH}$, aus II. eine einbasische Säure $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_n \cdot \text{COOH}$ und eine Aminosäure $\text{NH}_2 \cdot (\text{CH}_2)_{15-n} \cdot \text{COOH}$.

Die möglichen isomeren Ölsäuren und die wirklich dargestellten beschreibt Fahrion ²⁾. Es findet sich in der Natur die 6,7-Ölsäure,

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1916, I, 55.

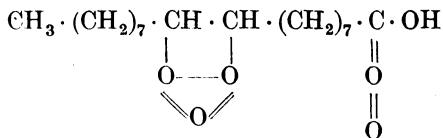
²⁾ Chem. Umsch. 23, 2 (1916).

$\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{10} \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{COOH}$, in dem fetten Öl der Petersiliensamen; die 9,10-Ölsäure, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, ist die normale, in fast allen tierischen und pflanzlichen Fetten vorkommende Ölsäure; 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 Isoölsäure.

Nach E. Molinari und E. Soncini¹⁾ absorbiert 1 Mol. Ölsäure bei Einwirkung von Ozon quantitativ 3 Atome O (1 Mol. Ozon). Das Additionsprodukt $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_5$ geht beim Erhitzen fast quantitativ in 1 Mol. n-Caprylsäure und eine Ketosäure $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_3$ über; es muß daher die Doppelbindung in der Mitte der Ölsäureformel angenommen werden. Ein weiterer Beweis hierfür ist der Zerfall der Ölsäure bei vorsichtiger Oxydation in Pelargonensäure $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$ und Azelainsäure $\text{COOH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$.

Linolsäure nimmt analog der Ölsäure 2 Mol. Ozon auf.

Nach Harries und Thieme²⁾ nimmt indes Ölsäure bei der Behandlung mit Ozon 4 Atome O auf und bildet das Ozonid



welches sich unter Aufnahme von 2 Mol. Wasser in 1 Mol. norm. Nonylaldehyd und 1 Mol. Halbaldehyd der Azelainsäure unter gleichzeitiger Bildung von H_2O_2 zersetzt.

Aus dem Ozonid mit 4 At. O, Ölsäureozonidperoxyd, gewannen Harries und Thieme durch Waschen mit Wasser und Natriumbikarbonat und Trocknen des mit Äther isolierten Produkts ein Ozonid derselben Formel, wie es Molinari und Soncini erhielten.

Die in alkalischer Lösung aus Ölsäure usw. durch Kaliumpermanganat erhaltenen, S. 527 beschriebenen Oxydationsprodukte dienen zur Kennzeichnung der Säuren³⁾.

In saurer Lösung erhielt Albitzky⁴⁾ beim Oxydieren mit unterchloriger Säure und Ätzkali oder mit Persulfat aus Ölsäure und Erukasäure bei 99,5 bzw. 100° schmelzende Dioxysäuren, welche sonst bei Oxydation in alkalischer Lösung mit Permanganat aus Elaidinsäure oder Brassidinsäure entstanden, und durch Oxydation der letzteren Säuren wurden in saurer Lösung die sonst

¹⁾ Soc. chim. d. Milano durch Chem.-Ztg. **29**, 715 (1905).

²⁾ Ber. **38**, 1630 (1905) und **39**, 3728 (1906).

³⁾ Saytzeff, J. prakt. Chem. (2), **34**, 304 und 315.

⁴⁾ J. prakt. Chem. **61**, 65 und Ber. **33**, 2909 (1900).

aus Ölsäure und Erukasäure in alkalischer Lösung erhaltenen Dioxysäuren vom Schmelzpunkt 136,5 bzw. 131—133° erhalten.

In annähernd neutraler bzw. schwach alkalischer Lösung stellten Holde und Marcusson¹⁾ aus Ölsäure Ketoxy-stearinsäure $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHOH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ dar, welche durch Oxydation mit Chromsäure und Eisessig in die Stearoxylsäure $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ übergeht.

Die normale Struktur der Stearinsäure wurde von Krafft durch allmählichen Abbau zu Säuren von kleinerer Kohlenstoffzahl bewiesen.

Bei der Kalischmelze der Ölsäure erhält man nach Marane²⁾ in guter Ausbeute Palmitin- und Essigsäure, eine Reaktion, aus der man Schlüsse auf die Konstitution der ungesättigten Säuren ziehen wollte. Wie sich aber gezeigt hat, geben alle normalen ungesättigten Säuren eine Spaltung zwischen dem α - und β -Kohlenstoffatom, unabhängig von der Lage der Doppelbindung. Wagner³⁾ wollte dies durch intermediäre Bildung von Dioxysäuren und daraus durch von Reduktion begleiteter Oxydation entstandenen β -Ketosäuren erklären. Eckert⁴⁾ versuchte die Theorie dadurch zu stützen, daß er die angeführten Zwischenprodukte der Kalischmelze unterwarf, jedoch gelang es ihm in keinem Falle, zu denselben Endprodukten zu kommen. Bei der Kalischmelze von Dioxy-stearinsäure erfolgte Sprengung zwischen den beiden OH-Gruppen unter Bildung von Pelargonsäure, $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$, und Azelainsäure, $\text{COOH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$. Dioxybehensäure ergab Pelargon- und Brassylsäure; aus Sativinsäure wurde Essigsäure, Kapronsäure und Azelainsäure gewonnen, was für folgende Formel der Sativinsäure spricht: $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CHOH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$. Hieraus ergibt sich für die Linolsäure die Formel: $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_4 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$.

Aus Linusinsäure wurde entsprechend bei der Kalischmelze Essigsäure, Propionsäure und Azelainsäure gewonnen, was in Einklang mit der von Erdmann⁵⁾ für Linolensäure festgelegten Konstitution steht:

¹⁾ Ber. **36**, 2657 (1903).

²⁾ Ber. **2**, 359 (1869).

³⁾ Ber. **21**, 3353 (1888).

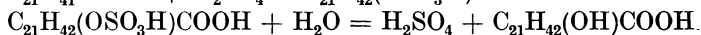
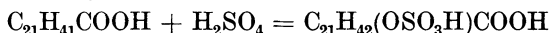
⁴⁾ Monatshefte **38**, 1 (1917).

⁵⁾ Ber. **42**, 1334 (1909).



Die β -Ketostearinsäure konnte auf ihr Verhalten zu schmelzendem Alkali nicht geprüft werden, da die Versuche zu ihrer Darstellung zu keinem Resultat führten. Eckert zieht aus seinen und Jegorows ¹⁾ Versuchen den Schluß, daß die von Wagner angegebenen Zwischenprodukte bei der Kalischmelze nicht entstehen, daß vielmehr durch den Einfluß der Lauge eine Verschiebung der Doppelbindung bis ans Ende der Kette, bei der Ölsäure also zur 2,3-Ölsäure stattfindet.

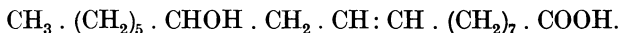
Wie man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Ölsäure, Elaidinsäure und Isoölsäure Schwefelsäureester von Oxystearinsäuren erhält, welche bei der Hydrolyse freie Oxystearinsäuren liefern, haben Grün und Janko ²⁾ aus Eruksäure, deren Reindarstellung aus Rüböl sie beschreiben, Oxybehensäure enthalten:



Über die Konstitution der Eläostearinsäure s. S. 503.

Die Konstitution der Lignocerinsäure, $\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$, haben H. Meyer, L. Brod und W. Soyka ³⁾ näher erforscht und festgestellt, daß die Säure keine normale Kohlenstoffkette enthält, sondern ein Isomeres der normalen Tetrakonsäure darstellt. Zu demselben Resultat gelangten auch P. A. Levene und C. J. West ⁴⁾.

Rizinolsäure hat nach Goldsobel ⁵⁾ die Formel:



Die aus Sardintran von M. Tsujimoto hergestellte Klupanodonsäure, welche man für die normale Säure der Reihe $\text{C}_{11}\text{H}_{21-8}\text{O}_2$ hielt, ist neuerdings ⁶⁾ nochmals über das Oktobromid, Reduktion desselben in neutraler Lösung durch Zinkstaub und Alkohol, nochmaliger Bromierung der so erhaltenen Säure und Reduktion der letzteren durch kolloidales Palladium und Alkohol auf Reinheit geprüft worden. Neben Stearinsäure entstanden tief schmelzende Gemische gesättigter Säuren, weshalb mit Unterstützung noch anderer Befunde geschlossen wird, daß die Kl-

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1915, I, 934.

²⁾ Chem. Umsch. 23, 15, 33 (1916).

³⁾ Monatshefte 34, 1113 (1913).

⁴⁾ J. Biol. Chem. 18, 477 (1914); Chem. Zentralbl. 1914, II, 1161.

⁵⁾ Ber. 27, 3121 (1894).

⁶⁾ Riedels Berichte 1914.

panodonsäure ein Gemisch isomerer Tetraolefinmonokarbonsäuren mit zum Teil verzweigten Kohlenstoffketten ist.

IV. Spontane Veränderungen von Fetten und Ölen.

(Ranzigwerden, Eintrocknen.)

a) 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 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 nicht zu bilden, es wird sofort weiterzersetzt; auch stark fettsäurehaltige Öle, z. B. ranziges Olivenöl, zeigen niemals Abscheidung von Glycerin, das in Ölen nicht löslich ist. Die Neigung zur Abscheidung von Fettsäuren ist besonders groß bei Palmfett, welches öfter nur noch aus freien Fettsäuren besteht. Als Ursache dieser leichten Aufspaltung nimmt man enzymatische Einflüsse an, da nach den Versuchen von Connstein, Hoyer und Wartenberg ¹⁾ jedes fette Öl durch Rizinussamen fast völlig aufgespalten wird (s. S. 600).

Nach A. Schmidt ²⁾ u. a. ist Auftreten von Aldehyden und Ketonen (nachweisbar im Dampfdestillat mittels salzsauren Metaphenylendiamins) beim Ranzigwerden festgestellt. Nach Jorissen bilden Butter, Olivenöl und Lebertran, dem Lichte ausgesetzt, Wasserstoffsperoxyd ³⁾. Tran verliert, dem Lichte ausgesetzt, seine charakteristische Reaktion mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,50. Dietz ⁴⁾ fand, daß ranzige Fette Superoxyde enthalten, welche mit Jodkalium und Stärkelösung Violett- oder Blaufärbung geben. Nach Amthor ⁵⁾ und Reimann ⁶⁾, welche Mikroorganismen und Fermente als Erreger der Ranzidität ansehen, wird

¹⁾ Ber. **35**, 3988 (1902).

²⁾ Z. anal. Chem. **37**, 301 (1898).

³⁾ Chem.-Ztg. **22**, 162 (1898).

⁴⁾ Chem.-Ztg. **29**, 705 (1905).

⁵⁾ Z. anal. Chem. **38**, 10 (1899).

⁶⁾ Zentralbl. Bakteriol. **6**, Nr. 5—7 (1900).

der ranzige Geruch der Butter hauptsächlich durch Ester niedrigmolekularer 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.

Der Umstand, daß ranzige Fette höhere Azetylzahlen als nicht ranzige Fette geben, läßt sich ohne die bisher noch nicht einwandfrei bewiesene Existenz von Mono- und Diglyzeriden in ranzigen Fetten durch Gegenwart von Oxysäuren, Anhydriden, Ketonen und flüchtigen Säuren erklären (Marcusson).

Die Rolle des Sauerstoffs beim Ranzigwerden der Fette bestreiten Wagner, Walker und Östermann¹⁾, bloße Einwirkung des Lichtes soll genügen; auch unter Luftausschluß sollen Fette ausbleichen und typisch ranzigen Geruch und Geschmack annehmen. Dagegen halten Vintilesco und Popesco²⁾ Gegenwart von Sauerstoff für unbedingt erforderlich, da ranzige Fette regelmäßig Peroxyde enthalten, die mit Hilfe der Hämoglobin-Guajakreaktion nachweisbar sind.

10 g Öl oder Fett werden mit 4–5 Tropfen Blut oder Hämoglobinlösung, 10 Tropfen Guajakinktur und 10 cm³ Wasser im verschlossenen Glas 1 min kräftig geschüttelt. Ranzidität zeigt sich durch Blaufärbung an, die durch Zugabe des gleichen Vol. 95proz. Alkohols verschärft wird. Über 200° erhitzte ranzige Fette geben die Reaktion nicht mehr.

Die Ölsäure, der Hauptbestandteil der flüssigen nicht trocknenden Fette, verändert sich an der Luft nicht unerheblich. Salkowski fand in jahrelang aufbewahrter reiner Ölsäure kristallinische, bei 48° schmelzende Säure³⁾. In dieser Substanz nimmt Senkowsky⁴⁾ auf Grund der Bestimmung von konstanter Ätherzahl, Azetylätherzahl, Jodzahl usw., ohne allerdings die einzelnen Substanzen zu isolieren, die Gegenwart beträchtlicher Mengen Stearolaktone, Oxystearinsäure und nur 32,1% Ölsäure an. Fahrion⁵⁾ führt das Sinken der Jodzahl der Ölsäure hauptsächlich auf Polymerisationen zurück, ohne jedoch chemisch klar definierte Stoffe abgeschieden zu haben.

¹⁾ Z. Nahr. u. Genußm. **25**, 704 (1913).

²⁾ J. Pharm. Chem. **12**, 318 (1915); Apothekerztg. **31**, 115 (1916).

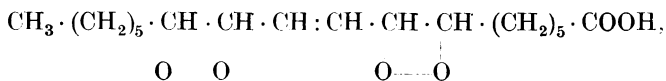
³⁾ Festschrift zum Virchow-Jubiläum 19 (1890).

⁴⁾ Z. physiol. Chem. **434** (1898).

⁵⁾ Chem.-Ztg. **17**, 434 (1893) und **23**, 770 (1899).

b) Eintrocknen von Fetten.

Der Trockenprozeß ist in seinen Einzelheiten ebensowenig ganz geklärt wie das Ranzigwerden. Beiden Prozessen gemeinschaftlich ist die Zunahme an Oxysäuren, welche die Azetylzahl erhöhen, das Eintreten von Polymerisationen, welche ebenso wie die Oxydation ungesättigter Anteile starke Erhöhung der spezifischen 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 2 und mehr doppelten Bindungen (Linolsäure, Linolensäure, Klupanodonsäure usw.), 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. Nach Fritz ¹⁾ läßt sich Linoxyn durch Benzol in Lösung bringen, wenn man es längere Zeit mit dem Lösungsmittel durcharbeitet. Bei der Oxydation von Leinöl oder Leinölsäuren bei 100° fand Salway ²⁾ in der Vorlage Akrolein, das beim Schütteln mit Silberoxyd akrylsaures Silber liefert; Ölsäure ergibt bei gleicher Behandlung kein Akrolein. 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 primär ein Diperoxyd



das bei der Spaltung Fumaraldehyd liefert; dieser zerfällt dann in Akrolein und Kohlenoxyd oder Kohlensäure.

Da beim Trocknen der Öle Oxydation und Polymerisation nachgewiesenermaßen nebeneinander stattfinden, so dürfte die von C. Engler ³⁾ für die Bildung der Asphalte vertretene Theorie, nach welcher der auch nur vorübergehend eintretende Sauerstoff bereits die Neigung zur Polymerisationsbildung bei ungesättigten

¹⁾ Chem. Umsch. **23**, 29 (1916).

²⁾ J. Chem. Soc. London **109**, 138 (1916); Chem. Zentralbl. **87**, 123 (1916).

³⁾ Vortrag, gehalten auf dem VIII. Internat. Kongreß f. angew. Chem. zu Newyork Sept. 1912.

Körpern hervorrufe, sich auch auf den Trocknungsprozeß bei fetten Ölen übertragen lassen, weil hier — mutatis mutandis — ähnliche Verhältnisse vorliegen. Wird doch das Trocknen der Öle durch Zugabe von Sikkativen, wie harzsaurem oder leinölsaurem Mangan (sog. kalt bereitete Firnisse), oder durch Kochen mit Manganborat, Bleiglätte usw. (sog. gekochte Firnisse) erhöht. Hier bilden sich Schwermetallseifen ungesättigter Säuren, die vermutlich Sauerstoff aktivieren, ihn labil binden und an das Leinöl übertragen und dieses im Sinne einer Polymerisation aktivieren. Im Gegensatz zu Genthe, der die Autoxydation des Leinöls für eine Autoxykatalyse ansah, sind die Sikkative nach Ansicht von Taverne ¹⁾ echte und keine Pseudokatalysatoren.

In neuerer Zeit stellten Olsen und Ratner ²⁾ fest, daß bei der Trocknung Leinöl Kohlensäure und Wasser abgibt und Sauerstoff aufnimmt; z. B. hatte ein Leinöl in 74 Tagen 1,87% Kohlenstoff und 14,73% Wasserstoff verloren und dafür 37,80% Sauerstoff absorbiert. Nach Orlow ³⁾ nimmt 0,1—0,15 g Leinöl, auf einer Glasplatte von etwa 100 cm² aufgetragen, bei Zimmerwärme 15—16% Sauerstoff auf; das Festwerden der Schicht (Abkleben) findet bereits bei 12% Sauerstoffaufnahme statt. Das Abkleben erfolgt dann, wenn die aufgenommene Sauerstoffmenge der Jodzahl des Öles entspricht.

Daß Luftfeuchtigkeit den Oxydationsprozeß hemmt, hat Fritz ⁴⁾ nachgewiesen.

J. Hertkorn hatte früher angegeben, daß der Trockenprozeß des Leinöls durch Gegenwart freier Säuren beschleunigt, durch Gegenwart von Alkali oder Alkaliseifen fast völlig oder ganz aufgehoben wird. F. Fritz hat durch Versuche an künstlich mit freien Leinölsäuren bzw. alkalischen Seifen oder Kalkhydrat versetzten Leinölen festgestellt, daß die Annahmen Hertkorns hinfällig sind. 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 Oxyssäuren enthielt.

¹⁾ Holl. Dissertation; Z. angew. Chem: 28, 249 (1915).

²⁾ Chem.-Ztg. 36, 1188 (1912).

³⁾ J. Russ. Phys.-Chem. Ges. 43, 1509; Chem. Zentralbl. 1912, I, 861.

⁴⁾ Chem. Umsch. 22, 19, 60 (1915).

Ebenso wie das Leinöl ist das Holzöl durch eine starke Oxydationsfähigkeit ausgezeichnet und gehört neben Perillaöl und Plukenetiaöl zu den am besten trocknenden Ölen. Neben der Oxydation findet bei Holzöl, auch bei Luftabschluß, stets Festwerden statt ¹⁾, und zwar durch molekulare Umlagerung und Polymerisation. Erstere tritt bereits bei gewöhnlicher Temperatur unter Einwirkung des Lichtes ein und führt zu einem kristallinen, in Fettlösungsmitteln löslichen Körper vom ungefähren Schm. 32°. Die Polymerisation erfolgt bei Temperaturen über 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 Holzöl wesentlich rascher. Der Chemismus des Trockenprozesses ist beim Holzöl 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 Produkte ²⁾.

Fokin³⁾ zeigte, daß die typische Polymerisation des chinesischen Holzöles, seine Umlagerung im Licht und die vergrößerte Refraktion auf der Struktur der Eläostearinsäure beruhen; diese Säure ist nach Riko Majima ⁴⁾ isomer der Linolsäure, von der sie sich nur durch verschiedene Lage der Doppelbindungen unterscheidet. Dies wurde durch katalytische Reduktion zu Stearinsäure nachgewiesen. Bei einjährigem Stehen von chinesischem Holzöl in luftdicht verschlossenem Gefäß verwandelte sich nach R. S. Morell ⁵⁾ 6% in die kristallisierte Modifikation β -Eläostearin, Schm. 61—62°.

Die Polymerisation des Leinöls wird durch Oxydation beschleunigt, ebenso in noch höherem Maße diejenige des Holzöls, aber die Polymerisation, d. h. Eindickung und Gelatinierung tritt auch beim Erhitzen im Vakuum und indifferenten Gasen ein.

¹⁾ Fahrion, Farbenztg. 17, 2530, 2583, 2635, 2689 (1910/11).

²⁾ v. Schapringer, Dissert. Karlsruhe 1912.

³⁾ J. russ. phys.-chem. Ges. 45, 283.

⁴⁾ Ber. 45, 1561 (1912).

⁵⁾ J. Chem. Soc. 101, 2082 (1912).

Nach Kronstein¹⁾ und dessen Schülern ist der Verdickungsvorgang beim Holzöl prinzipiell verschieden von demjenigen des Leinöls, 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⁾ versuchte die Theorie Kronsteins zu stützen, erhielt aber bei der Polymerisation von Holzöl kein einheitliches Endprodukt, wie es der Kronsteinschen Theorie entsprochen hätte.

Fahrion³⁾ und H. Wolff⁴⁾ widersprechen der Kronsteinschen Theorie. Letzterer stellte in Holzölgallerte 82% ätherlösliche, flüssige Bestandteile fest, so daß geronnenes Holzöl von ihm nicht als ein durch die ganze Masse unlöslicher Körper, sondern nur als feste Lösung von wenig geronnenem Öl in flüssigem Öl angesehen wird. 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 der doppelten Bindungen zweier Moleküle beruht. Solche Aneinanderlagerungen, und zwar zu dickflüssigen Verbindungen, finden auch bei nicht trocknenden Ölen, auch bei Ölsäure und Leinölsäure statt. Krumbhaar⁵⁾ bestätigte durch Kochen von Leinölen und Holzölen in größeren Kesseln bei Luftabschluß (Durchleiten von Kohlensäure) die Fahrionsche Ansicht. Leinöl wurde nach 20stünd. Erhitzen auf 300° nur stark fadenziehend, Holzöl gelatinierte bei 200 und 260°. Bei 300° erstarrte 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 Säure-

1) Kronstein und Seeligmann, Karlsruhe 1906; Kronstein, Ber. **49**, 722 (1916).

2) Dissertation, Karlsruhe 1912.

3) Farbenztg. **17**, 2418, 2530 (1910/11).

4) Ebenda **18**, 1171 (1911/12).

5) Chem.-Ztg. **40**, 937 (1916).

zahl 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 gelatiniert bei 200° in 4 h, bei 260° in 20 min, bei 300° in wenigen min.

Während der Brechungskoeffizient des Leinöls (bestimmt bei 25° = 1,479) mit fortschreitender Erhitzung steigt (bei 300° auf 1,496), fällt derjenige des Holzöls (1,515; z. B. nach 4stünd. Erhitzen auf 200° auf 1,446), was dem normalem 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 steigt. Hierauf führt auch Krumphaar 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 gelatiniert 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—300° 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 Krumphaars 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.

Fahrión führt die beim Erhitzen des Leinöls beobachtete Abnahme des Gehalts an freier Fettsäure, außer auf Anhydrid- und Laktonbildung, auf die Entstehung von Fettsäurephytosterinestern zurück.

V. Physiologie der Fette.

(Physiologischer Aufbau; Umsetzung und Giftigkeit der Fette im Tierkörper.)

Auf Grund systematischer Fütterungsversuche nimmt man heute übereinstimmend an, daß das Hauptmaterial für die Fettbildung im Tierkörper die Kohlehydratnahrung bildet, während Eiweißnahrung nicht Fettbildung veranlassen soll. Daß im tierischen Körper selbst Fette aus den Komponenten durch Enzyme

synthetisiert werden können, gilt als erwiesen. Henriot¹⁾ erhielt Tributyrin aus Buttersäure, Glycerin und Wasser bei 37° unter dem Einfluß des auch fettspaltend wirkenden Enzyms Serolipase. Zu den gleichen Ergebnissen kamen Kastle und Loevenhart²⁾ während Doyen und Morel die Existenz der Serolipase überhaupt bezweifelten³⁾.

Nach Loevenhart⁴⁾ wird die Fettsynthese im Körper durch die Lipase bewirkt. Versuche von Rosenfeld⁵⁾, Munk⁶⁾, Lebedeff⁷⁾ u. a. hatten schon früher ergeben, daß ein Aufbau von Fetten aus Fettsäuren und Glycerin im Tierkörper selbst erfolgen kann. Der deutlichste Beweis hierfür ist der Tierversuch von Minkowski⁸⁾, der nach Verfütterung von Erucasäure Erucin, das sich sonst im Tierkörper nicht findet, nachwies⁹⁾.

Über die Ausnutzung synthetischer Fettsäureäthylester berichten Müller u. Murschauer sowie H. H. Franck¹⁰⁾; Talgfettsäureäthylester wurden bei Hunden zu 96%, bei Zusätzen von 40% zu Rindertalg zu 98—99% ausgenutzt. 30proz. Mischungen mit Rindertalg wurden beim Menschen zu 93—95%, ohne Störungen zu verursachen, ausgenutzt.

Die Ansichten über die Vorgänge bei der Resorbierbarkeit der Fette im Tierkörper gehen auseinander.

Nach J. Munck¹¹⁾ werden die Fette als solche oder als Seifen resorbiert. Im Gegensatz hierzu ist E. Pflüger¹²⁾ in Übereinstimmung mit den meisten anderen Autoren der Meinung, daß die Fette erst nach voraufgehender Aufspaltung resorbiert werden, da sich nie Fettemulsionen im Darm zeigen. V. Henriques und C. Hansen¹³⁾ bestätigen die Pflügersche Ansicht, indem

¹⁾ Lit. s. Inaug.-Diss. „Beiträge zur Synthese der Fette. Symmetr. Glyceride“ von Paul Schacht, Zürich.

²⁾ Amer. Chem. J. **24**, 491 (1900).

³⁾ Compt. rend. **134**, 1254.

⁴⁾ Amer. J. Physiol. **6**, 331.

⁵⁾ Allgem. med. Zentralbl. 1901, Nr. 73.

⁶⁾ Du Bois-Reymonds Archiv 1883, 273; Virchows Archiv **95**, 407.

⁷⁾ Med. Zentralbl. 1882, Nr. 8.

⁸⁾ Jahrb. f. Tierchem. **16**, 42.

⁹⁾ Vgl. Paul Schacht, a. a. O. S. 14.

¹⁰⁾ Bioch.-Z. **78**, 63 (1916); Franck, Münch. med. Wochenschr. **9** (1917).

¹¹⁾ Zentralbl. f. Physiol. **14**, 121 durch Chem. Zentralbl. 1900, II, 390.

¹²⁾ Pflügers Arch. **82**, 303, 23/10.

¹³⁾ Zentralbl. f. Physiol. **14**, 313.

sie bei Verfütterung eines Gemisches von Paraffin und Fett die vollständige Ausscheidung des Paraffins in den Exkrementen und die völlige Resorbierbarkeit des Neutralfettes feststellten. Nach König sind die leichter verdaulichen Fette auch die leichter resorbierbaren. Lührig untersuchte, inwieweit die Geschwindigkeit der Verseifung der Fette mit der leichten Verdaulichkeit bzw. Resorbierbarkeit zusammenhängt; er fand unter Benutzung des kalten Verseifungsverfahrens (S. 556) keine nennenswerten Unterschiede in den Verseifungsgeschwindigkeiten von Butter, Margarine, Schmalz, Cottonöl, Sesamöl usw. Wenn jener Zusammenhang vorhanden ist, müßte hiernach kein Unterschied in der Verdaulichkeit zwischen den genannten Fetten bestehen ¹⁾. Es ist indessen bekannt, daß die höher schmelzbaren Fette weniger verdaulich sind als die niedriger schmelzbaren ²⁾.

Die Veränderungen, welche die Fette im menschlichen Körper erleiden, gestalten sich nach Braun ³⁾ folgendermaßen: Das im Pankreassaft, dem Bauchspeichel, sich findende Ferment Steapsin hydrolysiert die aufgenommenen Fette, nachdem das im Pankreassaft ebenfalls (in Mengen von 0,2—0,4%) vorkommende Natriumkarbonat die freien Fettsäuren neutralisiert und mit Hilfe der gebildeten Seife und der frei werdenden Kohlensäure das Fett fein emulgiert hat; auch die Lezithine werden durch das Steapsin zu Glycerinphosphorsäure, freier Fettsäure und Cholin abgebaut. Die Resorption der gespaltenen Fette erfolgt z. T. 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. Innerhalb der Zellen werden die Fettspaltstücke dann wieder zu Fetten aufgebaut; durch welche Kräfte, etwa Antifermente, dies geschieht, oder woher das Glycerin kommt, ist noch nicht aufgeklärt. Das Fett bildet im Körper einen Reservestoff, der bei angestrenzter Muskelarbeit oder beim Hungern bis zu Kohlendioxyd und Wasser abgebaut wird. Werden größere Mengen Fett dem Körper zugeführt, so geht ein Teil unverändert mit den Fäzes wieder fort, weshalb die Verwertung des Fäkalfettes

¹⁾ Chem.-Ztg. **24**, 647 (1900).

²⁾ Zuntz, Nahrung und Ernährung, 1918.

³⁾ Seifenfabrikant **35**, Nr. 24 (1915).

bis zu einem gewissen Grad zur Gewinnung technischer Fette aus den Abwässern versucht worden ist (s. S. 520).

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 $0,084\%$ Lezithin. Das Leichenwachs ist durch Zersetzung aus dem Fett entstanden, enthält freie Fettsäuren (Säurezahl 203) und $16,7\%$ Unverseifbares.

Der Fettgehalt der menschlichen Haare schwankt in weiten Grenzen, wobei die künstliche Fetzung der Haare wohl mitspricht. Bibra fand 4% , Stiepel 6% , Linser¹⁾ 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 Fetthefer (s. S. 522) und mancher Bakterien, wie des Diphtherie-, Syphilis- und Tuberkelbazillus. Insbesondere der letztere ist sehr reich an Wachs, das nach Th. Weyl²⁾ der Träger der Farbenreaktion der Bazillen gegenüber Anilinfarbstoffen ist und nach H. Aronson³⁾ chemisch einem echten Wachs entspricht. Der erste, der auf den Fettreichtum des Tuberkelbazillus hinwies, war Hammerschlag⁴⁾; weiterhin hat auch Robert Koch⁵⁾ in einer seiner bedeutendsten Arbeiten auf den hohen Fettgehalt der Tuberkelbazillen hingewiesen und diesen als Träger der Säurefestigkeit der Bazillen erkannt. Nach S. Bergel⁶⁾ enthalten die Lymphozyten, d. h. die einkernigen basophilen Zellen der weißen Blutkörperchen im Gegensatz zu den mehrkernigen Leuko-

1) Habilitationsschrift Tübingen 1904.

2) Deutsche med. Wochenschr. 1891, Nr. 7.

3) Ebenda 1898, Nr. 22 u. Berliner klin. Wochenschr. 1899, S. 484 u. 1900, Nr. 35.

4) Zentralbl. f. klin. Med. XII, 9—18.

5) Deutsche med. Wochenschr. 1897, Nr. 14.

6) Münch. med. Wochenschr. 1909, Nr. 2; Arb. a. d. Kaiser Wilhelms-Inst. f. experim. Therapie; d. Z. f. Tuberkulose **22**, 343 (1914); **23**, 345 (1915); klinische Beiträge **38**, 95 (1917).

zyten ein fettspaltendes Ferment, das auch auf das Wachs der Tuberkelbazillen spaltend und abbauend wirkt; Bergel erblickt daher in jenen Körperchen, die in Lymphdrüsen, in der Milz usw. angereichert sind, eine spezifische Waffe gegen den Tuberkelbazillus. Nach Wassermann¹⁾ bildet ein lebender Körper um so mehr fett- und wachsspaltende, also Tuberkelbazillen zerstörende Fermente, je mehr Fett z. B. in Form von Lebertran, Butter, Milch usw. ihm zugeführt wird.

Das durch Extraktion der Pankreasdrüse nach dem Patent Röh m gewonnene tryptische Ferment, das nach Kind²⁾ als Waschmittel „Burnus“ oder Triton in den Handel kommt, soll nicht nur eiweißhaltigen Schmutz entfernen, sondern auch Fette spalten.

Die Ursache der festen Beschaffenheit vieler fettreicher pflanzlicher und tierischer Gewebe erblicken M. H. Fischer und M. O. Hooker³⁾ darin, daß das Fett emulsionsartig in dem Gewebe verteilt ist. Eine Emulsion zweier Flüssigkeiten hat eine viel größere Viskosität 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 Viskositäten 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. 576, Tab. 97), das mit Chaulmugrafett identisch erschien⁴⁾, festgestellt worden. Reine Fette sind sonst, von der purgierenden Wirkung des Rizinusöls abgesehen, nicht giftig. Dagegen schädigen nach Bokorny⁵⁾ 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.

¹⁾ Vortr. in d. Ärzteversamml. der Waffenbrüderlichen Vereinigung, durch Chem. Umsch. **25**, 29 (1918).

²⁾ Seifenfabrikant **36**, 257 (1916).

³⁾ Kolloid-Ztschr. **18**, 242 (1916).

⁴⁾ H. Thoms u. F. Müller, Z. Nahr.- u. Genußm. **22**, 226 (1911).

⁵⁾ Chem.-Ztg. **35**, 630 (1911).

VI. Theorie der Verseifung.

Die Fette und Wachse sind beim Kochen mit wäßrigen Laugen verseifbar, d. h. sie werden in fettsaure Salze (Seifen) unter Abspaltung von Glycerin oder höheren Alkoholen (bei den Wachsen) verwandelt. Die Endreaktion stellt sich durch die Formel



dar, wobei R ein Säurerest, z. B. $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{O}$ (Palmitinsäurerest) ist. Nach physikalisch-chemischen, auf indirektem Wege geführten Untersuchungen von Geitel¹⁾ und von Kremann²⁾ verläuft der Verseifungsprozeß stufenweise, 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. Diese Annahme hatte schon früher Alder Wright³⁾ ausgesprochen. Auch in ranzigen Fetten nimmt Geitel als Folge einer durch Wasser eingetretenen partiellen Verseifung die Gegenwart von Mono- und Diglyceriden an, womit die Auffindung von Dierucin im Rüböl⁴⁾ im Einklang zu stehen scheint. Das Dierucin soll sich nach Strohmann und Kerl⁵⁾ nur in dem mit Schwefelsäure raffinierten Öl, nicht aber im Rohöl finden. Reimer⁶⁾ zeigte aber, daß das Dierucin sich gerade im Rohöl findet, was auch W. Normann annimmt.

Nach R. Fantos Versuchen⁷⁾ an Fetten und auch an reinen Glyceriden würde die Verseifung bei Verwendung wäßriger Laugen quadrimolekular, d. h. unter direkter Einwirkung von 3 Mol. KOH auf 1 Mol. Triglycerid, also im Sinne Balbianos⁸⁾, verlaufen. J. Kellner⁹⁾ glaubt, bei der Verseifung mit Alkali in wäßriger Lösung im offenen Gefäß tetramolekularen Verlauf der Verseifung, im Autoklaven dagegen Bildung von Mono- und Diglyceriden nachgewiesen zu haben. Für die von Geitel angenommene stufenweise Verseifung sprechen zwar die oben erwähnten physikalisch-chemischen Messungen von Kremann, indessen sind

¹⁾ J. prakt. Chem. **55**, 417, 429 (1897); **56**, 113 (1898).

²⁾ Monatsschr. f. Chem. 1906, 607.

³⁾ Animal and vegetable fats and oils, London 1894.

⁴⁾ Reimer und Will, Ber. **19**, 3320 (1886).

⁵⁾ Muspratt **3**, 650 (1891).

⁶⁾ Ber. **40**, 256 (1907).

⁷⁾ Monatsschr. f. Chem. **25**, 919—928.

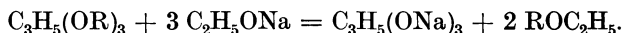
⁸⁾ Ber. **36**, 1571 (1903).

⁹⁾ Chem.-Ztg. **33**, 453 (1909).

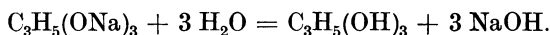
nach des letzteren Versuchen die Verseifungsgeschwindigkeiten der Glyceride so groß, daß die Isolierung der Mono- und Diglyceride kaum möglich ist. So erklären sich die in bezug auf Mono- und Diglyceride negativen Befunde Balbianos¹⁾ und Marcussons²⁾ bei der Verseifung von Tribenzoin und Fetten mit wäßriger Lauge. Letzterer hat aber neuerdings im Einklang mit Kellner bei der Autoklavenverseifung die Bildung von niederen Glyceriden direkt nachweisen können³⁾, weil diese nicht, wie bei der alkalischen Verseifung, sofort weiter aufgespalten werden, sondern teilweise im unangegriffenen Fett gelöst zurückbleiben.

Nach A. Grün und O. Corelli⁴⁾ findet auch bei der Verseifung der Fette mit konz. Schwefelsäure stufenweise Einwirkung statt. Sie konnten aber bei partieller Verseifung nur Diglyceride neben unveränderten Triglyceriden abscheiden, da die weitere Umwandlung in Monoglyceride zu schnell von statten geht und letztere daher nicht zu isolieren sind.

Bouis⁵⁾ und später Kossel und Obermüller⁶⁾ zeigen, daß sich die Fette in der Kälte in kürzester Zeit durch Natriumalkoholat in ätherischer Lösung unter Bildung von Fettsäureäthylestern als Zwischenprodukte völlig verseifen.



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.



Nach H. Bull⁷⁾ kann Natriumalkoholat allein, ohne Gegenwart von Wasser, Glyceridfette nicht verseifen. Nicht allein die Verseifung, sondern auch die Ätherlöslichkeit der Salze wird durch den Wasserzusatz gefördert.

Nach Henriques⁸⁾ sind die Fette, auch die meisten Wachse, schon in der Kälte nach 10- bis 12std. Stehen mit alkoholischer

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Ber. **39**, 3466 (1906); **40**, 2905 (1907).

³⁾ Z. angew. Chem. **26**, 173 (1913).

⁴⁾ Z. angew. Chem. **25**, 665 u. 947 (1912).

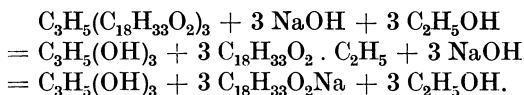
⁵⁾ Compt. rend. **45**, 35.

⁶⁾ Z. physiol. Chem. **15**, 321, 330 (1891).

⁷⁾ Chem.-Ztg. **24**, 814, 845 (1900).

⁸⁾ Z. angew. Chem. **11**, 697 (1898).

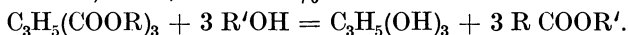
Lauge in petrolätherischer Lösung völlig verseifbar, wobei sich Äthylester als Zwischenprodukte bilden; z. B.:



Die Äthylester bilden sich bereits auf Zusatz von $\frac{1}{7}$ des theoretisch erforderlichen alkoholischen Kalis und sind dann leicht nach Spitz und Hönig (S. 286) zu isolieren.

Von der Spaltung der Fette durch Verseifung ist diejenige durch Hydrolyse, z. B. durch Behandeln mit Mineralsäuren, gespanntem Wasserdampf oder Enzymen (S. 599) zu unterscheiden.

Alkoholische Spaltung der Fette findet nach Haller ¹⁾ auch beim Erhitzen von Glyceriden mit absol. Alkohol (am besten Methylalkohol) statt, der 1—2% Salzsäure enthält.



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 Kokosfettes erhielten Haller und Joussonfrian ²⁾ die Methylester der Kapron-, Kapryl-, Kaprin-, Laurin-, Myristinsäure usw., die durch fraktionierte Destillation zu trennen sind. Trilaurin und Trimyristin überwogen im Kokosfett. Das Verfahren dient also zur genauen Analyse der Fette.

Durch Behandeln von Tristearin mit alkoholischer Schwefelsäure erhielt Grün ³⁾ Stearinsäureäthylester neben Mono- und Distearin; danach geht also auch im sauren Medium die Alkohololyse stufenweise vor sich.

VII. Gewinnung und Verarbeitung von Fetten.

Die pflanzlichen Öle werden aus den zerkleinerten Samen oder Früchten durch hydraulische Pressung oder durch Extraktion mittels Benzin, Schwefelkohlenstoff, gechlorter Kohlenwasserstoffe usw., die tierischen Öle (Trane, Klauen-, Knochenöle, Talg, Schmalz usw.) durch Ausschmelzen der fetthaltigen Körperteile mit oder ohne Dampf, z. T. auch durch Extraktion mittels Lösungsmittel gewonnen.

¹⁾ Compt. rend. **143**, 657 (1906).

²⁾ Compt. rend. **143**, 803 (1906).

³⁾ Chem. Umsch. **24**, 15 (1917).

Von letzteren wird in der Technik Tetrachlorkohlenstoff kurz „Tetra“, Trichloräthylen „Tri“ genannt; diese sind nicht brennbar; Tri greift Metalle weniger an als Tetra. Das bedeutend höhere spez. Gewicht der gechlorten Kohlenwasserstoffe (s. S. 447) ist ein erheblicher Mangel gegenüber dem Benzin und Benzol, da die Volumina der Extraktionsmittel für die extrahierte Menge maßgebend sind und daher die spez. schwereren Lösungsmittel in größeren Gewichtsmengen verbraucht werden. Dagegen zeichnen sich die gechlorten Kohlenwasserstoffe durch wesentlich geringere spez. Wärme und Verdampfungswärme gegenüber anderen Extraktionsmitteln aus (vgl. Tab. 85).

Tabelle 85.

Physikalische Eigenschaften der Fettlösungsmittel.

Lösungsmittel	Siedepunkt	Spez. Wärme bei ca. 18°	Latente Verdampf.-Wärme
Schwefelkohlenstoff	46,5°	0,24	85
Benzin	60–100°	0,401	92,3
Benzol	80,3°	0,41	94
Tetrachlorkohlenstoff	76,5°	0,131	46,6
Trichloräthylen ($d_{15} = 1,47$)	88°	—	—

Die extrahierten Öle sind in vielen Fällen unreiner und von festerer Konsistenz als die ausgepreßten und ausgeschmolzenen Öle, weil die Extraktionsmittel auch mehr färbende feste und harzige Stoffe leicht lösen; z. B. ist das sog. Benzinknochenfett infolge höheren Gehaltes an festen Glyzeriden, Kalkseifen und Verunreinigungen gewöhnlich dunkler gefärbt und fester als durch Dämpfen der Knochen und Klauen gewonnenes Knochenfett. Seit einer Reihe von Jahren hat man auch pflanzliche Öle für Speisezwecke mit gutem Erfolg durch Extraktion gewonnen.

Manche Öle werden nur im rohen Zustande, von Schleimteilen durch Ablagern befreit, oder auch raffiniert benutzt (z. B. Leinöl und Rüböle). Rüböle sind aber vor der Verwendung als Brennöl von färbenden und sonstigen nicht fettartigen, in den Ölen gelösten Bestandteilen (Harz, Kleber, riechende Stoffe usw.) durch Behandeln mit konz. Schwefelsäure und Auswaschen der Schwefelsäure oder durch Behandeln mit Bleicherden zu befreien.

Die in den rohen Ölen vorkommenden freien Fettsäuren werden, wenn die Öle zur Schmierung feinerer Maschinenteile oder zu Speisezwecken dienen, mit alkalischen Mitteln (Laugen, Sodalösung, in Wasser aufgeschwemmter Magnesia usta usw.) entfernt. Der Überschuß der 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 Kottonöl reißt die entstandene Alkaliseife gleichzeitig die färbenden Stoffe nieder (Soapstock). Die weitergehende Aufhellung des Öles geschieht für die Margarinebereitung durch Filtration über Fullererde.

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. 600) und die freie Mineralsäure entfernt, immerhin 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. 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.

Flüssigkeiten, welche auch zur Raffination fetter Öle dienen, aber keine Neubildung freier Fettsäure veranlassen, sind Zinkchloridlösung, Kali- oder Natronlauge, Ammoniaklösung. Chas. Baskerville¹⁾ empfiehlt, mit dem kaustischen Alkali eine neutrale organische Substanz (Zellulose) dem Öl zuzufügen, bis zum „Brechen“ zu erhitzen, mit kalzin. Soda bzw. Sulfat zu entwässern und zu filtrieren. Das Verfahren liefert 1—10 % höhere Ausbeute als die älteren Verfahren.

Riechende Stoffe werden, soweit dieselben von flüchtigen Fettsäuren aus ranzigen Ölen herrühren, durch Behandlung mit

¹⁾ Chem.-Ztg. 42, 222 (1918).

Sodalaugen oder Wasserdampf entfernt. Beim Tran versagt auch letzteres Mittel, so daß dessen charakteristischer Geruch bisher noch nicht ganz beseitigt werden konnte. Nach Tsujimoto¹⁾ sind die Hauptträger des schlechten Geruches des Tranes die Klupanodonsäure und ihre Homologen der Reihe $C_n H_{2n-8} O_2$; außerdem kommen Amine (von Fischeiweiß herrührend) und niedrigere Fettsäuren in Betracht. 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 Klupanodonsäure polymerisiert, und die übelriechenden flüchtigen Verbindungen werden durch die dabei stattfindende Destillation entfernt (Patente von F. Bergius D.R.P. 294 778, Kl. 23a und von Sudfeld & Co. D.R.P. 271 060). Die so behandelten Trane führen den Namen Neutraline; ihre Abstammung vom Tran blieb analytisch lange dunkel; sie wurden für Pferdefett oder ein Gemisch desselben mit Klauenölen gehalten.

Weitgehend werden Trane, wie überhaupt alle riechenden Öle bei der katalytischen Hydrogenisation (s. S. 592) desodorisiert.

Gebleicht und desodorisiert werden die Öle durch oxydierende Agenzien (Kaliumbichromat und Schwefelsäure, Bichromat und Salzsäure, Wasserstoffsperoxyd, Kaliumpermanganat und Schwefelsäure usw.) oder auch, z. B. bei Knochenölen nur durch Einwirkenlassen von Luft und Sonnenlicht, durch Behandlung mit Knochenkohle, feinem Tonpulver oder Aluminiummagnesiumhydrosilikat (sog. Fullererde oder Floridaerde), durch Perborate, Perkarbonate, organische Superoxyde, z. B. Luzidol, d. i. Benzoylsperoxyd, usw.

Fullererde dient speziell zum Bleichen von Talg, Knochenölen, Kottonöl usw. Vereinzelt werden auch schweflige Säure oder saures schwefligsaures Natron, welche den Farbstoff durch Reduktion zerstören, zum Bleichen benutzt.

Tab. 86 gibt einige technologische Daten über Gewinnung und Verarbeitung der bekannteren nicht trocknenden und halbtrocknenden pflanzlichen Öle, soweit die Verhältnisse vor dem Kriege in Betracht kamen.

Die Verwendung der pflanzlichen und tierischen Fette und Öle ist, abgesehen von der Benutzung zur Ernährung, eine sehr

¹⁾ Chem. Umsch. 20, 8 (1913).

Tabelle 86.
Gewinnung pflanzlicher fetter Öle.

Art des Öles	Olivenöl (das technische Öl wird gewöhnlich Baumöl, das Speiseöl Provence- oder Nizzaöl usw. genannt)	Rübböl	Senfsaatöl (Schwarz- und Weißsenföl)	Rizinusöl	Erdnußöl (Arachisöl)	Baumwollsaatöl (Kotifonöl)	Sesamöl
Ausgangsmaterial	Fleisch oder Kerne der Ölbaumfrüchte; das aus letzteren gewonnene Öl heißt Olivenkernöl	Samen von Kohlsaat oder Colza, Raps oder Reps und Rüben	Samen vom schwarzen und weißen Senf	Samen von Ricinus communis	Erdnüsse, Früchte der Leguminose Arachis hypogaea	Samen der Baumwollstaude, Gossypium herbaceum und indicum	
Prozentgehalt der Samen usw. an Öl	Fleisch 56 Kerne 12	33—43	schwarzer Senf 15—25, weißer Senf 25—35	50—60	Kerne 30—50 Hülsen 4,4	20—25, entschälte Saat bis 40	47—56
Gewinnung des rohen Öles, Raffination und Verwendungszwecke	Früchte mit Kernen oder ohne diese zerquetscht. Der Brei wird auf hydraulischen Pressen erst kalt, dann warm unter allmählicher Drucksteigerung gepreßt. Speiseöle (Provenceöl oder Jungfermöl) sind feinste Sorten und werden kalt, die Baumöle warm gepreßt; unreinere Produkte sind die aus den rückständigen gewonnenen Nachextraktion mit Schwefelkohlenstoff, Lavavöle (durch Behandeln der gepreßten Masse mit warmem Wasser), Brennöle werden durch heißes Pressen und Klären erhalten. Tournaantöle sind freie Öle, enthaltende Olivendie, die aus vorgepreßten, vergorenen Massen gewonnen werden, mit kohlensauren Alkalien Emulsionen (sog. Übelien) geben und in der Turckschrotfabrik verwendet werden.	In der Regel durch Pressung. Die Rückstände (Rapskuchen) enthalten nach zwei- bis dreimaliger Pressung noch 7,5 bis 10,1% Öl. Zur Raffination 1% englische Schwefelsäure eingebracht, 70% Wasser von 50° und 1 1/2% gebräuntes Kalk als Kalkmilch hinzugefügt. Statt mit Kalkmilch wird auch mit bloßem Wasser gewaschen. Auch Filtration, Entfärbung durch Kohle usw. werden benutzt. Rohes Rübböl wird hauptsächlich zum Schmieren, raffiniertes zum Brennen benutzt.	Durch Pressung oder Extraktion. Die Preßrückstände werden auf ätherisches Senföl verarbeitet, indem sie mit warmem Wasser verührt, nach längerem Stehen desilliert werden. Schwarzen- und weißen Senf (C ₂ H ₅ CNS) — (Sinhülsenöl) — Das fettere Öl wird als Schmieröl, zur Seifenfabrikation oder als Brennöl benutzt.	Meistens durch Pressung, selten durch Extraktion. Zur Pressung werden die Samen auf 80° C erhitzt. Die zweiten und dritten Pressungen liefern dunklere, minderwertige Öle. Zum Schwefelkohlenstoff oder Alkohol, nicht aber Benzin zu benutzen, da in letzterem das Öl unlöslich ist. Zur Ausschleudung von Pflanzenweiß und Wasser gekocht, lassen unter Luftabschluß, durch Filtration, über Knochenkohle gebleicht.	Wie beim Sesamöl, die feinsten kalt gemenscheten, gepreßt. Die Oele werden als feil nach Zerkleinerung zweimal warm. Das rohe gepreßte Öl ist farbtiefbräunlichrote Ölfeines Speiseöl, in zweiter wird durch 10- bis 15-dritten Pressung schwach gelblich, Geruchlauge gereinigt, wo-Extraktion ge- und Geschmack bei die färbenden wonnene dienen Provenceöl. Stoffe mit der Seife als Das Speiseöl wird auch als bitetende Seife für die sog. Soapstock wird der Margarinefabrikation verwendet. Die Ernte als oliga- rische Bleichung forischer Zuckererle. Das Öl wird erkennbar ist (s. zur Margarine- und S. 548), bei- kation (Kunstschmalz usw.) gebraucht.		

mannigfaltige. Die nicht trocknenden Öle (Rüböl, Olivenöl, Rizinusöl usw.) dienen als Schmieröl für die verschiedensten Zwecke. Rüböl wird durch Einblasen von Luft bei hohen Temperaturen (s. S. 672) als sog. potenziertes oder geblasenes Rüböl in Gemisch mit Mineralölen als Schiffsmaschinenöl benutzt. Rizinusöl wird u. a. als Schmieröl für den Umlaufmotor bei Flugzeugen benutzt, da es zwei wichtige hier benötigte Eigenschaften besitzt, die hohe Viskosität und die Unlöslichkeit in Benzin, mit dem es gleichzeitig in den Motor eingespritzt wird.

Nach einem Patent von de He mptinne-Gent werden Trane, auch Mineralöle unter Zusatz kleiner Mengen von Tranen durch elektrische Glimmentladungen in sehr schmierfähige Öle hoher Viskosität sog. Voltolöle (s. S. 242) übergeführt.

Trocknende Öle (Leinöl, Sonnenblumenöl, Mohnöl, Holzöl, Sojabohnen- und Perillaöl usw.) werden als Firnisgrundlage für Maler- und Rostschutzfarben, Lacke usw. benutzt (s. S. 652).

Einige von ihnen, z. B. Leinöl, Sonnenblumenöl, Mohnöl usw. sind auch als Speiseöl in Anwendung. v. Tubeuf¹⁾ und A. Fibner lenken die Aufmerksamkeit auf die guten trocknenden Eigenschaften des Fichtensamenöls, dessen Eignung als Speiseöl bekannt war.

Die halbtrocknenden Öle wie Baumwollsaatöl, Sesamöl, auch das nicht trocknende Erdnußöl finden neben Oleomargarin und Milch in der Margarinefabrikation Verwendung.

Fattersatzstoffe.

Zu dieser Frage werden im folgenden nur über solche Punkte Mitteilungen gemacht werden, über welche bereits in der Fachliteratur berichtet worden ist. Da es bisher nicht gelungen ist, Fette in technologisch und wirtschaftlich befriedigender Weise synthetisch herzustellen, und die Lösung dieser Aufgabe auch der Natur der Sache nach für die nächste Zeit auf große Schwierigkeiten stoßen wird, so muß die biologische Fetterzeugung durch Hebung der Viehzucht, der Düngewirtschaft, bzw. des Anbaus und der Einfuhr der Futtermittel einstweilen noch als die rationellste Förderung der Fettsynthese angesehen werden.

Durch eine ganze Reihe von Wegen ist aber immerhin noch, z. T. im Anschluß an die schon vor dem Krieg gesammelten Erfah-

¹⁾ Naturwissensch. Zeitschr. f. Forst- und Landwirtschaft, 1917, H:7/9.

rungen der erheblichen Fettnot während des Krieges so begegnet worden, daß unter Hinnahme gewisser, nicht vermeidbarer Entbehrungen, dem Ernährungsbedürfnis der Bevölkerung einigermaßen, den technischen und hygienischen Bedürfnissen aber in besonders anerkanntem Maße genügt werden konnte. Der vor 3 Jahren eingesetzte Kriegsausschuß für Öle und Fette zu Berlin hat die Organisation der Aufgaben und Maßnahmen übernommen, an deren wissenschaftlichem Teil das Kaiserliche Gesundheitsamt, das Kgl. Materialprüfungsamt, die Physiologischen Institute der Landwirtschaftlichen und Tierärztlichen Hochschule, sowie weitere Fachgelehrte (Chemiker, Physiologen, Hygieniker, Ärzte) und Industrievertreter mitgewirkt haben.

Die getroffenen Maßnahmen erstreckten sich hauptsächlich auf folgende Gebiete, von denen auch die noch in der Entwicklung bzw. im Anfangsstadium der Behandlung begriffenen Probleme der Vollständigkeit wegen miterwähnt werden sollen:

1. Eine der wichtigsten Maßnahmen war naturgemäß die Rationierung des Verbrauchs an Butter und Margarine, wodurch die stark verringerte Fettzuweisung für Genußzwecke tunlichst gleichmäßig auf alle Schichten der Bevölkerung verteilt werden konnte. In der Verteilung von Marmeladen an die Bevölkerung wurde insofern ein gewisser Fettersatz dargeboten, als der in den Marmeladen enthaltene Zucker immerhin den halben Nährwert des Fettes darstellt.

2. Das Verbot der Fettspaltung zur Gewinnung von Seifen: Hierdurch wurde erreicht, daß zur Seifenfabrikation nicht zur Margarineherstellung geeignete Fette, sondern nur Fettsäuren benutzt wurden, denen das Glycerin durch rationelle Spaltverfahren (Autoklaven, Twitchell usw.) entzogen worden war.

3. Verbot der Verwendung der zu Ernährungszwecken geeigneten Öle, z. B. Leinöl, zur Firnis-, Linoleum-, Lackfabrikation usw. In dem vom Kriegsausschuß bewirtschafteten Cumaronharz, einem Abfallprodukt der Benzolwäsche, das in 30 Konsistenzstufen hergestellt wird, und in den durch Kondensation von Phenolen mit Formaldehyd hergestellten Kunstharzen sind den Umständen nach genügende Firnis- und Lackersatzstoffe gewonnen worden (s. S. 374 u. 478). Die Linoleumfabrikation wurde vorläufig aufgehoben.

4. Die Einführung der Tonwaschmittel, der K.-A.-Seife mit ihrem geringeren Fettgehalt, der fettarmen Kriegsseifenpulver

(s. S. 641) und geeigneter kolloidaler anorganischer Seifenersatzstoffe (s. S. 632) hat den Fettverbrauch für Waschzwecke auf ein Minimum reduziert, ohne daß dem Mindestbedürfnisse der Reinigung und Hygiene zu große Schranken auferlegt wurden.

5. Die Nutzbarmachung der von W. Normann 1902 aufgefundenen katalytischen Fetthydrierung zur Überführung flüssiger Fette, z. B. von Tran (s. S. 592), in feste Speisefette.

6. Erhebliche Bedeutung hat die Gewinnung von Öl aus den Keimen von Mais, Roggen usw. gewonnen. Die Keime betragen bei Weizen, Roggen, Gerste und Hafer 2—4 %, bei Mais 10—14 % des Gesamtkorns und werden durch mechanische Verfahren von der übrigen Samenmasse getrennt. Der Maiskeim enthält 12 % Fett und 35 % Eiweiss. Ersteres wird durch Extraktion gewonnen und ist als Speiseöl und zur Margarinefabrikation geeignet, während der Rückstand einen hochwertigen Nährstoff liefert. Der Einwand, daß durch die Herausnahme des Öles aus dem Samen letzterer an Nährwert verliert, ist deshalb hinfällig, weil ein großer Teil des für die Entölung der Keime in Frage kommenden Getreides Viehfutter ist und das Vieh im Vergleich zum Menschen die Fette nur zur Hälfte im Körper ausnutzt.

7. Wiederaufnahme der Gewinnung von Ölen aus solchen Ölsaaten bzw. Ölfrüchten, welche früher zur Zeit genügender Einfuhr nicht oder nur vorübergehend zur Ölgewinnung im Inland herangezogen wurden: Sonnenblumen-, Bucheckern-, Kirsch kern-, Traubenkern-, Pflaumenkern-, Walnußöl usw. Die Kirschkerne geben etwa $3\frac{1}{4}\%$, die Pflaumenkerne 4,3—6,8% Öl¹⁾. Traubenkern-, von denen in Deutschland und Österreich-Ungarn jährlich 4850 t gewonnen werden, haben 8—20 % Öl²⁾. Neuerdings ist auch, z. B. von H. Thoms und H. Michaelis, mit befriedigendem Erfolg die Entbitterung der Lupine und Verarbeitung des Rückstandes auf Öl und eiweißreiches Nährpräparat versucht worden.

8. Der gesteigerte Anbau von heimischen Ölsaaten wie Raps-, Hederich-, Leinsamen usw., Förderung des Anbaues von Sojabohnen usw.

¹⁾ Mitteilung des Kriegsausschusses für Öle und Fette, Chem. Umsch. 22, 102 (1915).

²⁾ Uferbäumer, Ebenda 23, 20 (1916).

9. Die Gewinnung der Fettreste aus den Spülabgängen der Schlächtereien, Wurstfabriken, Kasernen, Krankenhäuser, großen Hotels usw. durch sogenannte Fettfänger, welche in die Ableitungen für die Spülwässer an Ort und Stelle eingebaut werden ¹⁾. Der hierbei aufgefangene Schwimmschlamm enthält durchschnittlich 40 % Fett, das in ziemlich reinem Zustande nach Ansäuern des Schlammes mit verdünnten Mineralsäuren gewonnen werden kann. Solche neuerdings vielfach eingebauten Fettfänger sind R. Schilling unter D. R.-G.-M. Nr. 631 898 und 631 899 vom 17. Juni 1915 geschützt ²⁾. Bei den vom Kriegsausschuß empfohlenen neueren Fettfängern von Bovermann, von denen Ende 1916 bereits über 11000 aufgestellt waren, wird im Gegensatz zu dem Schillingschen System der die Fremdstoffe enthaltende Sinkschlamm besonders abgefangen.

10. Die Fettgewinnung aus städtischen Kanalisationsabwässern, z. B. aus dem Klärbeckenschlamm der allgemeinen Kanalisation (Verfahren von E. Heimann) oder aus den durch mechanische Vorrichtungen (Riehnsche Siebscheiben) aufgefangenen festen Anteilen der städtischen Abwässer (Verfahren Wurl) befindet sich noch in den Anfangsstadien.

Nach Paulmann ³⁾ u. a. sind die auf Riehnschen rotierenden Siebscheiben aus Kanalisationswässern gewonnenen festen Rückstände, wegen ihres wesentlich geringeren Fettgehaltes weniger als die Klärbeckenschlamme zur Fettgewinnung geeignet. Die feinen, im Kanalisationswasser emulgierten Fetteilchen sollen sich bei dem äußerst langsamen Strömen des Wassers im Klärbecken eher mit dem übrigen Schlamm absetzen als bei den rotierenden Siebscheiben.

Der Abwässerschlamm der großen Städte enthielt vor dem Krieg pro Kopf der Bevölkerung 3—4 kg nutzlos verloren gehendes Fett ⁴⁾, nach Rubner enthielt das Berliner Kanalisationswasser 7 kg Fett pro Kopf der Bevölkerung und Jahr.

Verbesserungen der bisherigen Fettgewinnung aus Klär-

¹⁾ Zusammenfassende Abhandlung P. M. Grempe, Seifensiederztg. **42**, 846 (1915); s. auch D.R.P. Nr. 287 432 vom 17. XII. 1912 von F. L. Graf, betreffend einen Fettfänger für häusliche und industrielle Abwässer. Seifensiederztg. **42**, 889 (1915).

²⁾ Seifensiederztg. **42**, 662 (1915).

³⁾ Chem.-Ztg. **39**, 792 (1915) und Z. angew. Chem. **28**, 685 (1915).

⁴⁾ H. Bechhold, Z. angew. Chem. **12**, 849 (1899); **21**, 1315 (1908).

schlamm, welche z. B. auf einer Herabminderung des bis zu etwa 95 % betragenden Wassergehaltes der ursprünglichen Klärschlamm-masse auf 40 % durch maschinelle Hilfsmittel beruhen, sind zwar inzwischen durchgeführt worden, indessen steht der Fettgewinnung aus den Rückständen der Kanalisationswässer zur Zeit die große Knappheit der Fettabgänge aus den 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 schon seit langer Zeit mit gutem Erfolg im Betrieb, z. B. in Bradford, wo ein an Fetten besonders reicher Schlamm zunächst durch Pressen von einem Teil des Fettes befreit wird. Auch die unmittelbare Abscheidung der Fette aus dem Schlamm durch Destillation mit überhitztem Dampf kann bei genügendem Fettgehalt in Frage kommen, wie ein englisches Patent von Grossmann zeigt.

11. Von besonderer Wichtigkeit ist die Regelung der Verarbeitung der Knochen auf Knochenfett geworden.

Bundesratsverordnungen vom 13. April, 2., 25. Mai und 5. Oktober 1916, sowie vom 15. und 16. Februar 1917 regeln die Behandlung dieses Gebietes. Um das frische, als Speisefett zu verwendende Fett der Knochen völlig auszunutzen und es vor Zersetzung zu bewahren, wurde die Sammlung und Verarbeitung der Knochen organisiert.

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 (A), welche bis zu 8 % Fett enthalten, werden zerkleinert, im Autoklaven mit Dampf bei 4—6 Atm. ausgekocht, wobei neben gutem Speisefett ein vorzüglicher Suppenextrakt, zum Teil in Gestalt von Bouillonwürfeln, gewonnen wird. Der Rückstand wird zur Düngemittelfabrikation benutzt. Diese Verarbeitungen der frischen Knochen werden von großen städtischen Gemeinden, in Kasernen usw. vorgenommen.

Auch in den besetzten Gebieten ist die Gewinnung und Verarbeitung der in den Schlächtereien abfallenden Fette und Knochen vom Kriegsausschuß organisiert worden.

Aus den nicht mehr im frischen Zustande befindlichen Sammelknochen (B), welche die Hauptmenge der Knochen darstellen, wird technisches Knochenfett in bekannter Weise durch Extraktion mit Lösungsmitteln gewonnen und auf Stearin, Olein, Glycerin und Pech verarbeitet. Die Arbeitsknochen (C) der Beinwarenindustrie werden in offenen Kesseln von Fett befreit, damit die Knochensubstanz nicht zerstört wird. Die Rinderfüße (D) werden durch Ausdämpfen auf Klauenöl für Torpedoschmierzwecke verarbeitet.

12. Biologische Fettgewinnung aus Hefepilzen. P. Lindner stellte in einer von Schrettensieger von der Ostfront gesandten Probe Birkenmilchfluß den Hefepilz *Endomyces vernalis* fest¹⁾. Der Pilz verwandelt den Zucker des Birken-saftes in Fett und ist, wie das mikroskopische Bild zeigt, sehr fettreich; er assimiliert leicht jede Zuckerart, ohne sie zu vergären; ein Teil des Zuckers wird allerdings zum Aufbau von Eiweiß, ein Teil zum Pilzschleim verarbeitet. Die Kultur der Fetthefer und deren Verarbeitung auf Fett (ein dem Olivenöl ähnliches reines Öl) bzw. auf ein fettreiches Nährpräparat ist vom Institut für Gärungsgewerbe in Benehmen mit dem Kriegsausschuß in Angriff genommen.

13. In allen Zweigen der Technik, wo Fette und fette Öle benutzt wurden, sind diese, wie z. B. der Leinölfirnis, durch fettfreie Ersatzstoffe verdrängt worden; in konsistenten Schmierfetten ist die Fettseife durch Montanwachsseife (s. S. 311), in der Lederfabrikation Tran und anderes tierisches Fett durch Mineralöle ersetzt worden, wie dies z. B. in Amerika schon in Friedenszeiten viel geübt wurde. Letztere sind auch in erhöhtem Maße als Bohróle, Härteóle usw. an Stelle von fetten Ölen benutzt worden (s. S. 341).

14. Synthetische Versuche von Harries zur Darstellung von Fettsäuren aus Braunkohlenteerölen durch Ozonisation sind S. 424 beschrieben. Ihre technologische Auswertung ist in Angriff genommen. Auch festes Paraffin ist neuerdings betriebsmäßig durch Einwirkung von Sauerstoff bei hohen Temperaturen von W. Freund in Fettsäuren (Lignocerinsäure, Isopalmitinsäure usw.) übergeführt worden. Doch fehlen noch die Ausbeutezahlen²⁾.

¹⁾ Wochenschr. f. Brauerei 1916 Nr. 25.

²⁾ Z. angew. Chemie, 31, 69 u. 115 u. 148 (1918).

VIII. Wissenschaftlich-chemische Methoden zur Zerlegung der Fette in einzelne Bestandteile.

Die hier beschriebenen Methoden finden im allgemeinen Anwendung bei Behandlung spezieller wissenschaftlicher Fragen der Fettchemie, bei denen mehr auf den Aufbau der Fette einzugehen ist. Die technisch analytischen Fragen werden im Abschnitt IX behandelt werden.

a) Trennung der festen und flüssigen Fettsäuren.

1. Nach Varrentrapp (Löslichkeit der Bleisalze ungesättigter Säuren in Äther):

3 g Fett werden mit 50 cm³ alkohol. n/2-Kalilauge verseift; die Lösung wird mit Essigsäure eben angesäuert, mit n/10-Natronlauge genau neutralisiert und mit 50 cm³ Wasser verdünnt. Durch ganz allmähliches Zulauflassen eines kochenden Gemisches von 30 cm³ 10proz. Bleizuckerlösung und 200 cm³ Wasser fällt man die Fettsäuren als Bleiseife, 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 verd. Salzsäure nur noch feste, nicht ölige Fettsäuren gibt. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit verd. Salzsäure zersetzt, blei- und mineral säurefrei gewaschen und vom Äther, bei Gegenwart stark ungesättigter Säuren im Wasserstoffstrom, durch Abdestillieren befreit.

Die ätherunlöslichen Bleiseifen werden mit Salzsäure und Benzin unter häufigem Umschütteln bis zur völligen Klärung der Benzinlösung erwärmt. Die Zersetzung wird noch zweimal mit heißer Salzsäure wiederholt, die Benzinlösung wird mineral säurefrei 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. Nach Partheil und Feri¹⁾ wird die quantitative Trennung durch Bildung gemischter, feste und flüssige Säuren enthaltender Bleiseifen verhindert. 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, Kokosfett usw.) ist zu berücksichtigen, daß die Bleiseifen

¹⁾ Arch. f. Pharmaz. 1903, 552.

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 anwendbar ist das Varrentrappsche Verfahren bei Gegenwart von Eruksäure (im Rüböl) und Isoölsäure (in Kerzenmassen), festen ungesättigten Säuren, deren Bleisalze in kaltem Äther nur schwierig löslich sind.

2. Nach Farnsteiner¹⁾, in Deutschland zollamtlich vorgeschrieben für die Untersuchung der Ölsäuren:

Etwa 4 g der Probe werden mit 50 cm³ alkoholischer n/2-Kalilauge im Erlenmeyerkolben (300 cm³) unter Einleiten von Wasserstoff (zwecks Vermeidung von Oxydation) verseift. In die heiß mit Essigsäure bei Gegenwart von Phenolphthalein neutralisierte Lösung wird eine kochende Mischung von 30 cm³ 10proz. Bleiazetatlösung 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 H-Strom in 200 cm³ siedendem thiophenfreien 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 Wasserstoffatmosphäre mit 15 cm³ Benzol und dann noch einmal mit 10 cm³ 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 Wasserstoffstrom) befreit und von den nach Zersetzung mit Salzsäure erhaltenen flüssigen Säuren die Jodzahl nach v. Hübl (S. 566) bestimmt (innere Jodzahl).

Die unlöslichen Bleisalze werden mit gleichen T. rauchender Salzsäure und Alkohol zersetzt, zuerst mit Alkohol, dann mit Äther in einen Scheidetrichter übergespült; nach Versetzen mit Wasser wird ausgeäthert, die Ätherlösung mit Chlorkalzium getrocknet, abfiltriert und die nach dem Abdestillieren des Äthers erhaltenen festen Fettsäuren bei 105° im Wasserstoffstrom getrocknet. Der Gehalt der festen Säuren an flüssigen wird durch Bestimmung ihrer Jodzahl ermittelt.

3. Verfahren von Facchini und Doria (s. S. 543), beruhend auf der Behandlung der Kalisalze mit 90proz. Azeton, worin die Salze der ungesättigten Fettsäuren gelöst bleiben, hat sich nach Heiduschka und Burger, sowie de Waele²⁾ bewährt. Die Oxydation ist eine geringere und die Trennung eine schärfere

¹⁾ Z. Nahr.- u. Genußm. 1898, 390.

²⁾ Z. angew. Chem. 28, II, 297 (1915).

als nach Varrentrapp, so daß die festen Fettsäuren eine niedrigere, die flüssigen Säuren eine höhere Jodzahl haben.

4. Präparative Abscheidung größerer Mengen von festen Säuren bei annähernd bekanntem Gehalt an letzteren.

Man löst die Gesamtfettsäuren in 90proz. Alkohol (auf 10 g Fettsäure 50 cm³ Lösungsmittel) und fällt mit ungenügenden Mengen alkohol. Bleiazetatlösung, so daß nur die zuerst sich umsetzenden festen Säuren als Bleisalze ausfallen.

Zur Abscheidung der festen Säuren aus Arachisöl (enthält etwa 10 % gesättigte Säuren) behufs Prüfung auf Arachinsäure verwendet man beispielsweise auf 10 g Fettsäuren 1 g Bleiazetat, das in Wirklichkeit nur 15 % dieser Fettsäuremenge entsprechen würde. Der entstehende Niederschlag wird dann abgesaugt, noch zweimal aus Benzol umkristallisiert und, wie unter 1. angegeben, weiter zersetzt (vgl. auch S. 542).

b) Quantitative Bestimmung von Stearinsäure in Fettsäuremischungen ¹⁾.

Das Verfahren beruht darauf, daß in einer bei 0° gesättigten alkoholischen Stearinsäurelösung Stearinsäure unlöslich, Palmitin-, Myristin-, Ölsäure usw. löslich sind.

Von den zu prüfenden festen Fettsäuren werden 0,5 g, von flüssigen Säuren 5 g im 150-cm³-Kolben in etwa 100 cm³ einer bei 0° gesättigten 95proz. alkohol. Stearinsäurelösung ²⁾ am Rückflußkühler gelöst. Diese Lösung wird über Nacht auf 0° in einer doppelwandigen Eiskiste abgekühlt, deren Doppelwand mit Wolle und Sägespänen, deren Deckel mit Wolle und Flanell gefüllt ist. Zur Förderung der Kristallisation wird der Kolben am nächsten Tag in Eiswasser gelinde geschüttelt, worin er noch $\frac{1}{2}$ h verbleibt.

Die alkoholische Lösung wird gemäß Fig. 124 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 ³⁾. 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

¹⁾ O. Hehner und C. A. Mitchell, *The Analyst* **21**, 316 (1896).

²⁾ Die Lösung wird durch Auflösen von 3 g Stearinsäure in 1 l warmem Alkohol, Abkühlen in doppelwandiger Eiskiste über Nacht und Abfiltrieren mit Hilfe der in Fig. 124 skizzierten Vorrichtung oder im Eistrichter (S. 151) hergestellt.

³⁾ Da die ausgeschiedene Stearinsäure leicht Verstopfungen des Kattunfilters bewirkt, muß man ev. auf dem Eistrichter (S. 151), welcher durch Zusatz von wenig Salz zum Eis zu kühlen ist, filtrieren.

Rückstand in tariierter Schale. Da die Gefäßwände und die auskristallisierte Stearinsäure etwas Waschflüssigkeit zurückhalten, zieht man von der gewogenen Stearinsäure 0,005 g ab. Der Schm. der abgeschiedenen Stearinsäure soll nicht unter 68° liegen. Fremde Fettsäuren irgendwelcher Art, flüchtige und nichtflüchtige, gesättigte und ungesättigte sollen das Resultat nicht beeinflussen¹⁾.

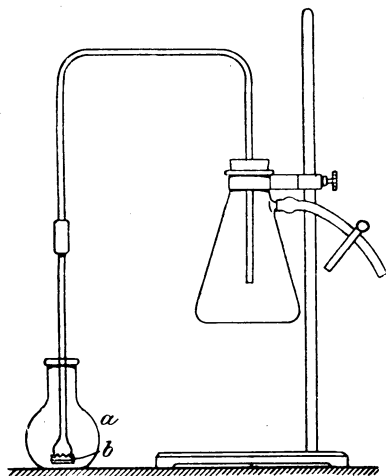


Fig. 124. Filtriervorrichtung nach Hehner und Mitchell.

Das beschriebene Verfahren liefert nach H. Kreis und A. Hafner²⁾ bei Gegenwart von wenigstens 0,1 g Stearinsäure annähernd quantitative Ergebnisse, es ist aber bei geringerem Stearinsäuregehalt infolge von Übersättigungserscheinungen ungenau.

Bestehen die nach S. 523 abgeschiedenen festen Fettsäuren nur aus Palmitin- und Stearinsäure, so ist deren ungefähre Menge bequem aus dem mittleren Molekulargewicht der Mischung (S. 556) und den

bekanntem Molekulargewichten der Palmitin- und Stearinsäure zu berechnen. Sind z. B. x % der einen Säure von Mol. m_1 und y % der Säure von Mol. m_2 zugegen, und beträgt das mittlere Molekulargewicht des Gemisches m, so ergibt sich

$$x + y = 100$$

$$x/m_1 + y/m_2 = 100/m.$$

Hieraus folgt

$$x = 100 m_1 (m - m_2)/m (m_1 - m_2)$$

$$y = 100 m_2 (m_1 - m)/m (m_1 - m_2).$$

e) Untersuchung der nach S. 523 ff. gewonnenen flüssigen Säuren.

Im allgemeinen hat man es mit Ölsäure, Linolsäure, Linolensäuren, deren Homologen oder auch mit Klupanodonsäure zu tun. Die spezielle Natur dieser Säuren wird auf folgende Weise ermittelt:

¹⁾ Dies dürfte natürlich für Arachinsäure, Lignocerinsäure und andere höher als Stearinsäure schmelzende gesättigte Säuren nicht zutreffen. (Abscheidung von Arachin- und Lignocerinsäure s. S. 542.)

²⁾ Z. Nahr.- u. Genußm. 1903, 22.

1. Jodzahl. Inwieweit nur Ölsäure oder auch stärker ungesättigte Säuren vorliegen, läßt sich bis zu einem gewissen Grade schon aus der Jodzahl (S. 562) der flüssigen Säuren entnehmen (siehe Tab. 87). Die Jodzahl der flüssigen Säuren eines Fettes wird in der Regel als innere Jodzahl bezeichnet ¹⁾. L. M. Tolman und L. S. Munson ²⁾ berechnen die innere Jodzahl („wirkliche“ Jodzahl) nach der Formel: $A = J \cdot 100/L$.

A bedeutet die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren, J die Jodzahl des Neutralfettes und L den Prozentgehalt des Neutralfettes an flüssigen Säuren, d. h. Gesamtfettsäuren (95,5) minus feste Fettsäuren.

Für die reinen ungesättigten Fettsäuren berechnen sich folgende Jodzahlen (Benedikt-Ulzer):

Tabelle 87.
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
Erukasäure	$C_{22}H_{42}O_2$	75,05
Rizinolsäure	$C_{18}H_{34}O_3$	85,14
Linolsäure	$C_{18}H_{32}O_2$	181,22
Linolensäure	$C_{18}H_{30}O_2$	273,80
Klupanodonsäure	$C_{18}H_{28}O_2$	368,70

2. Trennung der Säuren nach Hazura ³⁾ beruht darauf, daß die ungesättigten Säuren bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung unter Bildung von charakteristischen Oxyfettsäuren an Stelle jeder Doppelbindung 2 Hydroxylgruppen aufnehmen. Es geben so:

Ölsäure	$C_{18}H_{34}O_2$	Dioxystearinsäure	$C_{18}H_{34}(OH)_2O_2$	Schm. 136,5°.
Linolsäure	$C_{18}H_{32}O_2$	Sativinsäure	$C_{18}H_{32}(OH)_4O_2$	Schm. 174°.
Linolensäure	$C_{18}H_{30}O_2$	Linusinsäure	$C_{18}H_{30}(OH)_6O_2$	Schm. 203—205°.
Isolinolensäure	$C_{18}H_{30}O_2$	Isolinusinsäure	$C_{18}H_{30}(OH)_6O_2$	Schm. 173—175°.

¹⁾ Wallenstein und Fink, Chem.-Ztg. 18, 1190 (1894).

²⁾ Chem. Zentralbl. 1903, II, 1288.

³⁾ Monatshefte 8, 147, 156, 260 (1887); 9, 180, 198, 469, 941, 947 (1888); 10, 190 (1889).

Die genannten Oxy Säuren unterscheiden sich insbesondere auch durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Lösungsmittel (Wasser und Äther).

Ausführung der Oxydation: 30 g flüssige Fettsäuren werden mit 36 cm³ Kalilauge (spez. Gew. 1,27) verseift, worauf mit Wasser auf 2 l verdünnt wird; man läßt 2 l 1½proz. Kaliumpermanganatlösung in dünnem Strahl unter Rühren mit der Turbine hinzufießen (bei Untersuchung von Transsäuren ist Abkühlung auf 0° und Verwendung von ½proz. Permanganatlösung notwendig), läßt 10 min stehen und versetzt bis zur völligen Auflösung des Manganhyperoxyds mit wäßriger schwefliger Säure.

a) Wasserunlösliche Oxydationsprodukte.

Der durch die Mineralsäure infolge Zersetzung der 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 Oxy Säuren nicht löst, abgetrennt. Die ungelösten Säuren werden mit Äther bei Zimmerwärme behandelt (auf 20 g Säure 2 l Äther; nach Matthes und Rath¹⁾ ist direktes Extrahieren im Soxhletapparat vorzuziehen). In Lösung geht Dioxystearinsäure — durch mehrfaches Umkristallisieren aus 96proz. Alkohol zu reinigen —, ungelöst bleibt Sativinsäure, die aus heißem Wasser kristallisiert. Von Wasser ungelöst bleiben bisweilen noch geringe Mengen Dioxystearinsäure.

β) 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 kristallisiert man aus Alkohol um. Mikroskopische Untersuchung der Kristalle gibt Aufschluß, ob nur Linusin- oder auch Isolinusinsäure zugegen ist. Erstere bildet abgestumpfte rhombische Tafeln, letztere Nadeln. Die Trennung beider Säuren erfolgt durch Kristallisation aus wenig Wasser. Isolinusinsäure bleibt vornehmlich in der Mutterlauge.

Das beschriebene Verfahren läßt nur annähernde Schlüsse auf die quantitative Zusammensetzung eines Gemisches flüssiger Säuren zu, da ein Teil der verwendeten Säuren tiefer greifenden Spaltungen zu Azealinsäure usw. (s. oben) unterliegt.

3. Bestimmung flüssiger Säuren mit Hilfe der Bromadditionsprodukte. Nach Hazura²⁾, Hehner und Mitchell³⁾

¹⁾ Arch. pharm. 252, H. 9; Chem. Umsch. 22, 15 (1915).

²⁾ Monatshefte 8, 463, 472 (1887).

³⁾ Analyst 1898, 313.

sowie Farnsteiner¹⁾ lassen sich die ungesättigten Säuren in Mischungen durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Brom kennzeichnen.

Man erhält bei Einwirkung überschüssigen Broms aus:

Linolensäure:	Hexabromstearinsäure, Schm. 180—181°,
Isolinolensäure:	flüssige Hexabromstearinsäure,
Linolsäure:	Tetrabromstearinsäure, Schm. 113—114°,
Ölsäure:	flüssige Dibromstearinsäure.
Klupanodonsäure:	Oktobromstearinsäure, Schm. > 200°.

Die bromierten Säuren zeigen erhebliche Löslichkeitsunterschiede (s. auch S. 546, Oktobromidprobe, und S. 570, Hexabromidzahl).

a) 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 3std. Stehen bei + 5° wird durch Asbest oder ein Faltenfilter 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 den Prozentgehalt an Hexabromid, y an Tetrabromid und B an Brom in dem rohen Bromidgemisch bedeutet.

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 Linolsäure.

Liegen Fettsäuren aus Ölen der Seetiere vor, so enthält der durch Brom erzeugte Niederschlag neben Hexa- und Tetrabromiden auch Oktobromide; letztere haben Schm. erheblich über 180°, bei 200° erfolgt Schwärzung. Bei Gegenwart von Oktobromiden läßt sich natürlich der Gehalt an Tetrabromiden durch Brombestimmung nicht ermitteln. Oktobromide trennt man von Hexabromiden durch Kochen mit Benzol, worin nur letztere löslich sind.

β) Bromierung nach Farnsteiner.

Zur Kennzeichnung von Linolsäure neben Ölsäure in linolensäurefreien Mischungen wird 1 g Säure in 10 cm³ Chloroform gelöst und bei Zimmertemperatur mit einer Lösung von ca. 1 g Brom in 10 cm³ Chloroform versetzt. Oder man benutzt das Filtrat von α, das Ölsäuredibromid und Linolsäure-

¹⁾ Z. Nahr.- u. Genußm. 1899, 1.

tetrabromid 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. 113–114° und das Molekulargewicht 600 identifiziert werden.

Beide Bromierungsverfahren bedürfen noch der Nachprüfung.

4. Trennung der Linol- und Linolensäure von Ölsäure nach Farnsteiner¹⁾. Ölsaures Barium löst sich in kaltem wasserhaltigen Benzol-Alkohol sehr schwer, die Bariumsalze der ungesättigten Säuren $C_n H_{2n-4} O_2$ und $C_n H_{2n-6} O_2$ leicht. Mittels dieses Verfahrens wurde auch Ölsäure in Leinöl, wie sie schon Mulder annahm, gefunden.

5. Wasserstoffzahl, Reindarstellung und Konstitutionsbestimmung von Leinölsäuren. Nach E. Erdmann und F. Bedford²⁾ läßt sich eine Modifikation des Sabatier- und Senderensschen Verfahrens³⁾ dazu benutzen, an die nicht unzerstört oder schwer flüchtigen flüssigen Fettsäuren und deren Ester Wasserstoff quantitativ zu addieren (s. S. 592).

Die zu reduzierenden Substanzen werden in gewogener Menge auf Bimssteinstücke, die mit metallischem Nickel präpariert sind, in einem vertikalen, auf 170–200° 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 der beschriebenen Einwirkung quantitativ zu Stearinsäure, Krotonsäureäthylester quantitativ zu Butter-säureäthylester, die Äthylester der Leinölsäuren zu Stearinsäure-äthylester reduziert. Damit ist gleichzeitig erwiesen, daß die Leinölsäuren eine normale unverzweigte Kohlenstoffkette enthalten.

Diejenige Leinölsäure, welche ein festes Hexabromid (Schm. 179°) gibt, nennen die Verfasser α -Linolensäure; sie berechneten aus der Menge des Bromids und des Linolensäureäthylesters (22,3%) 15,3 % Linolensäure in der Leinölsäure.

Sowohl dem Hexabromid als auch dem Hexabromstearinsäureäthylester läßt sich das Brom durch Kochen mit geraspeltem Zink und Alkohol

¹⁾ Z. Nahr.- u. Genußm. 1899, 1; 1903, 161.

²⁾ Ber. 42, 1324 (1909); Inaug.-Dissert. von Bedford: „Über die ungesättigten Säuren des Leinöls.“

³⁾ Ann. chim. phys. 4, 319 (1905).

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 mit Natriumsulfat getrocknet und im hohen Vakuum destilliert. Die Leinölsäure geht bei 0,001 bis 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 erhaltene Linolensäure $C_{18}H_{30}O_2$ ist ein Gemisch der beiden isomeren α - und β -Linolensäuren.

Nach der Methode von Harries¹⁾ gelang es E. Erdmann, F. Bedford und F. Raspe²⁾, Leinölsäure analog der Ölsäure je nach dem angewendeten Lösungsmittel (Hexahydrotholuol oder Chloroform) in ein normales Ozonid mit 9 Atomen Sauerstoff oder in Linolensäureozonidperoxyd mit 10 Atomen O überzuführen. Ähnlich wie bei Ölsäure gibt das Peroxyd des α - und β -Linolensäureozonids auch beim Behandeln mit Wasser den Halbaldehyd der Azelainsäure. Ganz analog waren die Spaltungsprodukte der Ozonidperoxyde der Äthylester der α - und β -Linolensäure.

Die beiden Ozonidperoxyde der Äthylester haben verschiedene Zersetzungsgeschwindigkeiten gegen Wasser, obwohl sie die gleichen Spaltungsprodukte geben.

α - und β -Linolensäure sind wie Ölsäure und Elaidinsäure stereoisomer.

d) Trennung der festen Säuren voneinander.

1. Das Verfahren von Heintz³⁾ beruht auf fraktionierter Fällung einer alkoholischen Lösung der gesättigten Fettsäuren mit Magnesiumazetat, wobei zu Anfang die kohlenstoffreichsten Säuren als Magnesiumsalze niederfallen. Durch nacheinander folgendes Zersetzen der einzelnen Fällungen mit Mineralsäure erhält man dann Säuren mit allmählich abfallendem Molekulargewicht. Konstant schmelzende Gemische, wie das früher als einheitliche Säure „Margarinsäure“ angesehene molekulare Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure, wurden so als Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure erkannt (s. a. S. 485).

¹⁾ Ber. **39**, 3667 (1906).

²⁾ Ber. **42**, 1334 (1909).

³⁾ J. prakt. Chem. 1855, 3.

Man löst 1–2 g der Fettsäuren in so viel Alkohol auf, daß die Lösung bei Zimmerwärme klar bleibt, und fällt heiß mit einer alkohol. Lösung von essigsaurer Magnesia ($\frac{1}{30}$ – $\frac{1}{40}$ des Gewichts der angewandten Säure). Nach Abtrennen des Niederschlags wird im Filtrat die gebildete freie Essigsäure durch etwas Ammoniak abgestumpft; dann wird sukzessive mit der gleichen Menge Magnesiumazetat weiter gefällt. Beim Kristallisieren 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 Schm. 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.

2. **Fraktionierte Fällung nach Meyer und Beer** wurde bei Daturaöl zwecks Abscheidung der Daturasäure $C_{17}H_{34}O_2$ (Schm. 59/59,5), wie folgt, ausgeführt (s. S. 486).

Je 100 g Öl werden mit 0,5 l 95proz. Alkohol emulsiert, bei Siedehitze mit 10 g Lithiumoxyd in 30 cm³ Wasser versetzt und 1 h am Rückflußkühler gekocht. Die sich beim Erkalten ausscheidenden Lithiumsalze werden abgesaugt, mit Alkohol gewaschen und nach der Methode von Farnsteiner (s. S. 524) über die Bleisalze von ungesättigten Säuren getrennt. Die Bleisalze werden mit konz. Salzsäure verrieben, in kochendes Wasser eingetragen und erhitzt. Die so nach dem Erstarrenlassen, Auskochen, Trocknen und Pulvern erhaltenen Säuren werden in 96proz. Alkohol gelöst, mit je 5 cm³ einer 10proz. alkoholischen Lithiumazetatlösung und einigen Tropfen Ammoniakwasser ungeschüttelt: die in der Kälte ausfallenden Salze werden mit kaltem Alkohol gewaschen, mit Salzsäure zersetzt, mineral-säurefrei gewaschen und aus 75proz. Alkohol umkristallisiert. Wenn Lithiumazetat keine Fällungen mehr gibt, wird mit Magnesiumazetat und zum Schluß mit Bariumazetat in derselben Weise weiter fraktioniert gefällt. Alle bei 59–59,5^o schmelzenden Fraktionen mit einem Molekulargewicht 269,2–271,4 werden vereinigt und nochmals mit Lithiumazetat fraktioniert gefällt, jede Fällung nach der Zersetzung fraktioniert aus Alkohol umkristallisiert und dann noch jede einzelne Teilfraktion aus Petroläther und Benzol kristallisiert. Schmelzpunkt und Molekulargewicht blieben im vorliegenden Fall bei 59/59,5^o bzw. 270 ungeändert, ebenfalls bei der Fraktionierung über die Magnesium- und Bariumsalze, so daß Daturasäure wirklich als einheitliche Heptadecylsäure anzusprechen war. Die synthetisch nach Krafft¹⁾ dargestellte normale Heptadecylsäure vom Molekulargewicht 270,3 schmilzt bei 59,5–60^o.

3. Fraktionierte Destillation im Vakuum.

Weit schneller als durch fraktionierte Fällung läßt sich ein Fettsäuregemisch durch fraktionierte Destillation im luftverdünnten Raum in seine

¹⁾ Ber. 12, 1672 (1879).

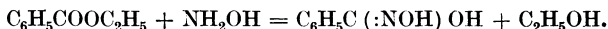
Bestandteile zerlegen. Gewöhnlich genügt ein Vakuum von 15 mm, doch tritt auch hierbei zuweilen Zersetzung von Säuren ein. Diese läßt sich fast ganz vermeiden ¹⁾ durch Destillation in absolutem Vakuum, wie man es bei Anwendung des von Krafft oder Ubbelohde ²⁾ angegebenen Destillationsapparates und einer Quecksilberluftpumpe erhält. Als beste und insbesondere auch unzerbrechliche Laboratoriumspumpe für vollständiges Vakuum ist die rotierende Kapselölpumpe von Gaede zu empfehlen.

Siedepunkte der höheren gesättigten Fettsäuren im absoluten Vakuum.

Laurinsäure	102° C
Myristinsäure	121—122
Palmitinsäure	138—139
Stearinsäure	154,5—155,5

4. Trennung nach Holland ³⁾. Man verestert 100 cm³ Fettsäure durch 1/2 std. 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 Kristallisieren der Fettsäuren ist Vorsicht notwendig, weil sehr leicht Veresterung eintritt.

5. Eugenio Morelli ⁴⁾ hält die Trennung von Stearin-, Palmitin- und Ölsäure über die Hydroxamsäuren auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der letzteren für geeignet. Stearinhydroxamsäure C₁₇H₃₅C(:NOH)OH. Jeanrenaud ⁵⁾ hat Hydroxamsäuren zuerst durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Ester einwertiger Alkohole gewonnen:



Analog verhalten sich die Fettsäureglyceride gegen Hydroxylamin.

e) Gewinnung reiner fester Glyceride aus natürlichen Fetten.

1. Gemischte feste Glyceride: Von R. Heise, Fritzweiler u. a. (s. S. 483) wurden feste gemischte Glyceride aus festen Fetten, Mkanifett, Kakaobutter usw. durch Umkristallisieren aus Lösungsmitteln, wie Äther, Azeton usw. bei Zimmerwärme erhalten. Holde und Stange (s. S. 484) haben gemischte, bei + 30° schmelzende Glyceride aus Olivenöl durch Abkühlen der ätherischen Lösung des Öles mittels fester Kohlensäure und Alkohol auf — 50 bis — 60° und wiederholtes Umlösen der ausgefallenen festen Glyceride erhalten.

¹⁾ Krafft, Ber. **15**, 1692 (1882) und **22**, 816 (1889).

²⁾ Z. angew. Chem. **19**, 2240 (1906).

³⁾ Z. angew. Chem. **24**, 1054 (1911).

⁴⁾ Atti R. Accad. dei Lincei, Rom 17, 11 durch Chem. Zentralbl. **11**, 1019 (1908).

⁵⁾ Ber. **22**, 1270 (1889).

2. Glyceride der gesättigten Fettsäuren¹⁾.

1—2 kg Fett werden in der 2- bis 3fachen Menge Äther, Chloroform oder Benzol gelöst, und aus dieser Lösung werden durch fraktionierte Kristallisation 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 nach Kreis und Hafner²⁾ mit Wijscher Jodmonochlorideisessiglösung, wodurch die ersteren in ihre Chlorjodverbindungen übergeführt werden. Die nunmehr gereinigten Glyceride werden hierauf der fraktionierten Lösung unterworfen, wodurch von A. Bömer 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 Schmelzpunktsbestimmung sind immer die aus den Lösungen kristallisierenden 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 kristallisierten und der aus dem Schmelzfluß erstarrten Substanz sehr nahe zusammenfallen.

IX. Analytisch-technische und physikalische Prüfungen.

a) Bestimmung des Fettgehalts in Samen, Preßkuchen, Bleicherden usw.

Eine gewogene Menge, z. B. 100 g des fein gemahlenden, lufttrockenen Materials werden in einer Schleicher- und Schüllschen Extraktionshülle im Graefeapparat (Fig. 64, S. 148) erschöpfend mit Petroläther, Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff ausgezogen. Sehr fettreiche oder stark schleimhaltige Samenmassen werden zweckmäßig vor der Extraktion mit dem doppelten Gewicht ausgeglühten Sandes vermischt. Die extrahierten Samen usw. werden nach Entfernung der Hauptmenge des Öles nochmals zermahlen, damit die letzten ölhaltigen Zellen geöffnet werden.

Bei Verwendung von Äthyläther ist dieser wasserfrei zu verwenden und das zerriebene Material vor der Extraktion zu trocknen, da feuchte Samen oder Kuchen leicht Fremdstoffe an den Äther abgeben. Materialien, welche trocknende Öle enthalten, wie Leinsamen und Leinkuchen, müssen mit

¹⁾ A. Bömer, Z. Nahr.- u. Genußm. 17, 353—396 (1909).

²⁾ Z. Nahr.- u. Genußm. 7, 641 (1904).

besonderer Vorsicht, d. h. bei niederer Temperatur und unter tunlichstem Luftabschluß getrocknet werden, da diese Öle bei Anwendung zu hoher Temperaturen oder bei zu langem Erhitzen teilweise unlöslich werden. Die Extrakte unvorsichtig getrockneter Proben sind häufig dunkel gefärbt und enthalten verharzte Stoffe.

Nach der Extraktion wird die Lösung filtriert, abdestilliert und der Rückstand (Rohfett) getrocknet und gewogen. Über den Fettgehalt einiger Samen gibt Tabelle 86 (S. 516) Aufschluß. Da Äther aus nicht ganz trockenem Material außer Wasser auch Nichtfette zu lösen vermag, nimmt man zweckmäßig nach dem Abdestillieren des Äthers das Fett nochmals in Petroläther auf. Das Trocknen von Fetten mit hoher Jodzahl ist bei 105° ohne Veränderung der Substanz nicht angängig; man leitet deshalb während des Trocknens einen Strom von indifferentem Gas (H oder CO₂) über das Material.

Zu beachten ist, daß Benzol, Tetra und Tri, bzw. CS₂ in höherem Maße als Petroläther Fett und färbende Stoffe 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.

b) Physikalische Prüfungen der Fette.

1. Löslichkeit. Sämtliche Öle und Fette sind in Äthyläther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und, mit Ausnahme von Rizinusöl, auch in Petroläther und in Mineralölen leicht löslich. In absol. Alkohol lösen sich die meisten Fette wenig; die Löslichkeit steigt mit zunehmendem Gehalt an Fettsäuren, welche sich bekanntlich leicht in Alkohol lösen. Daher ist das oft schon im Anlieferungszustand fast ganz in Fettsäuren gespaltene Palmfett in Alkohol auch leicht löslich. Leicht löslich in jedem Verhältnis in Alkohol sind ferner Rizinusöl und Traubenkernöl. Erheblich lösen sich in Alkohol Öle und Fette, welche Glyceride niedrig molekularer Säuren enthalten, wie Delphintran und Meerschweintran, ferner Kokosfett, Butter und ähnliche Fette. Zur Kennzeichnung der vorstehenden Fälle ist daher verschiedenartige Löslichkeit in Alkohol geeignet.

Die besten, aber auch teuersten Lösungsmittel für Fette sind Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff (Trichloräthylen), welche deshalb in chemischen Wäschereien zur Entfernung älterer Fettflecke, Ölfarbenflecke usw. benutzt werden. Auch in Anilin lösen sich nach Holde fette Öle und Fettsäuren, und bei schwachem Erwärmen auch feste Fette leicht auf (Unterschied von Mineralölen). Zur Trennung beider Ölarten ist aber Anilin nicht ge-

eignet, da sich in Mischungen mit fetten Ölen auch Mineralöle leichter lösen¹⁾.

2. Spez. Gewicht und Ausdehnungskoeffizient. Das spez. Gewicht der Fette schwankt zwischen 0,913—0,996 (s. S. 2 und 574—586); es steigt ziemlich regelmäßig mit der Höhe der Jodzahl. Rizinus-, Traubenkern- und Krotonöl haben infolge ihres Gehaltes an Oxysäuren das höchste spez. Gewicht 0,955—0,9736.

Feste Fette haben spez. Gewicht 0,920—0,970.

Die Bestimmung des spez. Gewichtes erfolgt bei flüssigen Fetten nach S. 2ff., bei festen Fetten und Wachsen nach der Alkoholschwimm-Methode (S. 5), oder bei höherer Temperatur mittels des Sprengelschen Pyknometers (S. 5) oder der Mohr-Westphalschen Wage (S. 6).

Der Ausdehnungskoeffizient der fetten Öle und Wachse, dessen Kenntnis für die Umrechnung des spez. Gewichtes von Wichtigkeit ist, schwankt von 0,000 654—0,000 838. Die Änderung

Tabelle 88.

Korrektion für die spez. Gewichte fetter Öle und Wachse²⁾.

Material	Korrektion × 10 ⁶ für 1° Temperatur- änderung	Material	Korrektion × 10 ⁶ für 1° Temperatur- änderung
Baumwollsaatöl	677	Olivenöl . . .	729
Bienenwachs .	838	Palmkernöl . .	701
Butter	664	Palmöl	727
Erdnußöl . . .	675	Rizinusöl . . .	690
Japanwachs . .	734	Robbentran . .	654
Kakaobutter . .	772	Rüböl	675
Klaufenfett . .	671	Schweinefett . .	703
Kokosnußöl . .	686	Sesamöl	687
Lebertran . . .	685	Sonnenblumenöl	746
Leinöl	690	Spermacetiöl . .	815
Menhadenöl . .	698	Talg	727
Mohnöl	744	Walfischtran . .	745

¹⁾ H. Bauer, D.R.P. 302 210 Kl 12 o vom 12. 12. 16 reinigt Naphthensäuren durch Vermengen mit Anilin oder o-Toluidin von allen Verunreinigungen, insbesondere von Mineralöl.

²⁾ Ubbelohde, Handbuch 1, 309.

des spez. Gewichts mit der Temperatur (spez. Gew. $\times a$) beträgt im Durchschnitt $\pm 0,0007$ für 1° Temperaturdifferenz (vgl. Tab. 88).

3. Schmelzpunkt. Bedeutung und Bestimmung dieser Konstante s. S. 53f.

4. Erstarrungspunkt. Flüssige Fette. Der Erstarrungspunkt fetter Öle wird lediglich im Reagenzglas (S. 51), nicht im U-Rohr bestimmt. Der Einfluß des Rührens auf die Erstarrungsgrenze ist S. 52 erwähnt; flüssige Fette müssen hiernach bei der Prüfung unter Bewegung abgekühlt werden.

Über die Erstarrungstemperatur fetter Öle s. Tab. 95—101 S. 574 ff. Feste Fette vgl. S. 54.

Der Erstarrungspunkt oder Titertest (Erstarrungspunkt der aus einem Fett abgeschiedenen Fettsäuren) wird in England nach dem von dem Dalicanschen etwas abweichenden Verfahren von Norman-Tate, in Frankreich und Amerika nach dem Dalicanschen Verfahren bestimmt (Einheitsverfahren, Internationale Analysenkommission zu London 1909).

α) Dalicansches Verfahren. 50 g Fett werden durch 1std. Kochen am Rückflußkühler mit 300 cm³ alkoholischer $n/1$ -Lauge verseift. Nach Verdampfen des Alkohols wird die Seife in Wasser aufgenommen, die Fettsäuren werden durch Zusatz von verd. Schwefelsäure abgeschieden 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 mittels eines Hebers ab und wäscht die Fettsäuren mit heißem Wasser mineral säurefrei. Die auf dem Wasserbad erwärmten flüssigen Fettsäuren werden durch ein trockenes Faltenfilter 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 Reagenzglas gegossen, bis letzteres bis zur Hälfte gefüllt ist. Ein in $1/10$ -Grade geteiltes Thermometer ¹⁾ wird so in die geschmolzene Masse eingetaucht, daß das Quecksilbergefaß 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, erreicht ein Maximum, auf dem sie einige Zeit stehen bleibt, um dann wieder zu fallen. Letzterer Punkt ist der Titertest oder Erstarrungspunkt (s. S. 54).

β) Verfahren von Wolfbauer (Österreich):

¹⁾ Das Thermometer ist von $10-60^\circ$ in $1/10$ -Grade geteilt. Die Marke 10° soll 3—4 cm über dem Quecksilbergefaß liegen; dieses soll 3 cm lang und 6 mm dick sein. Bezugsquelle: Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin.

120 g Fett werden mit 45 cm³ 48proz. wäßriger Kalilauge verseift; die in üblicher Weise isolierten Fettsäuren werden 2 h bei 100° (zur Entfernung geringerer Mengen Feuchtigkeit, die den Erstarrungspunkt herabdrücken) getrocknet. Man füllt sie heiß in ein 3½ cm weites, 15 cm hohes Reagenzglas, das mittels Korken in ein Präparatenglas eingesetzt ist, bis etwa 1½ cm unter dem Rand ein und rührt mit dem Thermometer¹⁾, bis die anfangs klare Masse undurchsichtig wird. Von diesem Punkt an beobachtet man, ohne weiter zu rühren, das Thermometer, dessen höchster, mehrere min konstant bleibender Stand als Erstarrungspunkt angegeben wird.

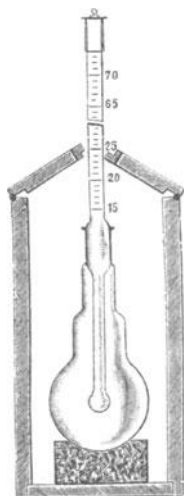


Fig. 125. Apparat nach Finkener zur Bestimmung des Erstarrungspunktes.

flüssigem 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 von 50° ab die Temperatur in Zwischenräumen von 2 min. In zweifelhaften Fällen wird das Fett im Kolben abermals geschmolzen und nochmals geprüft.

Die nach Wolfbauer und Shukoff ermittelten Erstarrungspunkte stimmen untereinander gut überein; die nach

γ) Verfahren nach Shukoff s. S. 55.

δ) Finkeners Verfahren²⁾ dient in Deutschland zur zolltechnischen Unterscheidung von Talg, Schmalz und Kerzenfetten; der Erstarrungspunkt wird in der von Anfang an unbewegten Masse ermittelt.

Liegt der Erstarrungspunkt der Fette unter 30°, so werden sie als schmalzartige Fette, liegt er zwischen 30 und 45°, so werden sie als Talge, und liegt er über 45°, so werden sie als Kerzenstoffe bezeichnet. Jedoch wird Preßtalg noch mit einem ep von 50° zur Verzollung als Talg zugelassen, wenn er nicht mehr als 5 % freier Fettsäure enthält.

In einem mit Klapptdeckel versehenen, vierseitigen Holzkasten (Fig. 125) ruht ein Glaskolben von 49–51 mm Kugeldurchmesser mit eingeschliffenem Thermometer auf einer Korkunterlage. In den Glaskolben füllt man das zu prüfende Fett bzw. die Fettsäuren (Abscheidung s. S. 537) in klar-

¹⁾ Das Thermometer, das sich 4–5 cm über dem Boden des Glases befinden soll, reicht von –1° bis +60°, in 0,2° geteilt, besitzt zwischen 2–28° einen ausgeblasenen Kropf.

²⁾ Mitteilungen 7, 27 (1889); 8, 153 (1890); Chem.-Ztg. 20, 132 (1896).

Dalican und Finkener erhaltenen liegen etwas niedriger¹⁾. Das Verfahren von Finkener gibt höhere Werte als das von Dalican.

Tabelle 89.

Vergleichung der Erstarrungspunkte nach Dalican und Wolfbauer.

	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

5. Spez. Wärme. Bestimmung der spez. Wärme s. S. 63ff.

Die spez. 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,

Tabelle 90.

Spez. Wärme von Fettsäuren.
(Vgl. Landolt-Börnstein-Roth, S. 768ff.)

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	0,635
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			Olivensäure		
fest	—10 „ 25	0,432	Gew. 0,911)	6,6°	0,471
flüssig	40 „ 100	0,572	Rizinusöl	—	0,434

¹⁾ Shukoff, Chem. Umsch. 6, 12 (1899).

1 und 16 dividiert und diese Quotienten mit der Atomwärme 1,8 für C, 2,3 für H und 4,0 für O multipliziert¹⁾. So berechnet sich für Mohnöl, das nach Cl₀ ez 77,5% C, 11,4% H und 11,1% O enthält, die spez. Wärme zu 0,406.

e) Chemische Prüfung der Fette auf nicht fettartige Verunreinigungen und Zusätze.

1. Verunreinigungen wie Wasser werden nach S. 104, zufällige suspendierte Stoffe, Art und Menge der Asche (Brennöle sollen höchstens Spuren von Asche enthalten) nach S. 106, Stickstoff (zum Nachweis von Eiweißstoffen), Schwefel, Chlor usw. nach S. 110ff. ermittelt.

2. Gesamtfett: Das in Äther lösliche Gesamtfett umfaßt freie Fettsäuren, verseifbares Neutralfett und unverseifbares Öl, welches letztere gemäß S. 286 bestimmt wird. Die Differenz: Gesamtfett — unverseifbarem Fett ergibt das „verseifbare Gesamtfett“. Methode Stiepel s. S. 728.

Durch Lösen des Fettes in niedrig siedendem Petroläther werden auch unlösliche Seifen und Oxysäuren aus oxydierten Fetten abgeschieden. Man erkennt die Seifen durch Erwärmen des Unlöslichen mit Petroläther und Salzsäure, wobei nicht oxydierte Fettsäuren in die Petrolätherlösung übergehen (s. a. S. 569 u. 728).

3. Ätherische Öle wie Rosmarinöl werden durch Wasserdampfdestillation von den fetten Ölen getrennt. Rosmarinöl hat charakteristischen Geruch, enthält hauptsächlich d-Pinen, daneben Camphen, Cineol, Kampfer und Borneol, hat spez. Gew. > 0,90 und Kp. 150/180°. Lavendelöl, aus Lavendelblüten gewonnen, ist gelblich oder grünlich, hat $d = 0,88/89$, ist linksdrehend, besteht hauptsächlich aus Linalylacetat und anderen Estern des Linalols neben Geraniol und Cineol, ist also größtenteils verseifbar; es enthält keinen Kampfer. Über sonstige ätherische Öle s. Gildemeister-Hoffmann. Nachweis von Nitrobenzol und Nitronaphthalin s. S. 108.

4. Bodensätze charakteristischer Art sind häufig durch Zusammensetzung oder ungenügendes Lagern bedingt.

a) Von festen Glyceriden herrührende Bodensätze. An festen Glyceriden (Palmitin, Stearin) reich sind nicht abgepreßte Knochenfette, Baumwollsaatöle usw., sie scheiden bei niederer Temperatur, oft schon nahe bei + 15°, einen Teil der festen Anteile ab, die bei schwachem Erwärmen leicht schmelzbar sind.

β) Zerkleinerte Teile von Pflanzensamen, Schleim- und Eiweißstoffe, rühren von nicht sorgfältiger mechanischer

¹⁾ Petrol. 3, 521 (1907/08).

Reinigung oder ungenügendem Ablagern der Öle her und finden sich oft in Leinölen, Rübölen usw.

Beim Schütteln des Öles mit dem gleichen Vol. Wasser (nach Davidsohn¹⁾ besser wäßrige Alaunlösung) 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.)

5. Prüfung auf sog. Brechen des Öles:

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 (dabei gehen etwa ausgeschiedene feste Glyzeride mit in Lösung), reinigt sie von anhaftendem Öl durch Auswaschen mit Petroläther, wägt sie 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 Kohlehydraten 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.

6. Harz, Seife usw. werden nach S. 272, 283 ff. nachgewiesen.

7. Unverseifbare Stoffe. Qualitative Prüfung S. 109, quantitative Bestimmung S. 286. Die Kennzeichnung der Art des nach Spitz und Hönig abgedachten Unverseifbaren geschieht nach S. 288 ff.

Natürliche unverseifbare Stoffe der Fette lassen sich durch ihre äußere Beschaffenheit oft ohne weiteres als höhere Alkohole (Cholesterin bzw. Phytosterin) erkennen²⁾; sie sind im Gegensatz zu Mineralöl in warmem 90proz. Alkohol leicht löslich, aus dem sie in der Kälte in Blättchen von rhombischer Form (Cholesterin) oder in abgedachten, mehr nadel-förmigen Kristallen herauskristallisieren (Phytosterin s. S. 554); sie haben eine Jodzahl von 70 und darüber; schon bei Gegenwart von 1–2 % Mineralöl, das nur wenig Jod absorbiert, wird die Jodzahl auf die Hälfte und weiter herabgedrückt. Bei 1std. Kochen der unverseifbaren Anteile mit dem doppelten Vol. Azetanhydrid setzt sich nach dem Erkalten etwa vorhandenes Mineralöl ölig oben auf dem Essigsäureanhydrid ab. Die höheren Alkohole bleiben entweder in Lösung, oder sie scheiden sich, sofern sie wie Cholesterin und Phytosterin hochschmelzend sind, kristallinisch als Azetate in der Flüssigkeit aus.

¹⁾ Privatmitteilung.

²⁾ Fendler, Ber. d. Pharm. Ges. 1904, 163.

d) Prüfung auf Gegenwart einzelner fetter Öle.

1. Prüfung auf Erdnußöl. Der für Erdnußöl charakteristische Gehalt an Arachin- und Lignocerinsäure läßt Zusätze von über 10 % dieses Öles erkennen.

a) Vorprobe nach Holde beruht auf der Schwerlöslichkeit des arachin- bzw. lignocerinsäuren Kalis in Alkohol.

0,6 bis 0,7 cm³ Öl werden mit 5 cm³ alkoholischer Kalilauge (33 g KOH in 1 l 90proz. Alkohol) im graduierten Reagenzglas 2 min gekocht; der verdampfte Alkohol wird durch neuen ersetzt. Bei Gegenwart von viel Erdnußöl wird die Seifenlösung bei Zimmerwärme breiig bis gallertartig fest. Zusätze von 10–15 % Erdnußöl verraten sich in Olivenölen und Mohnölen bei Zimmerwärme, in Rizinusölen bei 0° durch flockige Niederschläge in den alkoholischen Seifenlösungen. Über die äußeren Erscheinungen der Seifenlösungen bei anderen Ölen geben die Tabellen 95 bis 99 Aufschluß. Sesamöl und Kottonöl geben bei 20° auch starke flockige Abscheidungen, Rüböl eine feste Masse, die sich aus drusenförmigen Kristallaggregaten zusammensetzt. Sesam- und Kottonöl sind außerdem durch ihre Farbenreaktionen (S. 548 ff.), Rüböl durch niedrige Verseifungszahl zu erkennen.

Bleibt bei der Vorprobe die Lösung klar, so erübrigt sich im allgemeinen die nachfolgend beschriebene Abscheidung der Arachinsäure.

β) Abscheidung von Arachin- und Lignocerinsäure nach Renard¹⁾. Je nach der zu vermutenden Menge Erdnußöl werden aus 10–40 g Öl, wie auf S. 523 angegeben, die festen Säuren abgetrennt und aus 50–100 cm³ 90proz. Alkohol, in dem Arachin- und Lignocerinsäure weit schwerer als Palmitin- und Stearinsäure löslich sind, umkristallisiert. Die Temperatur soll beim Abkühlen nicht unter + 15° gehen. Der Schm. soll bei Gegenwart von Arachinsäure 70–71° (durch wenig Palmitin- und Stearinsäure herabgedrückt) betragen. Erforderlichenfalls ist aus gemessenen Mengen 90proz. Alkohols mehrfach bis zum Erreichen dieses Schmelzpunktes umzukristallisieren. Die von 100 cm³ 90proz. Alkohols bei 15° gelöste Arachinsäuremenge beträgt nach Tortelli und Ruggeri²⁾ 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; sie ist entsprechend der Menge des Lösungsmittels zu der gefundenen Arachinsäuremenge zu addieren. Diese Zahlen wurden von Archbutt³⁾ bestätigt.

Der Gehalt der Probe an Erdnußöl wird durch Multiplikation des Gewichts der Säure mit 21 gefunden, da Erdnußöl durchschnittlich $\frac{1}{21}$ Arachinsäure und Lignocerinsäure enthält.

γ) Nachweis von Erdnußöl in gewöhnlichen und gehärteten Ölen nach Kreis und Roth⁴⁾.

20 g Öl werden durch Kochen mit 10 cm³ 40proz. NaOH und 50 cm³ Alkohol verseift, die Seifenlösung zur Trockne verdampft und der Rückstand

¹⁾ Z. anal. Chem. 1873, 231.

²⁾ Chem.-Ztg. 22, 600 (1898).

³⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1898, 1124.

⁴⁾ Z. Nahr.- u. Genußm. 25, 81 (1913).

mit Wasser und Salzsäure im Überschuß erhitzt, bis die Fettsäuren klar aufschwimmen. Nach Abtrennen im Scheidetrichter werden die Fettsäuren in 100 cm³, bei gehärteten Ölen in 200 cm³ Alkohol gelöst und in der Siedehitze mit 1,5 g Bleiazetat, gelöst in 50 bzw. 100 cm³ Alkohol, gefällt. Nach Stehen über Nacht (bei gehärteten Ölen nach 3 h) werden die ausgeschiedenen Bleisalze durch Kochen mit 5proz. Salzsäure zersetzt; die Menge der so gewonnenen Säuren beträgt in allen Fällen etwa 2 g. Sie werden in 50 cm³ 90proz. Alkohol durch gelindes Erwärmen gelöst und während 30 min in Wasser von 15° gestellt. Die erhaltenen Kristalle werden abgesaugt und noch einmal aus 25 cm³, dann aus 12,5 cm³ 90proz. Alkohol umkristallisiert. Bei Anwesenheit von mindestens 5 % Arachisöl liegt der Schm. der 3. Kristallisation über 70°. Ist die ausgeschiedene Menge gering, so saugt man im Allihnschen Röhrchen über Asbest ab, löst in Äther und läßt diesen verdunsten. Bleibt der Schm. unter 70° konstant, so kann man ihn z. B. durch Wechsel des Lösungsmittels (Verwendung von Azeton) manchmal noch erhöhen.

Das Verfahren von Kreis und Roth gibt nach Normann und Hugel¹⁾ aber auch bei gehärtetem Tran oder Rüböl schon über 70° liegenden Schm. der nach K. u. R. abgeschiedenen Fettsäuren, da bei der Hydrierung dieser Öle Arachinsäure bzw. Behensäure gebildet wird.

δ) Nach J. Fachini und G. Doria²⁾. Die aus den Alkaliseifen abgeschiedenen Fettsäuren (aus 20 g Öl) werden ungetrocknet in 150 cm³ reinem, bei 56–57° siedendem Azeton unter schwacher Erwärmung gelöst und die Lösung tropfenweise mit Wasser bis zur eintretenden Trübung versetzt. Es wird so viel Azeton hinzugefügt, bis die Lösung bei 40–45° klar bleibt. Dann läßt man kristallisieren. Bei Gegenwart von Arachisöl bilden sich schon bei 28–29° perlglänzende Kristalle. Nach 1 std. Abkühlung auf 15° werden die Kristalle filtriert und mit 10 cm³ Azeton (32 Vol. Wasser, 68 Vol. Azeton) gewaschen. Arachin- und Lignocerinsäure werden dann nach Tortelli und Ruggeri, wie oben angegeben, ermittelt.

ε) Da reine Stearinsäure ebenso wie das Gemisch von Lignocerin- und Arachinsäure bei 69,5°, aus Benzin kristallisierte bei 71° schmilzt, ist in Zweifelsfällen das Molekulargewicht der abgeschiedenen Säuren zu bestimmen (Stearinsäure 284, Arachinsäure 312, Lignocerinsäure 368, Mischungen der beiden letzteren etwa 340). Bei ungenügenden Substanzmengen sind die Säuren nach Herz³⁾ mikroskopisch zu unterscheiden. Stearinsäure kristallisiert in bogig runden, eisblumenartigen Formen aus alkoholischer Lösung, Lignocerinsäure in kurzen Nadelchen, die sich zu ziemlich verästelten Gebilden vereinigen.

ζ) Besonderer Nachweis von Erdnußöl in Olivenöl nach Adler. Eine einfache und rasch auszuführende Methode, um noch mindestens 5% Erdnußöl im Olivenöl nachzuweisen, beruht darauf, daß die Kristallisationstemperatur von Olivenölfettsäuren bei Gegenwart von Erdnußöl heraufgesetzt wird⁴⁾.

1) Chem.-Ztg. **37**, 815 (1913).

2) Chem.-Ztg. **34**, 994 (1910).

3) Repert. anal. Chem. **6**, 604 (1886).

4) Adler, Z. Nahr.- u. Genußm. **23**, 676 (1912).

Das Verfahren von Adler kann nur für Mischungen von Olivenöl und Erdnußöl benutzt werden, würde aber nicht zutreffende Ergebnisse liefern, sobald noch andere, an sich nicht minderwertige stearin- oder palminreiche Fette zugegen sind.

2. Prüfung auf Cruciferenöle (insbesondere Rüböl).

a) Abscheidung von Erukasäure nach Holde und Marcussou 1). Erukasäure hat Schm. 33—34°, hohes Molekulargewicht (338), ist bei 0° und — 20° in 96 vol.-proz. Alkohol leichter löslich als die gesättigten festen Säuren und scheidet sich nach deren Abtrennung in 75 vol.-proz. Alkohol bei — 20° aus, während der größte Teil der flüssigen Säuren gelöst bleibt.

20—25 g der Fettsäuren werden im doppelten Vol. 96proz. Alkohol gelöst und in einem weiten Reagenzglas durch eine Eis-Vielsalzmischung auf — 20° abgekühlt. Der Niederschlag von gesättigten Fettsäuren wird bei — 20° abgesaugt (Fig. 65, S. 151) und mit gekühltem Alkohol etwas ausgewaschen. Das eingedampfte Filtrat wird mit dem vierfachen Vol. 75 vol.-proz. Alkohol aufgenommen und wiederum auf — 20° abgekühlt. Die bei geringem Rübölgehalt bisweilen erst im Verlauf von etwa 1 h entstehende kristallinische, nach dem Absaugen und Auswaschen mit auf — 20° gekühltem 75proz. Alkohol rein weiß erscheinende Fällung besteht hauptsächlich aus Erukasäure. Man löst sie mit warmem Benzol oder Äther vom Filter, dampft die Lösung ein und bestimmt durch Titration einer gewogenen Menge des Rückstandes mit alkoholischer $n/10$ -Lauge die Säurezahl und hieraus das Molekulargewicht. Dieses liegt bei Gegenwart von Rüböl oder sonstigen Cruciferenölen (Senföl, Hederichöl) über 300. Nachweisbarkeitsgrenze 20 %.

Bei hohem Gehalt des Ausgangsmaterials an festen Fettsäuren, z. B. bei Tran, 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 dann, wie oben angegeben, bei — 20°.

β) Nachweis von Rüböl in Olivenöl erbringen Kreis und Roth 2) durch Bestimmung des Schmelzpunktes der am schwersten löslichen Fettsäuren, sog. „Fraktionsschmelzpunkt.“

Die Fettsäuren von 20 g Öl werden in 100 cm³ 95proz. Alkohol gelöst und mit 50 cm³ einer 3proz. alkohol. Bleiazetatlösung gefällt; die ausgeschiedenen Bleiseifen werden nach Stehen über Nacht abgesaugt, mindestens 3 mal mit Alkohol gewaschen, durch Kochen mit 5proz. Salzsäure zersetzt und von den erstarrten Fettsäuren der Schm. bestimmt. Dieser beträgt bei Olivenöl 50—54°, bei Rüböl 29—30°, so daß Rübölzusatz den Fraktions-Schm. des Olivenöls herabsetzt; bereits 10 % Rüböl drücken ihn auf unter 50° herunter.

1) Z. angew. Chem. **23**, 1260 (1910).

2) Chem.-Ztg. **37**, 877 (1913); Z. Nahr.- u. Genußm. **26**, 38 (1913).

3. Nachweis von Talg und gehärteten Fetten in Schweinefett nach Bömer¹⁾ beruht auf dem Unterschied der unlöslichsten Glyceride, in Schweinefett α -Palmitodistearin, im Talg β -Palmitodistearin. Die Differenz der Schmelzpunkte der unlöslichsten Glyceride und der daraus dargestellten Fettsäuren beträgt beim Schweinefett $5,2^{\circ}$, bei Talg $0,1^{\circ}$.

50 g Fett werden in 50 cm³ Äther gelöst und bei 15° kristallisieren gelassen; dies wird einige Male wiederholt, bis der Glyceridschmelzpunkt $> 61^{\circ}$ ist. Dann werden die unlöslichsten Glyceride verseift und der Schm. der Fettsäuren bestimmt. Bei oleinreichen weichen Fetten kristallisiert man aus einem Gemisch von 3–4 T. Äther und 1 T. Alkohol.

Ein Schweinefett ist als mit Talg vermischt zu bezeichnen, wenn die Schmelzpunktdifferenz (d) zwischen dem Schm. des Glycerids (S_g) und dem 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 $S_g + 2 d < 71^{\circ}$.

Gehärtete Fette verhalten sich in dieser Beziehung wie Talg; pflanzliche Fette wie Kokosfett, Erdnußöl, Baumwollsaatöl, stören den Nachweis selbst von 5 % Talg im Schweinefett nicht; feste Pflanzenfette, wie Mowrah- und Sheafett sind durch die Phytosterinazetatprobe zu erkennen.

Dieses Bömersche Verfahren wurde von H. Sprinkmeyer und A. Diedrichs²⁾, K. Fischer und J. Wewerinke³⁾, Drescher⁴⁾ und Arnold⁵⁾ als sehr brauchbar befunden.

Bei Kokosfett beträgt nach Bömer $S_g + 2 d = 53,3^{\circ}$, bei Palmkernfett = $48,6$ – $53,4^{\circ}$; Kokosfett + 5 % Schweinefett ergibt $S_g + 2 d = 76,3$ – $77,3^{\circ}$, mit 10 % Schweinefett = $74,6$ bis $78,9^{\circ}$, bei Zusatz von 10 % Rindstalg $66,0^{\circ}$.

Bei reinem Butterfett beträgt $S_g > 62,4^{\circ}$, $d = -0,2$ bis $+0,8^{\circ}$; Gemische von Butter mit Schweinefett ergeben höhere Glyceridschmelzpunkte und höhere Schmelzpunktdifferenzen.

4. Prüfung auf Trane. Trane geben sich zwar meistens durch ihren unangenehmen Geruch und durch starke rotbraune

¹⁾ Z. Nahr.- u. Genußm. **26**, 559 (1913); **27**, 153 (1914).

²⁾ Ebenda **27**, 571 (1914).

³⁾ Ebenda **27**, 361 (1914).

⁴⁾ Ebenda **29**, Heft 17 (1915).

⁵⁾ Ebenda **31**, 377 (1916).

Färbungen zu erkennen, die sie mit sirupöser Phosphorsäure und mit starken Laugen geben, indessen sind diese Proben insbesondere in Mischungen mit wenig Tran und bei Gegenwart oxydierter, pflanzlicher, trocknender Öle oder ranziger Fette nicht immer stichhaltig.

a) Oktobromidprobe von Marcusson und v. Huber ¹⁾ in Anlehnung an Halphen und Lewkowitsch ausgebildet:

10 cm³ der aus dem Öl abgeschiedenen Fettsäuren werden nach Halphen mit 200 cm³ eines Gemisches von 28 Rtl. Eisessig, 4 Rtl. Nitrobenzol und 1 Rtl. Brom in einem Meßzylinder mit eingeschlifftem Glasstopfen 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 Tran und linolensäurehaltigen Ölen. Um festzustellen, ob ein entstandener Niederschlag Oktobromide 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. Schm. > 200° und Schwarzfärbung infolge teilweiser Zersetzung deuten auf Tran. Wird ein Schm. von < 200° durch Auskochen mit Benzol nicht heraufgesetzt, so ist Tran abwesend. Die Hexabromide aus trocknenden pflanzlichen Ölen schmelzen bei 175–180° ohne Zersetzung. 10 % Tran waren nach vorstehendem Verfahren in pflanzlichen Ölen 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.

Nach Marcusson und Böttger ²⁾ findet sich die für den Ausfall vorstehender Probe wichtige Klupanodonsäure nicht nur in Tranen, sondern auch in kleinen Mengen in Knochenölen und Lardölen, welche 0,25—1 % Oktobromide geben, gegenüber 10 bis 34% bei Tranen. Bei einem Befunde von mehr als 1 % Oktobromid wird man daher auf Verfälschung mit Tran schließen. In Zweifelsfällen gibt die innere Jodzahl (siehe S. 527) den Ausschlag, die beim Fett von Landtieren unter 100, bei Seetierölen über 100 liegt.

Die Oktobromidprobe ist nach Stiepel ³⁾ nicht anwendbar

¹⁾ Seifensiederztg. 38, 249 (1911).

²⁾ Chem. Umsch. 21, 180 (1914).

³⁾ Seifensiederztg. 39, 953 (1912).

wenn die Produkte erhitzt sind. Bei Leinölen gehen die Hexabromidausbeuten beim Erhitzen ganz erheblich zurück, bei Tranen können die Oktobromidausbeuten bis zu 0 reduziert werden (s. auch S. 571).

β) Reaktion von Tortelli und Jaffe ¹⁾ läßt auch durch Erhitzen u. dgl. vorbehandelte, sowie gehärtete Trane (s. S. 598) leicht erkennen.

In einem kleinen Meßzylinder mit eingeschlifftem Stopfen wird 1 cm³ sorgfältig entwässerte und 1 h lang bei 100—120° mit Fullererde behandelte Substanz in 6 cm³ Chloroform und 1 cm³ eiskalter Essigsäure gelöst, mit 40 Tropfen 10proz. Brom-Chloroformlösung schnell durchgemischt. (Von gehärteten Tranen werden 5 cm³ in geschmolzenem Zustande in 10 cm³ Chloroform und 1,5 cm³ Essigsäure gelöst, mit 2,5 cm³ Bromlösung versetzt). Bei pflanzlichen Ölen und Fetten erhält man gelbe bis rötlichgelbe Färbungen, Trane färben sich zunächst rosa, nach 5 min tritt etwa 1 h lang bestehen bleibende Grünfärbung ein.

Günstige Resultate mit dieser Reaktion erhielten A. Grün und J. Janko ²⁾ (mit Ausnahme von älteren Proben Menhaden- und Sardinenträn), sowie Marcusson und v. Huber ³⁾ auch bei Anwendung auf desodorisierte Trane, bei denen die Oktobromidprobe versagt. Gehärtete Trane geben die Reaktion nur dann nicht, wenn sie praktisch vollkommen hydriert sind. Ungünstige Resultate mit der Reaktion von Tortelli und Jaffe erhielt Davidsohn ⁴⁾.

5. Prüfung auf Holzöl nach P. Mc. Ilhiney ⁵⁾.

Bei der Behandlung mit Jod erstarrt Holzöl zum Teil und wird unlöslich in Petroläther; die Menge des löslich bleibenden Öles gibt Aufschluß über Verfälschungen des Holzöls:

5 g Öl werden mit 10 cm³ Eisessig bis zur klaren Lösung erhitzt und mit 50 cm³ heißem 1,5 % Jod enthaltenden Eisessig versetzt. Nach 1/2 h werden 50 cm³ Petroläther hinzugefügt und im Scheidetrichter mit Petroläther noch zweimal ausgeschüttelt. Die Petrolätherschicht wird zuerst mit Wasser säurefrei, dann mit Jodkaliumlösung zur Entfernung des freien Jods, dann wieder mit Wasser gewaschen. Nach dem Verdampfen des Petroläthers wird der Rückstand gewogen. Holzöl gibt keinen löslichen Rückstand.

¹⁾ Chem.-Ztg. **39**, 14 (1915).

²⁾ Seifenfabrikant **35**, 253 (1915).

³⁾ Chem.-Ztg. **40**, 249 (1916).

⁴⁾ Seifensiederztg. **42**, Nr. 32 (1915).

⁵⁾ J. Ind. and Eng. Chem. 1912, 4.

6. Prüfung auf Sesamöl. a) Baudouinsche Reaktion:

Bis zu 1% Sesamöl lassen sich in anderen Ölen durch sehr deutliche Himbeerrotfärbung zuckerhaltiger Salzsäure, 0,5% durch schwache Rosafärbung noch nachweisen; bei reinem Olivenöl, Rüböl, Hanföl usw. setzt sich die Säure mit gelblicher Farbe ab.

Nach Merckling¹⁾ ist Träger der Sesamölreaktion ein dickes, alkohollösliches Öl. Da sich bei der Einwirkung von Salzsäure auf Zucker Furfurol bildet, verfahren Villavecchia und Fabris²⁾ folgendermaßen:

Etwa 5 cm³ Öl und 5 cm³ Salzsäure (1,19) werden mit 6–8 Tropfen einer 2proz. alkoholischen Furfurollösung etwa 1/2 min lang stark geschüttelt. Bei Gegenwart von Sesamöl (bis zu 1%) setzt sich die Säure schön karmoisinrot ab; bei Abwesenheit von Sesamöl färbt sich die Säure höchstens gelb bis braungelb. Die Färbung der Säure ist nur unmittelbar nach erfolgter Trennung der Flüssigkeitsschichten maßgebend.

Da vorstehende Reaktion sehr geringe Zusätze von Sesamöl anzeigt, ist in den „Ausführungsbestimmungen zum Gesetz, betr. Verkehr mit Butter und Käse, vom 15. Juni 1897“ zwecks Unterscheidung der Margarine von Butter ein Zusatz von mindestens 10% Sesamöl zur Margarine vorgeschrieben. Das zuzusetzende Sesamöl soll, im Verhältnis 0,5:99,5 mit Baumwollsaatöl oder Erdnußöl gemischt, noch deutliche Rotfärbung bei der Furfurolsalzsäurereaktion geben. Nach Utz³⁾ geht der Träger der Baudouinschen Reaktion beim Füttern von Kühen mit Sesampreßkuchen in einzelnen Fällen in die Milch und somit in die Butter über, weshalb auch reine Butter die Sesamölreaktion geben kann; in Zweifelsfällen ist die Butter daher auf Phytosterin (S. 553) zu prüfen.

Nach P. Soltsien lassen sich 10–20% Sesamöl in alten Fetten nach vorstehender Reaktion nicht mehr nachweisen, da sie bei 8 Wochen altem Fett kaum noch so stark als bei Zusatz von 1% Sesamöl ist⁴⁾. Bei mit Tierkohle behandeltem Sesamöl bleibt die Reaktion ebenfalls aus⁵⁾.

Manchen Fetten und Ölen werden Teerfarbstoffe zugesetzt, die schon mit Salzsäure allein Rotfärbung geben. Nach der amtlichen Anweisung zur chemischen Untersuchung von Fetten und Käsen vom 1. April 1898

¹⁾ Arch. d. Pharm. 10, 440.

²⁾ Z. angew. Chem. 6, 505 (1893).

³⁾ Ubbelohde, Handbuch 1, 279.

⁴⁾ Z. öff. Chem. 5, 15 (1899).

⁵⁾ Bömer, Z. Nahr.- u. Genußm. 1899, 708.

sind daher etwaige salzsäurerötende Farbstoffe vor der Sesamölprüfung durch Ausschütteln mit Salzsäure (1,125) zu entfernen. Das Ausschütteln wird so lange fortgesetzt, bis die Salzsäure nicht mehr gefärbt wird.

Nach Soltsien¹⁾, Siegfeld²⁾ und Fendler³⁾ kann durch dieses Ausschütteln außer dem Teerfarbstoff auch der Träger der Baudouinschen Reaktion dem Öle entzogen werden, weshalb bei gefärbten Fetten die auch von Beythien⁴⁾ und Utz⁵⁾ sehr empfohlene, nach Fendler auch bei Gegenwart von Teerfarbstoffen brauchbare Reaktion von Soltsien heranzuziehen ist, bei welcher Teerfarbstoffe zu farblosen Spaltungsprodukten reduziert werden:

β) Soltsiensche Reaktion. 2–3 Vol. des zu prüfenden Öles oder im Wasserbade geschmolzenen Fettes werden im doppelten Vol. Benzin vom Siedepunkt ca. 70–80° gelöst, mit 3 Rtl. salzsaurer Zinnchlorürlösung (Bettendorfs Reagens, herzustellen durch Sättigen konzentrierter Zinnchlorürlösung mit Salzsäuregas) bis zur gleichmäßigen Mischung durchgeschüttelt und in ein Wasserbad von 40° getaucht. Nach dem Absetzen der Zinnchlorürlösung wird das Reagenzglas 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 Zinnchlorürlösung rot.

Der Träger dieser Reaktion kann nach Soltsien dem Öle durch Schütteln mit Salzsäure nicht entzogen werden, da das ausgezogene Öl die Zinnchlorürréaktion mit unverminderter Stärke gibt⁶⁾.

7. Prüfung auf Baumwollsaatöl (Kottonöl).

a) Halphensche Reaktion⁷⁾.

Je 2 cm³ Öl, Amylalkohol und 1 proz. Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff werden im Reagenzglase in siedender Kochsalzlösung (s. Fig. 126) erhitzt. In der Vorlage sammelt sich der abdestillierende Schwefelkohlenstoff. Ist die Reaktionsflüssigkeit nach 10 min noch nicht pfirsichrot geworden, so wird der Schwefelkohlenstoff erneuert und noch je 5–10 min erhitzt. Rotfärbung der amyalkoholischen Öllösung erfolgt noch bei 5% Kottonölsatz. Die Intensität der Färbung ist bei verschiedenen Baumwollsaatölen nicht immer gleich; die Färbungen variieren von orange bis tiefrot. Trane 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 kottonöhlhaltigen Proben nicht zu bemerken.

¹⁾ Z. öff. Chem. **3**, 494 (1897).

²⁾ Milchztg. 1899, 243.

³⁾ Chem. Umsch. **12**, 10 (1905).

⁴⁾ Chem.-Ztg. **24**, 1019 (1900).

⁵⁾ Chem.-Ztg. **25**, 412 (1901).

⁶⁾ Chem. Umsch. **13**, 138 (1906).

⁷⁾ J. Pharm. Chim. [6] **6**, 390 und Chem. Zentralbl. 1897, II, 1161.

Noch schärfer tritt die Reaktion ein, wenn man nach Gastaldi¹⁾ 4 cm³ Öl und 4 cm³ Schwefel in Schwefelkohlenstoff mit einem Tropfen Pyridin 10–30 min erhitzt, wodurch noch $\frac{1}{4}\%$ Kottonöl nachweisbar sein soll.

Bei Kapoköl ist die Halphenreaktion nach Besson 15–20 mal so intensiv wie bei Kottonöl. Zur Unterscheidung beider Öle dient nach Milliau die kaffeebraune, sehr schnell eintretende Färbung, welche in Chloroform gelöstes Kapoköl mit 2proz. abs. alkoholischer Silbernitratlösung gibt. Kottonöl gibt bei dieser Versuchsausführung nur intensive Gelbfärbung.

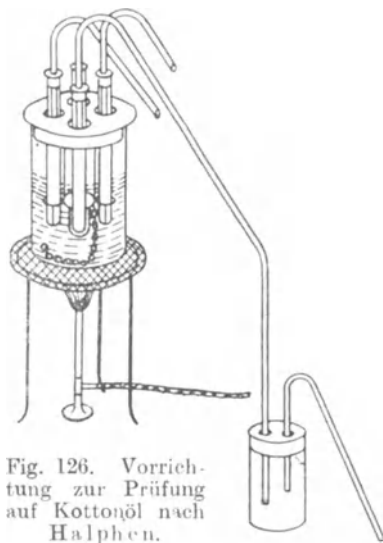


Fig. 126. Vorrichtung zur Prüfung auf Kottonöl nach Halphen.

Die Halphensche Reaktion tritt bei auf 210° erhitzten, jedoch nicht mehr bei 10 min auf 250° erhitzten Kottonölen ein, ebenso nicht bei geblasenen und bei mit rauchender Salzsäure geschüttelten oder mit Chlor oder schwefliger Säure behandelten Ölen. Nach B. Kühn und F. Benger²⁾ dürfte der die Halphensche Reaktion gebende Körper ein Äthylen- oder Azetylderivat sein. Raikow³⁾ hielt ihn für eine ungesättigte Säure, die Rotfärbung

soll durch Anlagerung von Schwefel an eine doppelte oder dreifache Bindung dieser Säure unter Bildung von chromophoren Sulfoaldehyd- oder Sulfoketogruppen entstehen. Die nur in sehr geringen Quantitäten vorhandene chromogene Substanz wird z. T. in den Baumwollsamenskuchen zurückgehalten und geht in das Körperfett der damit gefütterten Tiere über. Daher erhält man die Halphensche Reaktion auch bei Schweinefetten, die von solchen Tieren herrühren, aber keine Zusätze von Baumwollsamensöl haben. In diesem Falle entscheidet über Gegenwart von Kottonöl die Phytosterinazetatprobe (S. 553).

¹⁾ Ann. Lab. Chim. Centr. delle Gabelle 1912, 6; durch Chem. Umsch. 20, 89 (1913).

²⁾ Z. Nahr.- u. Genußm. 12, 145 (1906).

³⁾ Chem.-Ztg. 24, 584 (1900).

β) Salpetersäureprobe. Bei negativem Ausfall der Halphenschen Probe kann die Anwesenheit von erhitztem Baumwollsaatöl bisweilen noch durch Behandeln mit Salpetersäure (1,41) festgestellt werden.

Baumwollsaatöle geben beim Schütteln mit dem gleichen Vol. dieser Säure rotbraune, Olivenöle schmutzgelbe Färbungen, welche bei längerem Stehen ins Bräunliche übergehen. 20 % Kottonöl verraten sich bei dieser Probe noch im Olivenöl. Da indessen auch Rüböl mit obiger Säure Braunfärbung gibt, dient die Reaktion nur als Vorprobe auf gröbere Zusätze von Kottonöl.

γ) Die Milliausche Reaktion¹⁾ beruht auf Reduktion von Silbernitrat durch einen aldehyd- oder ketosäureähnlichen Bestandteil des Baumwollsaatöles.

5 cm³ der Fettsäuren des Öles werden in 15 cm³ 90proz. Alkohol gelöst, mit 2 cm³ einer 3proz. 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 % Kottonöl scharf, 1 % durch sehr schwache schokoladenbraune Färbung an. Stark erhitzte Öle geben die Reaktion abgeschwächt bzw. überhaupt nicht.

8. Prüfung auf rohe Rüböle, Senföle, Leinöle, Hanföle. Diese Öle 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.

9. Allgemeine Reaktion auf Pflanzenfette nach Serger²⁾:

Das kurz vor dem Versuch herzustellende Reagens gewinnt man durch kräftiges 2 min langes Schütteln von 10 cm³ konz. Schwefelsäure mit 0,1 g ganz fein gepulvertem Natriummolybdat in einem mit Glasstopfen verschlossenen Messzylinder; es ist nach 5 min gebrauchsfertig, jedoch nicht länger als $\frac{1}{2}$ –1 h zuverlässig. In einem dickwandigen Meßzylinder von 25 cm³ Inhalt löst man 5 cm³ Öl in 10 cm³ Äther und unterschichtet die Lösung vorsichtig mit 1 cm³ des Reagens. Nach ganz kurzem, aber tüchtigem Durchschütteln zeigt die sich absetzende untere Schicht eine charakteristische an Intensität zunehmende Färbung. Nach 15 min sind Sesamöl olivgrün, später dunkelgrün, Olivenöl schwach gelbgrün, Kokosfett 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 im tierischen Fett nachzuweisen.

¹⁾ Compt. rend. 1888, 550.

²⁾ Chem.-Ztg. 35, 581 (1911).

³⁾ Utz, Chem. Umsch. 19, 72 (1912).

10. Prüfung auf Kokosfett nach W. Ludwig und H. Haupt¹⁾
beruht auf Farbenreaktion der Laurinsäure des Kokosfettes mit Furfuramid. Ölsäure dagegen bindet das rote Furanilin.

Bereitung des Reagens: 0,5 g salzsaures Anilin, in 25 cm³ 96proz. Alkohol gelöst, wird mit 5 cm³ 1proz. alkohol. Furfuröllösung und 1 cm³ Phenol gemischt, die schwach rötliche Mischung mit etwa 10 Tropfen 5proz. Ammoniaklösung bis zum Verschwinden der Rotfärbung bzw. Übergang zu gelbrötlich behandelt.

Nach 2std. Stehen fügt man 0,5 cm³ des Reagens zu einer Auflösung von 20 Tropfen der zu prüfenden Säuren in 5 cm³ 96proz. Alkohol hinzu, ohne den oberen Teil des Reagenzglases dabei zu benetzen. Nach Umschütteln wird das Gemisch beiseite gestellt. Es färbt sich mit Laurinsäure und anderen niederen Säuren rot, mit Ölsäure gelb. Gibt man zu der rot gefärbten Lösung 10 Tropfen Ölsäure hinzu, so färbt sie sich gelb.

11. Prüfung auf Rizinusöl.

Rizinusöl ist im Gegensatz zu allen übrigen fetten Ölen und flüssigen Wachsen in starkem Alkohol löslich, in Benzin bzw. Petroläther unlöslich. Auch die Rizinusölsäuren sind in Petroläther unlöslich, nur bei Gegenwart von 90% Ölsäure lösen sie sich in Petroläther.

Die Chem. Fabrik Dr. Hugo Nördlinger, Flörsheim weist Rizinusöl durch die Kalischmelze wie folgt nach²⁾:

Bei der Schmelze entsteht 1. Oktylalkohol, der charakteristisch riecht, und 2. Sebacinsäure C₁₀H₁₈O₄; diese gibt sich nach Lösen der Schmelze in Wasser, Fällen mit Magnesiumchlorid bis zur Absättigung der Säuren und Filtrieren der unlöslichen Magnesiumsalze im Filtrat beim Ansäuern infolge Löslichkeit ihres Magnesiumsalzes am Auskristallisieren der Sebacinsäure zu erkennen.

Beim Destillieren von Rizinusöl im Vakuum entsteht n-Heptylaldehyd C₇H₁₄O, sog. Önanthol, Heptadecylensäure, Akrolein usw.

12. Ein biologischer Nachweis von Fetten beruht darauf, daß Blutserum von Kaninchen, mit dem eines anderen Tieres, z. B. Pferdes, vorbehandelt, in dem Blutserum dieses zweiten Tieres eine Eiweißfällung hervorruft³⁾.

Nach Wittels und Welwart⁴⁾ werden 50 g Fett im sterilen Erlenmeyerkolben mit 200 cm³ 0,85proz. Kochsalzlösung bei 2std. Einstellen in eine Kältemischung durch wiederholtes Schütteln ausgelaut. Mit der abgegossenen Kochsalzlösung werden weitere 50 g Fett ausgelaut, so daß

¹⁾ Z. Nahr.- u. Genußm. **13**, 605 (1907).

²⁾ Privatmitteilung von Dr. Caroselli von der Chem. Fabrik Dr. H. Nördlinger.

³⁾ Uhlenhuth und Weidanz, Praktische Anleitung zur Ausführung des biologischen Eiweißdifferenzierungsverfahrens, Jena. 1909.

⁴⁾ Seifensiederztg. **37**, 1014 (1910).

der Eiweißgehalt auf 0,3 % steigt. Die nach zweimaligem Filtrieren über ausgeglühter Kieselgur geklärte Eiweißlösung 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 Rings.

Die Anwendung der Eiweißdifferenzierungsmethode auf pflanzliche Fette haben Popoff und Konsuloff¹⁾ gezeigt, wobei sie nur Öle von Pflanzen nehmen, die biologisch in keiner verwandtschaftlichen Beziehung stehen, und bei denen die Öle bei Temperaturen unter 65° gepreßt oder extrahiert wurden, so daß noch Eiweißreste in den Ölen erhalten geblieben sind. Durch Immunisierung (intrapitoneale 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.

e) Unterscheidung von tierischen und pflanzlichen Fetten

mit Hilfe der Bömerschen Phytosterinazetatprobe²⁾ beruht darauf, daß Cholesterinazetat bei 114,3—114,8° (korr.) schmilzt, Phytosterinazetat dagegen bei 125,6—137,0° (korr.). Da Phytosterinazetat in Alkohol schwerer löslich ist als Cholesterinazetat, wird beim Umkristallisieren einer Mischung aus Alkohol das Phytosterinazetat in dem auskristallisierenden Teil angereichert.

Abscheidung der freien Sterine mit Digonin nach Windaus³⁾: 50 g Öl oder Fett werden im Scheidetrichter mit 20 cm³ einer 1proz. Lösung von Digonin in 96proz. Alkohol heiß 15 min lang geschüttelt. Nach mehrstündigem Stehen läßt man das sich unten klar absetzende Öl möglichst weit ab und schüttelt das in der alkoholischen Schicht sich flockig ausscheidende Digonid mit 50—100 cm³ Äther durch, filtriert den Niederschlag ab und wäscht mit Äther ölfrei. Bei Vorliegen fester Fette schmilzt man nach einigem Stehen des mit Digonin bei 70° geschüttelten Fettes vorsichtig auf und zieht die untere blanke Fettschicht ab, oder man behandelt das ganze mit Benzol oder Chloroform.

Vorstehendes Verfahren hat M. Fritzsche⁴⁾ dadurch vereinfacht, daß er das Fett mit der Digoninlösung bei 60—70° 5 min lang mittels der Turbine rührt, dann mit Benzol oder Chloroform verdünnt und den Steridniederschlag abfiltriert. A. Olig⁵⁾ hat nach dieser Modifikation schon 5 %, gelegentlich auch 1—3 % Pflanzenfett im tierischen Fett nachweisen

¹⁾ Zentralbl. Bakteriol. II. Abt. **44**, 658 (1915); Z. Nahr.- u. Genußm. **32**, 123 (1916).

²⁾ Z. Nahr.- u. Genußm. 1901, 1070.

³⁾ Marcusson und Schilling, Chem.-Ztg. **37**, 1001 (1913).

⁴⁾ Z. Nahr.- u. Genußm. **26**, 644 (1913).

⁵⁾ Ebenda **28**, 129 (1914).

können; die von Klostermann und Opitz¹⁾ für nötig erachtete Verseifung vor der Digitoninfällung ist demnach nicht erforderlich; die in den Pflanzenfetten vorkommenden Mengen an freiem Sterin genügen zum Nachweis des Phytosterins.

Das lufttrockene Digitonid wird verrieben und nochmals mit Äther ausgezogen, sodann zur Abtrennung des Digitonins nach Windaus²⁾ mit $1\frac{1}{2}$ cm³ Essigsäureanhydrid $\frac{1}{2}$ h in einem engen Reagenzglas erhitzt; die beim Erkalten sich ausscheidenden Sterinacetate werden mehrfach aus wenig Alkohol umkristallisiert und auf Schm. geprüft. Bleibt dieser bei etwa 115° konstant, so liegt reines tierisches Öl vor, andernfalls ist pflanzliches Fett zugegen. Erforderlichenfalls werden durch Verseifen aus den Azetaten die Sterine wieder abgeschieden und mikroskopisch untersucht. Cholesterin zeigt meistens die Form Fig. 127 a, seltener b u. c, Phyto-

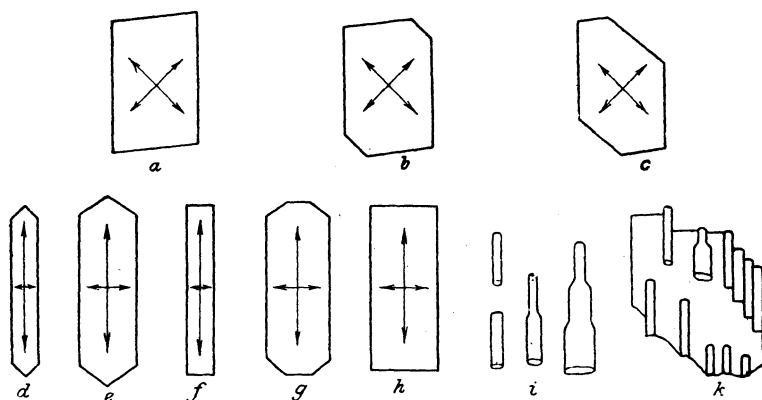


Fig. 127. Kristallformen von Cholesterin und Phytosterin.

sterin die Formen d und e, seltener f, g, h. Die in die Kristalle eingezeichneten Pfeile zeigen die Auslöschungrichtung, bei denen die Kristalle im Polarisationsmikroskop bei gekreuzten Nicols dunkel werden.]

Der umgekehrte Nachweis von tierischem im pflanzlichen Öl ist nur bei größeren Zusätzen des ersteren kristallographisch zu erbringen (s. Fig. 127), da das Phytosterin der pflanzlichen Fette in Mischungen mit Cholesterin die Kristallform b β -

¹⁾ Z. Nahr.- u. Genußm. 27, 713 (1914); 28, 138 (1914).

²⁾ Ber. 42, 244 (1909). Nach Lifschütz [Z. physiol. Chem. 106, 1 (1917)] nahm Windaus irrtümlich an, daß das Digitonin beim Acetylieren nicht angegriffen wird und unlöslich in Äther zurückbleibt. Tatsächlich wird aber beim Kochen des Digitonids mit Acetanhydrid auch das Digitonin in ätherlösliches Acetat übergeführt.

stimmt ¹⁾. Die Pflanzenfette werden aber ihres billigeren Preises wegen im allgemeinen selten mit tierischem Fett versetzt, so daß der Nachweis von Tierfett in Pflanzenfetten weniger häufig in Frage kommt. Bei den billigeren Seetierfetten, den Tranen, erleichtert der hohe Steringehalt bzw. die S. 545 ff. angegebenen Reaktionen den Nachweis auch geringerer Mengen dieser Öle, und für die flüssigen Wachse, wie Spermazetiöl und Delphintran, genügen zum Nachweis deren niedrige spez. Gewichte und Verseifungszahlen.

f) Sog. quantitative Konstanten der Fette.

1. Die Säurezahl wird bei Fetten in der gleichen Weise wie bei Mineralölen nach S. 100 ff. bestimmt. Bei Fetten, die viel freie Säure enthalten, werden 1–5 g Öl abgewogen und in üblicher Weise in Benzol-Alkohollösung titriert, bei seifenhaltigen Ölen nach S. 316, Versuchsausführung bei festen Fetten s. S. 102.

2. Verseifungszahl. Definition S. 285.

Nach Tab. 95–101 sind hauptsächlich Rüböl, Senföl, Rizinusöl und Spermazetiöl durch niedrigere Verseifungszahlen gegenüber den übrigen fetten Ölen charakterisiert. Öle mit hoher V.-Z., z. B. Meerschweintran 216–272, Palmkernöl 248, Kokosnußöl 246–268, usw. weisen bemerkenswerte Gehalte an flüchtigen Säuren mit niedrigem Molekulargewicht auf (Reichert-Meißl-Zahl 2,5–65,8, s. Tab. 95–101).

a) Warme Verseifung nach Köttstorfer ²⁾.

1,5–2 g Öl werden in einem Erlenmeyer-Kölbchen aus Jenenserglas von 200 cm³ Inhalt mit 25 cm³ alkohol. n/2-Kalilauge am Rückflußkühler auf dem Wasserbade 15 min erhitzt; 25 cm³ in gleicher Weise aus derselben Pipette abgelassene Lauge (immer dieselbe Tropfenzahl nachfließen lassen!) werden zur Ermittlung des veränderlichen Titers der alkohol. Lauge gleichzeitig 1/4 h auf dem Wasserbade gekocht. Das überschüssige, nicht zur Verseifung gebrauchte Ätzkali wird in der Hauptprobe nach Zusatz von 50 cm³ neutralisiertem abs. Alkohol und 1 cm³ 1proz. alkohol. Phenolphthaleinlösung mit n/2-Salzsäure zurücktitriert. Bei dunkleren Ölen, z. B. rohen Kottonölen, Tranen, die sich mit Laugen dunkelrot färben, benutzt man Alkaliblauf 6b von Meister, Lucius & Brüning, das in saurer Lösung blau, in alkalischer Lösung zwiebelrot wird, oder Thymolphthalein (1proz. alkohol. Lösung), das in neutraler und saurer Lösung wie Phenolphthalein farblos, in alkalischer Lösung aber schön blau

¹⁾ S. a. Zetsche, Pharm. Zentralbl. 1898, S. 880.

²⁾ Z. analyt. Chem. 18, 199 (1879).

ist. In der zweiten Probe wird der Titerwert der 25 cm³ Kalilauge durch n/2-Salzsäure bestimmt.

Beispiel: Einwage 2,2334 g Öl.

25 cm³ Lauge = 23,36 cm³ Salzsäure

zum Zurücktitrieren werden 8,00 cm³ Salzsäure verbraucht.

Mithin wurde eine 15,36 cm³ Salzsäure

äquivalente Menge Kalihydrat zum Verseifen des Öles gebraucht.

Entspricht 1 cm³ Salzsäure 28,0 mg KOH,

so entsprechen 15,36 cm³ Salzsäure 430,08 „ „

Also verbrauchen 2,2334 g Öl 430,08 „ „

1 g Öl = 192,6 mg „

mithin ist 192,6 die Verseifungszahl des Öles.

Bei Mischungen von fetten Ölen mit Mineralöl, Paraffin u. dgl. verfährt man nach S. 286.

Versuchsausführung bei Verseifung von Wachsen s. S. 692 u. 693.

β) Die kalte Verseifung nach Henriques ¹⁾ beruht darauf, daß Fette, (auch Bienenwachs, Insektenwachs usw.) in Petroläther- oder Benzinlösung von alkohol. n/1-Kalilauge in 18—20 h bei Zimmerwärme vollständig verseift werden. Das sehr hübsche Verfahren hat sich bisher wegen der längeren Zeitdauer der Verseifung wenig im Laboratorium eingebürgert; für Gemische von Mineralölen und fetten Ölen, sowie für Wollfett ist es noch nicht erprobt.

3—4 g Öl werden im Erlenmeyerkolben in 25 cm³ Petroläther (Bienen- und Insektenwachs in bei etwa 100° siedendem heißen Benzin) gelöst und mit 25 cm³ alkohol. n/1-Kalilauge versetzt. Diese darf nur geringe Mengen Wasser (3 %) enthalten. Gleichzeitig ist eine blinde Probe anzusetzen. Die Kolben sind mit Gummikappe zu verschließen. Nach Stehen über Nacht wird der Überschuß an Alkali im ersten Kölbchen und der Titer im zweiten Kölbchen durch Zurücktitrieren mit n/2-Salzsäure ermittelt.

3. Mittleres Molekulargewicht der Fettsäuren. Diese Zahl ist neben der Jodzahl zur Kennzeichnung der Natur eines fetten Öles sowie für die Berechnung des Seifengehaltes (S. 285) wichtig.

Bei der früher üblichen Bestimmungsweise (Lösen der Fettsäuren in Alkohol und Titrieren mit alkohol. n/10-Natronlauge) werden nach Tortelli und Pergami ²⁾ meistens zu hohe Molekulargewichte gefunden, da die aus den Fetten abgeschiedenen Säuren anhydrid- bzw. laktonartige Stoffe enthalten, die durch

¹⁾ Z. angew. Chem. 4, 721 (1891).

²⁾ Chem. Umsch. 9, 182, 204 (1902).

das verd. kalte Alkali nicht völlig angegriffen werden. Der Gehalt an derartigen Anhydriden nimmt beim Altern der Öle zu. Das wirkliche Molekulargewicht wird daher, wie folgt, ermittelt:

Etwa 1—2 g Fettsäuren werden mit 25 cm³ alkohol. n/2-Kalilauge 1/4 h lang gekocht. Die Lösung und 25 cm³ der Lauge selbst werden mit n/2-Salzsäure zurücktitriert. Hieraus berechnet man nach S. 556 die Verseifungszahl.

Das mittlere Molekulargewicht findet man dann nach der Gleichung:

$$m = 56 \cdot 110 / V \cdot Z.$$

Die Differenzen in den aus der Neutralisationszahl und den aus der Verseifungszahl berechneten Molekulargewichten schwanken nach Tortelli und Pergami von 0 bis etwa 20. Sie betragen beispielsweise bei Rüböl je nach Alter 5,7—9,1, bei Kottonöl 3—14,4, bei Leinöl 10,3—19,6.

Tabelle 91.

Mittlere Molekulargewichte von Fettsäuren.

	Tortelli und Pergami	Material- prüfungsamt
Mandelöl	277,5	267
Kottonöl	274,3	263
Arachisöl	280,5	—
Kolzaöl (Rüböl)	309,1	304
Rizinusöl	296,7	—
Leinöl	273,2	275
Olivensöl	279,1	—
Rindertalg	270,8	—
Schweineschmalz	276,2	—
Pflanzentalg	262,1	—
Knochenöl	—	273

Tab. 92 (S. 558) zeigt die Molekulargewichte und Verseifungszahlen einiger reiner Triglyzeride, von denen sich in Schmierölen hauptsächlich die 6 zuletzt aufgeführten Glyzeride finden.

4. Die Ätherzahl gibt die zur Verseifung des Neutralfettes in 1 g der Probe nötige Anzahl mg Kalihydrat an. Die Verseifungszahl ist demnach die Summe der „Säurezahl“ und der „Ätherzahl.“

Die Ätherzahl wird entweder aus der Differenz zwischen Verseifungszahl und Säurezahl gefunden oder direkt bestimmt, indem man 2 g Fett (s. S. 100) in neutralem Benzol-Alkohol mit alkoholischer n/10-Natronlauge bei Gegenwart von Phenolphthalein neutralisiert, dann die Lösungsmittel verjagt und den Rückstand mit 25 cm³ alkoholischer n/2-Kalilauge 1/4 h am Rückflußkühler verseift; der Alkaliüberschuß wird in der üblichen Weise mit n/2-Salzsäure zurücktitriert.

Tabelle 92.

Molekulargewichte und Verseifungszahlen von Triglyzeriden.

Triglyzerid	Formel	Molekulargewicht	Verseifungszahl
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
Rizinolein	$C_3H_5(O \cdot C_{18}H_{33}O_2)_3$	932	180,6
Erucin	$C_3H_5(O \cdot C_{22}H_{41}O)_3$	1052	160,0

Die Bestimmung der Ätherzahl kommt bei Prüfungen von Fettprodukten selten in Betracht (zur Bestimmung des Glycerin-gehaltes), sie ist aber für die Untersuchung des Bienenwachses wichtig (S. 698).

5. Die Reichert-Meißlsche und Polenske-Zahl. Der Prozentgehalt eines Fettes an flüchtigen Fettsäuren wird gewöhnlich nicht bestimmt; man ermittelt dagegen als Vergleichsmaß für diesen Wert nach Reichert-Meißl die Sättigungskapazität der in einer bestimmten Menge Fett enthaltenen flüchtigen Fettsäuren.

Die Reichert-Meißlsche Zahl (R.M.Z.) gibt die Anzahl cm^3 n_{10} -Lauge an, welche die aus 5 g Fett erhaltenen flüchtigen wasserlöslichen Fettsäuren genau neutralisieren; sie wird bei Schmierölen nur bei auffallend hoher Verseifungszahl bestimmt, welche z. B. von Gegenwart von Meerschweintran, Palmkernöl oder geblasenen Ölen herrühren kann, und dient hauptsächlich zum Nachweis von Verfälschungen der Naturbutter mit Margarine, Schweineschmalz und Kokosfett. Margarine und Schweineschmalz enthalten sehr geringfügige Mengen flüchtiger Säuren und haben daher R.M.Z. 0—1, Kokosfett hat R.M.Z. 5—8. Die genannten Zusätze erniedrigen daher sämtlich die 20—30 betragende R.M.Z. der Naturbutter. Kleine Mengen Kokosfett sind aber naturgemäß auf Grund der R.M.Z. schwer in der Naturbutter festzustellen;

sie werden am besten durch die Polenske-Zahl („neue Butterzahl“ P.Z.) gekennzeichnet; die P.Z. gibt die Anzahl cm^3 $n/_{10}$ -Lauge an, welche zur Neutralisation der flüchtigen wasserunlöslichen Fettsäuren aus 5 g Fett notwendig sind.

Das Verhältnis der flüchtigen wasserunlöslichen Säuren zu den flüchtigen löslichen Fettsäuren ist beim Kokosfett groß, bei der Butter klein ¹⁾).

Tabelle 93.
Reichert-Meißl- und Polenske-Zahlen.

	R.M.Z.	P.Z.	$\frac{\text{P.Z.}}{\text{R.M.Z.}} \cdot 100$
Butter	26—33	1,9—3,0	7,3—9,1
Kokosfett	5—8	16,8—17,8	223—336

a) Reichert-Meißlsche Zahl ²⁾).

Zur richtigen Ausführung der Methode ist die folgende Vorschrift, sowohl bezüglich der Abmessungen des Apparates als auch der Abwägungen genau zu beachten (größere Kolben geben z. B. zu hohe Werte).

5 g filtriertes Butterfett werden mit 20 g Glycerin und 2 cm^3 50proz. Natronlauge in einem 300 cm^3 -Kolben nach Leffmann und Beam ³⁾ unter ständigem Umschwenken über freier Flamme bis zum Klarwerden der Flüssigkeit verseift. Die in 90 cm^3 ausgekochtem Wasser gelöste, klare und fast farblose, auf 50° erwärmte Seifenlösung wird zuerst mit 50 cm^3 verdünnter Schwefelsäure (25 cm^3 H_2SO_4 in 1 l), alsdann mit einer Messerspitze voll Bimssteinpulver versetzt und nach sofortigem Verschluss des Kolbens destilliert (Fig. 128). Eisendrahtnetze sind als Unterlage für den Kolben zu vermeiden; man benutzt flache Asbesteller mit 6,5 cm breitem Ausschnitt. 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, meistens zu hohe Resultate. 110 cm^3 sollen in 19—21 min übergehen und beim Abtropfen eine Temperatur von 20—23° haben.

Sobald 110 cm^3 überdestilliert sind, wird die Flamme entfernt und die Kolbenvorlage durch einen Meßzylinder von 25 cm^3 Inhalt 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 die Marke 110 etwa 3 cm unter der Oberfläche sich befindet. Nach 5 min bewegt man den Kolben im Wasser mehrmals nur so stark, daß die auf der Oberfläche des Destillates schwimmenden Säuren an die Wandungen des

¹⁾ Benedikt-Ulzer, 5. Aufl., 973 ff.

²⁾ Polenske, Z. Nahr.- u. Genußm. 1904, 273.

³⁾ Analysis of milk and milk products. Philadelphia 1893, 65.

Halses gelangen. Nach 10 min stellt man den Aggregatzustand der Säuren fest (bei reiner Butter halb feste undurchsichtige Massen, bei Kokosfett ölig). Nunmehr wird das Destillat in dem mit Glasstopfen verschlossenen Kolben durch vier- bis fünfmaliges Umkehren desselben, unter Vermeidung starken Schüttelns gemischt und durch ein glattes Filter von 8 cm Durchmesser filtriert. 100 cm³ des Filtrates werden unter Zusatz von Phenolphthalein mit $n/_{10}$ -Natronlauge titriert. Die verbrauchte Anzahl cm³ Lauge, multipliziert mit 1,1 (von 110 cm³ Destillat wurden nur 100 cm³ titriert) gibt die Reichert-Meißsche Zahl an.

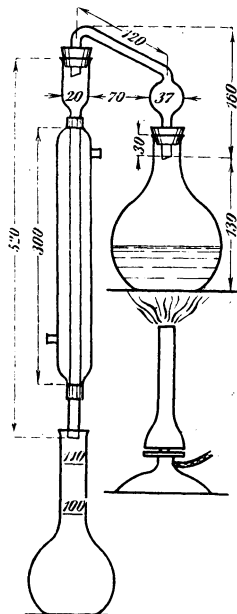


Fig. 128. Apparat zur Bestimmung der Reichert-Meiß- und Polenske-Zahl.

β) Polenske-Zahl.

Zur Bestimmung der wasserunlöslichen flüchtigen Säuren ist völlige Entfernung der wasserlöslichen Säuren nötig. Man wäscht das zum Abfiltrieren der flüchtigen Säuren nach a) benutzte Filter dreimal mit je 15 cm³ Wasser, das vorher nacheinander das Kühlrohr, den darunter gestellten Meßzylinder und den 110 cm³-Kolben passiert hat. Dann verfährt man dreimal mit je 15 cm³ neutralem 90 proz. 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 $n/_{10}$ -Natronlauge titriert. Die Anzahl der zur Neutralisation verbrauchten cm³ Lauge gibt die Polenske-Zahl an.

Die Schwankungen bei Doppelbestimmungen sollen nicht erheblich mehr betragen 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.

γ) Bestimmung der Reichert-Meiß-Zahl in Mischungen von fettem Öl und Mineralöl (z. B. „Marineölen“, Mischungen von Mineralöl mit geblasenem Rüböl oder Baumwollsaatöl, s. S. 672) nach Marcusson ¹⁾.

Man verseift so viel des Gemisches, als 5 g fettem Öl entspricht, mit alkohol. $n/_{1}$ -Kalilauge unter Zusatz des gleichen Vol. Benzol, trennt das Unverseifbare nach dem Verfahren von Spitz und Hönig (S. 286) ab, verdampft den Alkohol aus der Seifenlauge und verfährt mit dem rückständigen Seifenbrei wie oben (blinder Versuch mit Mischung von Benzol und alkohol. Kali ausführen.) Die Zahl der zur Titration der flüchtigen Säuren verbrauchten cm³ Lauge bezieht man auf das in der Probe enthaltene fette Öl.

¹⁾ Mitteilungen 23, 45 (1905).

6. Die Hehnerzahl gibt den Prozentgehalt eines Fettes an wasserunlöslichen Fettsäuren an; die Zahl ist für die Wertbestimmung von Rohprodukten der Stearinkerzenindustrie sowie von Seifen wichtig.

α) Die früher übliche Bestimmungsweise der Hehnerzahl, bei der man eine gewogene Fettmenge verseift, die Fettsäuren durch Mineralsäuren in Freiheit setzt, abfiltriert, mit Wasser auswäscht, in Alkohol löst, eindampft und wägt, hat außer der Nichtberücksichtigung der wasserlöslichen Säuren die Fehlerquelle, daß ungesättigte Säuren sich beim Eindampfen zum Teil oxydieren und zum Teil verflüchtigen. Sog. „Wachskuchenmethode“ s. S. 634.

β) Das Verfahren von Hefelmann und Steiner, verbessert von Fendler und Frank¹⁾ beruht auf Wägung der Alkalisalze der Fettsäuren und gibt genauere Resultate als Verfahren *α)*, wenn auch die wasserlöslichen Säuren nicht vollkommen berücksichtigt sind.

7–8 g Seife bzw. des verseiften Fettes werden in etwa 50 cm³ Wasser gelöst und im Scheidetrichter mit 40 cm³ 10proz. Schwefelsäure zersetzt. Man schüttelt zweimal mit je 50 cm³ Äther aus, entfernt die Mineralsäure aus den vereinigten ätherischen Fettsäurelösungen durch dreimaliges Waschen mit je 10 cm³ Wasser und führt die gewaschene Lösung in einen 300 cm³ fassenden, mit ausgeglühtem sehr groben Sand und einem Glasstab bei 105° getrockneten und gewogenen Philippsbecher (Erlenmeyerkolben mit weiter Öffnung) über. Man destilliert etwa die Hälfte des Äthers ab, gibt 50 cm³ neutralen abs. Alkohol sowie einige Tropfen 1proz. Phenolphthaleinlösung hinzu und titriert mit karbonatfreier alkohol. n₁/-Kalilauge bis zur Rötung. Die Seifenlösung wird auf dem Wasserbade unter Umrühren eingedampft, der Verdampfungsrückstand bei 103–105° bis zur Konstanz getrocknet, wobei von Zeit zu Zeit der Becherinhalt mit dem Glasstab aufgelockert wird. Trocknen bei höherer Temperatur als 105° ist wegen Zersetzung der Seife zu vermeiden. Den Fettsäuregehalt berechnet man nach der Formel:

$$x = s - 0,03814 \cdot v,$$

den Gehalt an Fettsäureanhydrid nach der Formel:

$$y = s - 0,0471 \cdot v,$$

worin *s* die gewogene Menge fettsauren Alkalis, *v* die zur Neutralisation verbrauchte Anzahl cm³ n₁-Kalilauge bedeutet.

Die Mehrzahl der Fette hat eine Hehnerzahl von 92 bis 95, meistens etwa 95, bei Fetten mit hoher Reichert-Meißl-Zahl ist sie bedeutend geringer.

¹⁾ Z. angew. Chem. 22, 255 (1909).

Kokosfett	Hehnerzahl = 83,8—90,5
Butter	„ = 86—88
Palmkernöl	„ = 87,6—91,1
Delphintran (vom Kopf)	„ = 66,3.

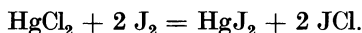
7. Jodzahl. a) Definition: Die Jodzahl eines Öles bedeutet die Halogenmenge, ber. als g Jod, welche von 100 g Fett unter bestimmten Verhältnissen (Einwirkungsdauer, Art des Jodüberträgers, Überschuß an letzterem usw.) absorbiert wird.

β) Analytische Bedeutung: Die Jodzahl ist eines der wichtigsten Kriterien zur Prüfung der Reinheit der Fette (s. Tab. 95 bis 101). Nach der Höhe der Jodzahl teilt man die pflanzlichen Öle ein in trocknende mit J.-Z. 130—200 (Leinöl, Holzöl, Mohnöl, Sonnenblumenöl, Hanföl usw.), halbtrocknende Öle mit J.-Z. 95—130 (Maisöl, Sojabohnenöl, Rüböl, Baumwollsaatöl, Kapoköl, Sesamöl), nichttrocknende Öle mit J.-Z. < 95 (Olivenöl, Erdnußöl, Mandelöl, Rizinusöl usw.)

Die Jodzahl der tierischen Fette von Landtieren liegt unter 80, von Seetieren (Trane) gewöhnlich über 100.

γ) Theorie: Jod wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr träge auf Fette ein, in der Wärme ist es aber in seinen Wirkungen sehr ungleichmäßig und gibt keine glatten Reaktionen. Dagegen reagiert nach v. Hübl eine alkoholische Jodlösung bei Gegenwart von Quecksilberchlorid schon bei gewöhnlicher Temperatur mit den ungesättigten Fettsäuren und deren Glyceriden quantitativ.

Die Reaktion verläuft im wesentlichen unter Addition von Chlorjod¹⁾, das sich nach Ephraim und Wijs entsprechend folgender Gleichung bildet:



Die Menge des angelagerten Halogens entspricht bei Säuren mit einer Doppelbindung 2 Atomen, bei Linolsäure 4 Atomen,

¹⁾ v. Hübl, Dingers polyt. J. 253, 281; C. Liebermann, Ber. 24, 4117 (1891); Schweißinger, Pharm. Zentralh. 1887, Nr. 12, 147; Benedikt, Chem. Ind. 1887, Heft 8; Merkling, Chem.-Ztg. 11, Nr. 22 (1887); v. Brüche, Apoth.-Ztg. 1890, 493; Holde, Mitteilungen 9, 81 (1891); 10, 163 (1892); Fahrion, Chem.-Ztg. 15, 1792 (1891); 16, 863 (1892); Gautter Anal. Chem. 1893, 303; Ephraim, Z. angew. Chem. 8, 254 (1895); Schweitzer und Lungwitz, J. Soc. Chem. Ind., 28. Febr. u. 31. Dezbr. 1895; Waller, Chem.-Ztg. 19, 1786 u. 1831 (1895); Wijs, Z. angew. Chem. 11, 291 (1898); Chem. Umsch. 6, 1 (1899); Hanus, Z. Nahr.- u. Genußm. 1901, 913; Ingle, J. Soc. Chem. Ind. 1902, 587; 1904, 422.

bei Linolensäuren 6 Atomen Jod, ist also bei trocknenden Ölen bedeutend höher als bei nichttrocknenden.

Vollständige Halogenabsorption erhält man bei nichttrocknenden und trocknenden Ölen mit Hüblscher oder Wallerscher Jodlösung nur bei einem Jodüberschuß von etwa 50 % und 18- bis 24stdg. Einwirkung oder bei etwa 75 % Jodüberschuß und 2stdg. Einwirkung.

Nach Meigen und Winogradoff¹⁾ entsteht die bei der Einwirkung von Chlorjod auf Ölsäure auftretende Salzsäure nicht der Annahme von Wijs entsprechend durch nachträgliche Abspaltung aus den Chlorjodadditionsprodukten, sondern von vornherein durch Substitution, weil Chlorjod sich während der Einwirkung teilweise spaltet. Zusatz von Salzsäure, also von H-Ionen, bis zu einer gewissen Konzentration, drängt die Substitution zurück, über diese Grenze hinaus lagert sie sich selbst an die Doppelbindung an. Überschuß an Jod drängt die Chlorsubstitution ebenfalls zurück. Danach ist die Wijssche Jodlösung zur Bestimmung der Jodzahl geeignet, da Essigsäure im Gegensatz zu der in der Wallerschen Jodlösung enthaltenen Salzsäure nicht auf die Doppelbindungen einwirkt, aber die genügende Wasserstoffionenkonzentration zur Zurückdrängung der Substitution liefert.

Nach Poncio und Gastaldi²⁾ ist bei den Säuren der Ölsäurereihe die Struktur für den Ausfall der Jodzahlbestimmung von größter Bedeutung. Je weiter die Doppelbindung von der Karboxylgruppe entfernt ist, desto mehr nähern sich die gefundenen Jodzahlen den theoretischen Werten. So fallen z. B. bei der Ölsäure $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot (\text{CH}_2)_7 \cdot \text{COOH}$ Jodzahl und theoretischer Wert zusammen, hingegen ergibt die 2,3-Ölsäure $\text{CH}_3 \cdot (\text{CH}_2)_{14} \cdot \text{CH} = \text{CH} - \text{COOH}$ Jodzahlen von 3,0—18,0 (Theorie 89,7), die Krotensäure $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH} \cdot \text{COOH}$ Jodzahlen von 4,3—17,4 (Theorie 295).

δ) Schwankungen der Jodzahl. Die Herstellungsweise der Öle hat besonders bei den an festen Glyceriden reichen Ölen, z. B. bei Knochenölen, Klauenfetten, Erdnußölen, großen Einfluß auf die Jodzahl. Je nach dem Verwendungszweck werden feste Glyceride mehr oder weniger bei der Verarbeitung abgepreßt;

¹⁾ Z. angew. Chem. 27, 241 (1914).

²⁾ Gazz. chim. ital. 42, II, 92 (1912); Chem. Zentralbl. 1912, II, 1154.

mit deren Entfernung steigt die Jodzahl. Die Knochen- und Klauenöle für feine Mechanismen (Uhren, Chronometer, Torpedomaschinen usw.) müssen auch bei ziemlich niedrigen Wärmegraden klarflüssig sein und werden daher möglichst weitgehend von festen Glyceriden befreit; sie bestehen deshalb aus fast reinem Olein und haben hohe Jodzahl (bei Zimmerwärme fast starre Öle J.-Z. = 44, bei -10° flüssige Produkte J.-Z. bis 75). Nach G. de Negri und G. Fabris haben die mit Lösungsmitteln extrahierten Olivenöle infolge größeren Gehaltes an festen Glyceriden niedrigere Jodzahl als die gepreßten Öle. Durch Einblasen von Luft künstlich eingedickte Öle nehmen infolge der Bildung von Oxysäuren weniger Jod auf (J.-Z. bis zu 55 herabgehend).

Auch beim bloßen Lagern der Öle kann sich das Jodaufnahmevermögen sehr ändern. Man muß daher, besonders bei trocknenden Ölen, neben der Jodzahl spez. Gewicht und Gehalt an Oxysäuren, welche bei alten Ölen steigen, berücksichtigen, um nicht falsche Schlüsse zu ziehen. Ein Rüböl von der J.-Z. 98,3 zeigte nach 7 monatlichem Aufbewahren in offener Schale J.-Z. 88,4; bei gleicher Aufbewahrung ging nach 14 Monaten die Jodzahl eines Gemisches von Rüböl und Baumöl von 95 auf 76, eines Mohnöls von 141 auf 94,2 zurück. Das spez. Gewicht des Rüböls stieg in diesen Zeiten von 0,914 auf 0,925, des Rüböl-Baumölgemisches von 0,915 auf 0,933, des Mohnöls von 0,924 auf 0,963. Entsprechend den Veränderungen der Jodzahlen und der spez. Gewichte, welche nach den Arbeiten von Mulder¹⁾, Hazura²⁾ Fahrion³⁾ u. a. auf Aufhebung der doppelten Bindungen infolge von Oxydation, Polymerisation und Anhydridbildung beruhen wurden auch die Öle beim Aufbewahren wesentlich dickerflüssig.

Zur Ermittlung der ursprünglichen Jodzahl eines halb- oder nichttrocknenden Öles, das durch den Einfluß des Luftsauerstoffes verändert ist, muß man nach Sherman und Falk⁴⁾ für das Anwachsen des spez. Gewichtes um je 0,001 (bei $15,5^{\circ}/15,5^{\circ}$) 0,8 zu der gefundenen Jodzahl hinzufügen (s. S. 674). Ist das ursprüngliche spez. Gewicht nicht genau bekannt, so nimmt

¹⁾ Die Chemie der trocknenden Öle und ihre Anwendung in der Malerei, Berlin 1867.

²⁾ Monatshefte für Chemie **9**, 180 und 198 (1888).

³⁾ Chem.-Ztg. **17**, 648 und 1848 (1893).

⁴⁾ J. Amer. Chem. Soc. **25**, 711 (1903) und **27**, 605 (1905). — Chem.-Ztg. **27**, 217 (1903).

man das mittlere spez. Gewicht der betr. Ölart an. Diese Angaben wurden in vielen Fällen bestätigt gefunden, jedoch ergaben sich in einzelnen Fällen auch beträchtliche Abweichungen.

ε) Bestimmung der Jodzahl nach Waller.

Jodlösung: 25 g Jod und 30 g Quecksilberchlorid werden in je 500 cm³ 95proz. Alkohol gelöst; die filtrierten Lösungen werden vereinigt und mit 50 cm³ konz. Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19 versetzt. Die so gewonnene Jodlösung ist haltbarer als die salzsäurefreie, von v. Hübl verwendete, da durch die Salzsäure Wasser gebunden und in der Hüblschen Lösung neben der Hauptreaktion (Entstehung von Chlorjod) nach der Gleichung



verlaufende und weitere Nebenreaktionen bedingende Bildung von unterjodiger Säure vermieden wird; s. die oben zitierten Arbeiten.

Natriumthiosulfatlösung, enthaltend 24,8 g des Salzes auf 1 l Wasser, hält sich nach Pagnielo¹⁾ am längsten, wenn sie mit ausgekochtem, kohlenäurefreiem Wasser hergestellt ist. Der Titer, nach Volhard gestellt, wird von Zeit zu Zeit kontrolliert.

Von einer Bichromatlösung (3,8663 g reines, wiederholt umkristallisiertes und getrocknetes Kaliumbichromat in 1 l Wasser) läßt man 20 cm³ in eine Stöpselflasche zu 10 cm³ 10proz. Jodkaliumlösung und 5 cm³ konz. Salzsäure fließen. 20 cm³ der Bichromatlösung machen aus der Jodlösung 0,2 g Jod frei, welche mit Natriumthiosulfatlösung titriert werden, bis die Mischung nur noch schwach gelb gefärbt ist; man setzt etwas Stärkelösung hinzu und läßt unter fortgesetztem kräftigen Umschütteln tropfenweise noch so viel Thiosulfatlösung hinzufließen, bis der letzte Tropfen die Blaufärbung eben zum Verschwinden bringt.

Jodkaliumlösung: Enthält 1 Teil Jodkalium auf 9 Teile Wasser.

Versuchsausführung: Proben, welche nicht klar sind und Verunreinigungen enthalten, werden im Heißwassertrichter filtriert. Feste Fette werden in der Weise abgewogen, daß man ein Schälchen mit Glasstab und Fett wägt, nach dem Aufschmelzen die erforderliche Fettmenge am Glasstab heraustropft, erkalten läßt und zurückwägt.

Die Proben werden in kleinen Wägegläschen nach Holde abgewogen, und zwar von flüssigen Fetten 0,18–0,22 g (6–8 Tropfen), von festen Fetten 0,5–1 g. Bei trocknenden Ölen (Leinöl, Holzöl u. dgl.) wägt man nur 0,15–0,18 g ab. Das Öl wird in Flaschen mit eingeschlifenen Stopfen, welche 300 cm³ fassen, in 20 cm³ reinem Chloroform gelöst und mit 25, bei trocknenden Ölen 30 cm³ der Quecksilberchloridjodlösung versetzt; der Jodüberschuß soll mindestens 50 % der absorbierten Halogenmenge betragen, da bei Anwendung geringerer Jodmengen zu niedrige Zahlen erhalten werden. Zweckmäßig verwendet man an Stelle einer Pipette einen Apparat mit automatischer Einstellung (Fig. 129). Dann wird die Flüssigkeit in der Flasche stark umgeschüttelt und etwa 24 h, vor direktem

¹⁾ Giorn. Farm. Chim. **63**, 505–515; d. Chem. Zentralbl. 1915, I, 335.

Sonnenlicht geschützt, in einem Raume von normaler Temperatur der Ruhe überlassen. Bei etwa eintretender Trübung der Lösung fügt man noch Chloroform bis zur völligen Klärung hinzu. Gleichzeitig werden zwei blinde Proben (20 cm³ Chloroform und 25 bzw. 30 cm³ Jodlösung ohne Ölzusatz) in gleicher Weise angesetzt und aufbewahrt. Nach etwa 24 h wird der Gehalt an nicht absorbiertem Jod nach Hinzufügung von 20 cm³ 10proz. Jodkaliumlösung und 100–150 cm³ Wasser durch Titrieren mit Natriumthiosulfatlösung ermittelt. Man titriert zunächst unter Schütteln der rotbraunen Flüssigkeit ohne Indikatorzusatz bis zur Gelbfärbung der sich oben absetzenden wässrigen Flüssigkeit, setzt 1–2 cm³ Jodzinkstärke- lösung hinzu und titriert bis zum Verschwinden der Blaufärbung. Der Unterschied in dem so ermittelten Jodgehalt der Lösungen mit und ohne Fettzusatz gibt die von der abgewogenen Ölmenge absorbierte Menge Jod an. Die nach beendetem Titrieren bei kurzem Stehen der Lösung infolge Ab- spaltung von Jod aus den Additions- verbindungen auftretende Bläuung ist nicht mehr zu berücksichtigen.

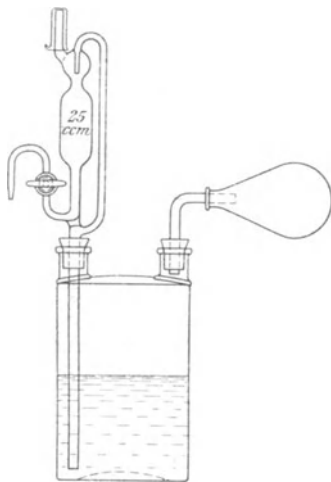


Fig. 129. Automatische Pipette.

Beispiel: 0,1945 g Leinöl werden mit 30 cm³ Jodlösung versetzt. 1 cm³ Natriumthiosulfatlösung entspricht nach der Titerstellung 0,011 572 g Jod.

Nach 24stdg. Einwirkung des Jods werden zur Bindung des Jods in 30 cm³ ölfreier Jodlösung 62,19 cm³ Natriumthiosulfatlösung, in 30 cm³ der ölhaltigen Jodlösung 33,39 cm³ Natriumthiosulfatlösung verbraucht; die Jodabsorption entspricht also 62,19 – 33,39 = 28,80 cm³ Thiosulfat.

Mithin haben 0,1945 g Leinöl 28,8 · 0,011 572 = 0,3333 g Jod aufgenommen. Demnach beträgt die Jod-

zahl $0,3333 \cdot 100/0,1945 = 171,3$.

Abkürzung der Versuche s. unter η und ϑ .

ζ) Für die zolltechnische Untersuchung von fetten Ölen wird noch die alte Methode nach v. Hübl benutzt. Die alkoholischen 5proz. Jod- und 6proz. Quecksilberchloridlösungen werden ohne Salzsäurezusatz getrennt aufbewahrt und erst unmittelbar vor dem Versuch (mindestens aber 48 h vorher) vermischt. Im übrigen ist die Versuchsausführung, wie unter ε) angegeben; anzuwenden sind 0,3–0,4 g Öl in 15 cm³ Chloroform und 30 cm³ Hüblscher Lösung. Die Hüblsche Jodlösung ist nur so lange zu benutzen, als 25 cm³ derselben noch mindestens 35 cm³ n/10-Thiosulfatlösung beanspruchen (der Gehalt der Jodlösung wird bei längerem Stehen geringer).

η) Bestimmung der Jodzahl nach Wijs. Der langen Versuchs-

dauer bei der Hübl-Wallerschen Jodzahlabbestimmung begegnet Wijs¹⁾ durch Verwendung einer Lösung von $n/5$ -Jodmonochlorid in Eisessig. 7,8 g Jodtrichlorid und 8,5 g Jod²⁾ werden in warmem Eisessig aufgelöst, die vereinigten Lösungen mit Eisessig zu 1 l aufgefüllt. Tetrachlorkohlenstoff (käufliches Chloroform soll oft Alkohol enthalten) dient zum Lösen der Fette. Der Tetrachlorkohlenstoff ist vor dem Versuch mit Kaliumbichromat und konz. Schwefelsäure auf etwa vorhandene oxydierbare Verbindungen zu prüfen; hierbei darf keine Grünfärbung eintreten. Die Versuchsausführung ist im übrigen die gleiche wie bei dem Hüblschen Verfahren. Bei nichttrocknenden Ölen und Fetten, deren Jodzahl unter 100 liegt, genügt $1/2$ h zur Beendigung der Reaktion. Bei halbtrocknenden Ölen ist $1/2$ –1 h erforderlich, bei trocknenden Ölen 1–2 h.

Das Wijssche Verfahren, das bei reinen Fettsäuren mit der Theorie gut übereinstimmende Zahlen ergibt, hat auch in die Technik Eingang gefunden.

Bei nichttrocknenden und halbtrocknenden Ölen betragen die nach Wijs erhaltenen Zahlen nur wenige Einheiten, bei Leinölen und ähnlichen trocknenden Ölen 6–10 Einheiten, bei Wollfett und den unverseifbaren Anteilen aus Wollfettolein bis zu 34 Einheiten mehr als die nach Hübl-Waller erhaltenen Zahlen.

§) Bestimmung der Jodzahl nach Winkler³⁾ zeichnet sich durch Einfachheit, Beständigkeit und Billigkeit der Lösung aus. Von Fetten mit der J.-Z. < 100 werden 0,20–0,50 g, von solchen mit J.-Z. 100 bis 150 nur 0,15–0,20 g, bei einer J.-Z. > 150 nur 0,10–0,13 g Öl in 10 cm³ Kohlenstofftetrachlorid gelöst und mit 25 cm³ einer wäßrigen $n/5$ -Kaliumbromat-Bromidlösung (enthaltend 5,568 g KBrO₃ und 40 g KBr in 1 l Wasser) versetzt. Nach Zusatz von 10 cm³ 10proz. Salzsäure wird der Kolben rasch mit einem gut passenden Glasstopfen verschlossen, vorsichtig durchgeschüttelt und im Dunkeln 2 h stehen gelassen (bei Fetten mit niedriger Jodzahl genügt $1/2$ –1 h, bei einigen Tranen war 4stdg. Einwirkung erforderlich). Dann wird der Stopfen vorsichtig geöffnet, rasch 10–15 cm³ einer 10proz. Jodkaliumlösung und 150 cm³ Wasser zugesetzt, durchgeschüttelt und das ausgeschiedene Jod mit $n/10$ -Thiosulfatlösung zurücktitriert. Man erhält so die gleichen Jodzahlen wie nach Hübl oder Waller.

Bei Croton-, Tiglin- und Zimtsäure erhält man sowohl nach der Methode v. Hübl als auch nach Waller und Wijs ent-

¹⁾ Ber. **31**, 750 (1898); Z. anal. Chem. 1898, 277; Chem. Umsch. **5**, 137 (1898) und **6**, 5 (1899).

²⁾ Henriques, Chem. Umsch. **5**, 120 (1898); Dubovitz, Chem.-Ztg. **38**, 1111 (1914).

³⁾ Weiser und Donáth, Z. Nahr.- u. Genußm. **28**, 65 (1914); Dubovitz, Chem.-Ztg. **39**, 744 (1915); W. Arnold, Z. Nahr. u. Genußm. **31**, 382 (1916).

sprechend den Untersuchungen von Poncio und Gastaldi (S. 563) vollkommen unrichtige Werte, während das Winklersche Verfahren auch hier mit der Theorie übereinstimmende Jodzahlen ergibt.

8. Die Azetylzahl. Die Zahl gibt an, wieviel mg KOH zur Bindung der bei Verseifung von 1 g azetylierten Fettsäuren bzw. azetyliertem Fett oder Wachs abgespaltenen Essigsäure erforderlich sind; sie dient zur quantitativen Bestimmung des Hydroxylgehaltes einer Substanz und liefert demnach ein Maß für den Gehalt eines Fettes, Fettgemisches oder Bestandteils eines Fettes an Oxyfettsäuren oder Fettalkoholen, Mono- und Diglyzeriden. Jede alkoholische Hydroxylgruppe nimmt beim Kochen mit Essigsäureanhydrid eine Azetylgruppe auf und spaltet bei nachfolgender Verseifung die Essigsäure quantitativ wieder ab. Bei Schmierölprüfungen ist die Azetylzahl zur Ermittlung des Oxydationsgrades von eingedickten oder geblasenen Ölen oder des Gehalts an Rizinusöl oder Traubenkernöl zu bestimmen (s. a. S. 569, Petrolätherunlösliche Oxysäuren). Auch bei Prüfung der stufenweise auftretenden Verseifung ist die Azetylzahl zur Feststellung von Mono- und Diglyzeriden von Bedeutung. Rizinusöl hat Azetylzahl 153—156, Traubenkernöl 144, die anderen fetten Öle weniger als 10, nur bei alten, ranzigen und geblasenen Ölen (s. S. 500) steigt sie.

Bestimmung: a) Azetylierung nach Benedikt-Ulzer¹⁾:

10 bis 20 g der nach S. 561 gewonnenen nicht flüchtigen, wasserlöslichen Fettsäuren werden mit dem gleichen Vol. Essigsäureanhydrid 2 h am Rückflußkühler gekocht. Die Mischung wird mit 500—600 cm³ Wasser in einen 11-Kolben übergespült und mindestens dreimal je 1/2 h zur Entfernung der Essigsäure über freier Flamme gekocht, wobei man durch ein Kapillarrohr einen langsamen Kohlensäurestrom einleitet, um Stoßen zu vermeiden. Nach jedem Kochen trennt man das Wasser im Scheidetrichter ab. Prüfung mit Lackmus zeigt das Ende der Auswaschung. Die azetylierten Säuren werden in trockenem Äther aufgenommen, filtriert und vom Lösungsmittel durch Destillation befreit.

β) Zur Herstellung der azetylierten Säuren erhitzt Holland²⁾ 5 g Fettsäuren mit 10 cm³ Essigsäureanhydrid 1—1 1/2 h lang im kochenden Wasserbad und setzt dann soviel Zeresin (von der Verseifungszahl 0) hinzu, daß sich beim Abkühlen ein fester Kuchen bildet, von dem das Wasser glatt abgossen werden kann. Dann wird mit 150 cm³ heißem Wasser der Kuchen

¹⁾ Monatshefte 8, 40 (1887).

²⁾ J. Ind. Eng. Chem. 6, 482 (1914); Seifensiederztg. 42, 49 (1915).

so oft geschüttelt und nach dem Abkühlen die Flüssigkeit dekantiert, bis alle überschüssige Essigsäure entfernt ist.

γ) Verseifung der azetylierten Säuren und Bestimmung der Azetylzahl nach Lewkowitsch. 4–5 g der nach α) azetylierten Säuren werden mit 50 cm³ alkoholischer ¹⁾ $n/2$ -Kalilauge durch Kochen am Rückflußkühler verseift; die von Alkohol befreite Seife wird in ausgekochtem kohlenstofffreien Wasser gelöst und mit einer mindestens der angewendeten Laugenmenge ²⁾ entsprechenden, zur Beschleunigung der Abscheidung einen kleinen, genau zu messenden Überschuß enthaltenden Menge $n/2$ -Schwefelsäure versetzt. Man filtriert die Fettsäuren ab (siehe Hehnerzahl S. 561) und wäscht so lange mit heißem Wasser, bis dieses nicht mehr gegen Methylorange sauer reagiert. Im gesamten Filtrat wird die freigewordene Essigsäure mit $n/10$ -Natronlauge titriert. Die verbrauchten cm³ Lauge (unter Berücksichtigung des Schwefelsäureüberschusses), mit 56,11 multipliziert und durch die angewendete Substanzmenge dividiert, ergeben die Azetylzahl, d. h. die Anzahl mg KOH, welche zur Absättigung der Azetylgruppe in 1 g der azetylierten Fettsäuren erforderlich sind.

9. Bestimmung der Oxysäuren. α) Gewichtsanalytisch läßt sich nach Fahrion ³⁾ der Gehalt eines Öles an Oxysäuren annähernd quantitativ durch Ermittlung der petrolätherunlöslichen Säuren bestimmen. Nicht alle Oxysäuren sind aber in Petroläther unlöslich. Das Verfahren wird namentlich zur Vergleichung des Oxydationsgrades von Leinölfirnissen, geblasenen Ölen sowie zur Bestimmung der sogenannten Dégrasbildner (s. S. 677) benutzt:

3–5 g Fett werden mit 25 cm³ alkohol. $n/1$ -Lauge verseift; nach Verjagen des Alkohols löst man in 50–70 cm³ heißem Wasser und säuert im Scheidetrichter mit verd. Salzsäure an. Nach Erkalten schüttelt man mit 100 cm³ Petroläther stark durch, wobei sich die Oxysäuren an die Wände des Scheidetrichters anlegen und nach einigem Stehen leicht von der petrolätherischen und wäßrigen Schicht getrennt werden können. Man wäscht sie mit Petroläther gut aus, löst sie dann in warmem Alkohol, trocknet nach dem Verdampfen des letzteren bei 100–105^o und wägt. Zur Entfernung eingeschlossener noxydierter Säuren (bei größerer Menge von Oxysäuren) werden diese nochmals in Kalilauge gelöst und durch Behandeln mit Petroläther und Salzsäure in gleicher Weise abgeschieden.

Die an sich in Petroläther schwer löslichen Rizinusölfettsäuren sind nach diesem Verfahren nicht zu bestimmen, da sie ihre Schwerlöslichkeit bei Gegenwart fremder Fettsäuren verlieren.

β) Zur quantitativen Bestimmung der Oxyfettsäuren schlägt Zerewitinoff ⁴⁾ an Stelle der Azetylzahl die Ermittlung der

¹⁾ Am besten nimmt man methylalkoholische Kalilauge.

²⁾ Durch einen blinden Versuch zu ermitteln.

³⁾ Z. angew. Chem. **11**, 782 (1898).

⁴⁾ Z. analyt. Chem. **52**, 729 (1913).

Hydroxylzahl mit Magnesium-organischen Verbindungen vor. Man läßt auf eine Pyridinlösung der Fettsäuren eine Lösung von Magnesiumjodmethyl in Amyläther einwirken, wobei quantitativ Methan abgespalten wird, das gemessen wird. Die Hydroxyle der Carboxylgruppe, die hierbei mitbestimmt werden, müssen durch Titration für sich ermittelt werden. In die analytische Praxis ist dieses Verfahren noch nicht eingeführt.

10. Hexabromidzahl. Unter Hexabromidzahl versteht man die nach dem unten beschriebenen Verfahren aus 100 g Fettsäuren gefällte Menge Hexabromid; sie ist ein Maß für den Gehalt der Öle an Linolensäure, welche 6 Atome Jod aufnimmt (Ölsäure, Linolensäure und Isolinolensäure werden nicht gefällt). Hehner und Mitchell¹⁾ haben das Hazurasche Bromierungs-Verfahren (s. S. 527) zur quantitativen Untersuchung der Öle benutzt, in dem sie Brom auf eine Äther-Eisessiglösung des Öles einwirken ließen; infolge der eintretenden Temperaturerhöhung und des teilweise stattfindenden Verdunstens des Äthers änderte sich aber die Menge der ausfallenden Hexabromide, weshalb Eibner und Muggenthaler²⁾ das Verfahren, wie folgt, verbesserten:

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 trockene 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 Zimmerwärme 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 und läßt die vereinigten Fettsäurelösungen mit 70 g entwässertem Glaubersalz 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, der einen Tropftrichter zum Nachfüllen des Äthers trägt. Mit dem abdestillierten Äther zieht man im Scheidetrichter das Glaubersalz, das ziemlich viel ätherische Fettsäurelösung aufnimmt, 5–6 mal (mit je 100–120 cm³) aus. Zum Schluß werden Faltenfilter und Tropftrichter mit Äther quantitativ abgespritzt. Geht kein Äther mehr über, so entfernt man Tropftrichter und Kühler und setzt einen mit Gaszu- und -ableitungsröhre versehenen Stopfen ein; ersteres soll einige cm über dem Fettsäuregemisch enden, letzteres ist zu einer Kapillare ausgezogen. Unter starkem

¹⁾ *Analyst* 23, 313 (1898).

²⁾ *Farbenztg.* 18, 131, 175, 235, 356, 411, 466, 523, 582, 641 (1911/12).

Sieden des Wasserbades leitet man 2 h lang einen langsamen Wasserstoffstrom (4–5 Gasblasen in 1 s) ein, der durch alkalische Bleisalzlösung und konzentrierte Schwefelsäure gereinigt wird. Der Kolben wird noch warm in einen Vakuumexsikkator gesetzt, stark evakuiert und mindestens 4 h der Ruhe überlassen. Nach sehr raschem Wägen wird stark evakuiert, nach 2 h das Wägen, Evakuieren und abermaliges Wägen wiederholt.

β) Herstellung der 10proz. ätherischen Fettsäurelösung. Die Fettsäuren (9–10 g) löst man mit 40 cm³ über Chlorkalzium getrocknetem und filtriertem Äther und füllt mit Äther in einem genau geeichten Meßzylinder von 100 cm³ Inhalt mit eingeschlifftem Stopfen bis zur Marke auf.

γ) Bromierungsverfahren. 20 cm³ der durchgeschüttelten Fettsäurelösung (enthaltend 1,9–2,0 g) werden mittels Pipette entnommen und in einem Erlenmeyerkolben von 100 cm³ Inhalt mit Korkstopfen, der eine seitliche Einkerbung trägt, etwa 10 min in einem Kältegemisch von etwa -10° abgekühlt. Aus einer kleinen Bürette mit eingeschlifftem Hahn und feiner Spitze läßt man 1 cm³ Brom unter ständiger Kühlung hinzu, indem man jeden Tropfen an der Wand des Kölbchens herabfließen läßt. Die ersten 0,5 cm³ gibt man in einzelnen Tropfen (20 min), die letzten 0,5 cm³ in Doppeltropfen (10 min) hinzu; die gesamte Bromierung muß wenigstens 30 min dauern. Dann schüttelt man noch 2 min lang um, verstopft wieder und beläßt noch 2 h bei einer -5° nicht übersteigenden Temperatur in der Kältemischung. Die Hexabromide filtrierte man durch ein Asbestsiebröhrchen nach K. Daniel, das man mit einer möglichst dünnen, einheitlichen Asbestschicht und Porzellansiebplatte versieht. Man saugt zunächst durch das Röhrchen langsam 1 l Wasser hindurch, trocknet 1 h bei 110° , läßt im Exsikkator erkalten und wägt. Das tarierte Siebröhrchen setzt man auf eine Saugflasche, saugt aber nicht während des Filtrierens; zum Auswaschen benutzt man auf -10° gekühlten Äther. Die im Kölbchen über dem Niederschlag stehende Mutterlauge gießt man, ohne den Niederschlag aufzuwirbeln, durch das Filterröhrchen ab, schüttelt den Niederschlag mit 5 cm³ des gekühlten Äthers durch, läßt unter Kühlung absitzen. Wenn die zuerst abgegosene Bromlösung gerade durchgetropft ist, gießt man die Waschflüssigkeit hinzu, ohne Niederschlag mitzureißen. Das Filter darf nie trocken werden, da sonst die Filtration wesentlich länger dauert. Mit weiteren 5 cm³ Äther bringt man den Niederschlag aufs Filter, nachdem der erste Waschäther gerade durchgetropft ist; dann wird noch dreimal mit je 5 cm³ gekühltem Äther quantitativ nachgewaschen, wobei der Niederschlag von Zeit zu Zeit mit dem Glasstab im Siebröhrchen aufgewirbelt wird. Bei halbaufgelegtem Deckel saugt man 1 min stark ab und trocknet dann das Röhrchen 2 h bei $80-85^{\circ}$. Das Hexabromid ist rein weiß, wenn man während des Filtrierens den Niederschlag nie trocken werden läßt. Die Hexabromidmenge wird auf 100 g Fettsäuren umgerechnet (Fehlergrenze höchstens 1 %). Schm. der Hexabromide 177° .

Je länger und höher ein Leinöl bei der Firnisbereitung gekocht wurde, desto niedriger ist die Hexabromidzahl (46,7 bis herab zu 39,7). Standöle, d. h. polymerisierte Leinöle (s. S. 653), haben Hexabromidzahlen von 2–0, obwohl die Jodzahl 100–126

Tabelle 94.
Hexabromidzahlen verschiedener Leinöle.

Herkunft der Leinöle	Hexabromidzahlen				% Linolen- säure in den Fettsäuren
	handelsüblicher Grenzwerte	Öle Mittel	im Labora- torium selbst gepreßter Öle	von Ölen mit dunklen Fettsäuren	
Holländisch . .	51,2—52,3	51,7	—	47,7	19,0
La Plata . . .	50,4—52,7	51,7	52,2—54,3	48,5—50,6	19,0
Indisch	50,1—50,9	50,5	50,7—54,6	50,7	18,5
Baltisch	58,0	58,0	58,5—59,1	52,4	21,3

beträgt, woraus hervorgeht, daß beim Einkochen hauptsächlich die Linolensäure verändert wird.

Von anderen fetten Ölen, die als Zusatz bzw. Verfälschung von Leinöl in Frage kommen, haben Mohnöl und Holzöl die Hexabromidzahlen 0; Rüböl 4,6—7,6, Mittel 6,3; Sojabohnenöl 7,2; Perillaöl 64,1 (= 23,5 % Linolensäure).

Die Hexabromidzahl ist also, soweit frische Öle in Betracht kommen, eine wichtige Konstante.

11. Sauerstoffaufnahme. Die Feuergefährlichkeit (Selbstentzündlichkeit) der fetten Öle wird durch das Sauerstoffaufnahmevermögen wesentlich beeinflusst (vgl. S. 277); durch dieses unterscheiden sich auch trocknende, halbtrocknende und nicht-trocknende 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 um so besser, je höher die Jodzahl oder der Gehalt an stark ungesättigten Glyceriden ist.

Eintrocknungsvermögen: 1 Tropfen Öl wird auf einer Glasplatte von 5×10 cm Größe möglichst gleichmäßig verstrichen und bei Zimmerwärme 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. (Leinölfirnisse s. S. 654.)

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. 502).

Die Sauerstoffaufnahme quantitativ genau zu bestimmen, ist schwierig, da gleichzeitig Abspaltung von Kohlensäure und Wasser sowie niedrigmolekularer Fettsäuren und aldehydartiger Körper stattfindet.

α) Verfahren von Livache¹⁾: Das Öl wird möglichst fein verteilt und der Prozeß noch katalytisch beschleunigt, indem man das Öl auf Bleipulver verteilt. Man breitet 1 g molekulares Blei (dargestellt durch Fällung von Bleizuckerlösung mit Zink und schnellem 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 herauf, daß jeder Tropfen auf eine andere Stelle fällt und die Tropfen nicht ineinander fließen. Man läßt bei Zimmerwärme 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 %, Kottonöl 5,9 %, dagegen 0 % bei Olivenöl, Rüböl, Erdnußöl, 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.

g) Kurze Übersicht über den Gang der Prüfung bei mineralölfreien fetten Ölen.

Bei allen fetten Ölen werden nach qualitativer Feststellung der Verseifbarkeit (s. S. 109) bzw. Abtrennung der unverseifbaren Stoffe nach Spitz und Hönig (s. S. 286) zunächst Jodzahl und Verseifungszahl festgestellt. Die gefundenen Jod- und Verseifungszahlen gestatten gemäß der Gruppierung in Tabellen 95–101 die ungefähre Einreihung des Öles in die ihm zukommende Gruppe.

Eine Jodzahl von über 85 und eine unter 188 liegende Verseifungszahl weisen z. B. bei einem vermeintlich reinen Olivenöl auf Zusatz von Rüböl hin. Die niedrige Verseifungszahl ist für Cruciferenöle, auch für Rizinusöl und sog. flüssige Wachse (s. S. 686) charakteristisch. Zwischen letzteren, Rizinusöl und Rüböl entscheiden Geruch, die Eigenschaften der unverseifbaren Stoffe aus dem Petrolätherauszug der Seifenlösung usw.; flüssige Wachse enthalten erhebliche Mengen vaserinartiger höherer Alkohole, haben eigentümlichen tranartigen Geruch; Löslichkeit in 90proz. Alkohol, Unlöslichkeit in Petroläther und Dickflüssigkeit charakterisieren Rizinusöl, die Eruksäureprobe Rüböl (S. 544) usw. Bei normaler V.-Z. und einer über 80 liegenden J.-Z. eines vermeintlich reinen Olivenöls wird man mittels der Bau-

(Forts. S. 590.)

¹⁾ Compt. rend. **102**, 1167 (1886).

²⁾ Ubbelohde, Handbuch **1**, S. 274.

X. Übersichten über die Eigen- Tabelle Pflanzliche nichttrocknende

NB. Die seltenen Werte sind eingeklammert.

Art des Öles	E ₂₀ ^o	n ₂₀ ^o	Spez. Gew. 15 ^o × 10 ⁴	ep ° C	V.-Z.	J.-Z.		R.-M.-Z. ¹⁾
						des Öles	der Fettsäuren	
Olivenöl oder Baumöl aus dem Fleisch der Oliven (Bari-, Provence-, Gallipoli-öl usw.) <i>Huile d'olive Olive Oil</i>	11/13	1,467/1,471 61,7/68 Skt.	9140/9190, bei geringeren Sorten 9200/9290	einzelne bei —5 fließend, bei —9 er- starrt, andere 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 noyau d'olive Olive Kernel Oil</i> ²⁾	—	25 ^o 1,4682/1,4688	9180/9200	—	182/188,5	87/88	—	—
Bärlappöl ⁴⁾ (Lykopodiumöl)	—	1,467	9360	—	195	81	91,8	7,3
Erdnußöl <i>Huile d'Arachide Arachis Oil</i> ⁵⁾	10/12	1,468/1,472 63,2/69,5 Skt.	9163/9200	meistens bei 0 er- starrt	189/194	86/98 (103)	96/103	0,4/1,6
Rizinusöl <i>Huile de ricine Castor Oil</i>	139/140	1,477/1,478 77,5/79,4 Skt.	9613/9736	—10/—18	176/183 (186,6)	82/88	86/93	0,2/0,3 1,1/2,8
Traubenkernöl <i>Huile de raisins Grape seed Oil</i>	—	—	9202/9561	—11/—17	178/179 189,5/194,4 ⁶⁾	94/96 130/140 ⁶⁾ 143 ⁶⁾	99	0,46
Teesaatöl ¹¹⁾ (Tsubakiöl)	—	1,468/1,471	9160/9170	—12/—15	190/194	80/91	—	0,66
Kurkasöl ¹²⁾ <i>Huile de Pignon d'Inde Curcas Oil</i>	—	25 ^o 1,4681/1,4870	9192/9210	—8	193,2/200,4	89,3/110	105	0,55

¹⁾ Elsdon und Hawley, Pharm. J. **37**, 145 (1913); Chem.-Ztg. Rep. **38**, 109 (1914).

²⁾ The Analyst 1896, 328. Die Verf. scheiden die Stearinsäure nach S. 525 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 1. Pharm. **246**, 699 (1908).

⁵⁾ Ähnlich verhält sich Paranußöl (Berthoethia excelsa), spez. Gew. 0,918, ep 0°, V.-Z. 193,4, J.-Z. auch der Fettsäuren 106,0, Schm. der Fettsäuren 28—30°.

⁶⁾ Nach Hehner und Mitchell 7% Stearinsäure, nach Hazura (Monatshefte **10**, 242) ist ungesättigte Säure auch Hypogaeasäure C₁₆H₃₂O₂. Nach Meyer und Beer (Monatsh. **34**, 1195 [1913]) enthält Erdnußöl: Lignocerinäure, Arachinsäure, Ölsäure, Linolsäure und Palmitinsäure: Gegenwart von Hypogaeasäure und Stearinsäure nicht ermittelt.

⁷⁾ Compt. rend. **73**, 1330. Ferner Tortelli und Ruggeri, Chem.-Z'g. **22**, 600 (1898); Archbutt J. Soc. Chem. Ind. 1898, 1124.

schaften von fetten Ölen.

95.

Öle und feste Fette.

Azetylzahl	Hehnerzahl	Schm. d. Fettsäuren °C	ep der Fettsäuren °C	Verhalten der nach S. 542 hergestellten Seifenlösung bei + 18 bis 20°	Hauptbestandteile des Öles	Reaktionen und sonstige Eigentümlichkeiten
4,7	94/96	22/28,5 19/23 (Kalifornische Öle)	17/24,6	meistens klar; Öle mit wenig Arachinsäure zeigen bei 18° flockige Niederschläge nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ std. Stehen	Olein, wenig Linolein und viel Palmitinsäure enthaltende gemischte Glyceride. Nach Hehner und Mitchell Stearinsäure nicht zugegen ²⁾	Arachinsäure in kleinen Mengen zugegen, bis 1,4% unverseifbare Bestandteile. Elaidinprobe: gelblich-weiß und hart
22,5	—	—	—	—	Olein, 10% Palmitin- und Stearinsäure, jedoch keine Arachinsäure	Ist in Alkohol und Eisessig, wahrscheinlich wegen seines hohen Gehaltes an Fettsäuren, leichter löslich als Olivenöl
44	87,6	39/40	—	—	81% Lycopodiumölsäure, 3,2% Dioxystearinsäure, 1% Stearinsäure, 1% Palmitinsäure, 2% Myristinsäure	—
3,4	94/96	27,7/33	22/29,5	gelatinös erstarrt	Olein, Palmitin, Stearin ⁶⁾ , Arachin entsprechend 5% Arachinsäure, Schm. 75°	Nachweis des Öles nach Renard ⁷⁾ durch Isolierung der „rohen Arachinsäure“ (Gemisch von Arachinsäure und Lignocerinsäure)
150/154	—	13	3	Bei 0° klar, je 10% Rüböl, Erdnußöl, Kottonöl geben flockige Niederschläge	Glyceride der Rizinolsäure (Oxysäure) und deren Isomeren, wenig Stearin, 0,5% Dioxystearin, mehrere % Ölsäure und auch stärker ungesättigte Säuren ⁸⁾	Mit 95proz. Alkohol in beliebigen Verhältnissen mischbar, in Petroläther und Benzin unlöslich, 0,3—0,37% Unverseifbares
144,5 (?) 44 ⁹⁾ (Fettsäuren)	92/97	23/25	18/20	—	13% feste Säuren, 80% flüssige Säuren, Palmitin-, Stearin-, Öl-, Linol-, Erukasäure	Farbe des Öles goldgelb bis grünlich
—	95	38,5 22	—	—	7% feste Säuren, 93% flüssige Säuren (Ölsäure)	saponinhaltig, gut geeignet für Seifen, nicht zum Genuß
17,6/34,7	95,5	24/26	28,6	—	10% feste Fettsäuren (Schm. 57,5°) etwa gleiche Teile von Öl- und Linolsäure. Bis 0,6% Unverseifbares	Unangenehmer Geruch. Trocknet in etwa 24 h, gehört deshalb zu halbtrocknenden Ölen

⁸⁾ Fahrion, Chem. Umsch. 23, 60, 71 (1916).⁹⁾ Marre, Rev. chim. pure et appl. 1911, 186; Z. angew. Chem. 24, 2033 (1911). — Nach Z. angew. Chem. 26, 346 (1913) ist Azetylzahl 143—145 nicht auf Oxysäuren zurückzuführen.¹⁰⁾ Nach F. Ulzer und K. Zumpfe ist Traubenkernöl in Petroläther leicht löslich, die ätherunlöslichen Beisalz der Fettsäuren geben 7—8% Säuren vom Schm. 56, Jodzahl 0,4, und sind ein Gemisch von Palmitin- und Stearinsäure, die Säuren aus dem ätherlöslichen Beisalz erweisen sich bei der Oxydation mit KMnO₄ in der Hauptsache als bestehend aus Linolsäure, daneben Ölsäure und Rizinolsäure. In kaltem Äther unlösliche, in heißem Äther lösliche Beisalze sind in äußerst geringer Menge vorhanden. Die daraus abgeschiedenen Säuren geben bei der Oxydation eine Säure vom Schm. 115° (Dioxybehensäure und Erukasäure, Schm. 127°). Da die Säure außerdem J.-Z. = 0,4 hat, erscheint die Annahme von Fitz, daß Erukasäure vorhanden, nicht richtig.¹¹⁾ Tsujimoto, J. Coll. Eng. Imp. Univ. Tokyo 4, 75 (1908); s. Lewkowitsch, Technologie, 4. Aufl., 2, 264.¹²⁾ Klein, Z. angew. Chem. 11, 1012 (1898).

NB. Die seltenen Werte sind eingeklammert.

Art des Öles	n	Spez. Gew. 15° × 10 ⁴	ep ° C	V.-Z.	J.-Z.		R.-M. Z.
					des Öles	der Fettsäuren	
Mandelöl <i>Huile d'amandes</i> <i>Almond Oil</i> ¹⁾	15,5° 1,4728	9160/9200	—10/—21,5	190/196 (183) meistens nahe bei 191	93/102	93/96	0,2/0,5
Kokosnußöl <i>Beurre de coco</i> <i>Cocoa Nut Oil</i>	60° 1,441 40° 33,5/36,3 Skt.	9250/9383	14/23,1, schmilzt bei 20,3/28	246/258 (268)	8,6/9,4, Öl aus der Rinde 40	8,3/10, flüssige Fettsäuren 54	5,6/7,4 (8,4)
Palmöl *) (aus dem Fleisch der Früchte) <i>Huile de palme</i> <i>Palm Oil</i>	60° 1,451 40° 47 Skt.	9120/9480	Schm. je nach Alter und Ursprung 27/42,5	196/210	43,8/58	53,3, flüssige Fettsäuren 95/99	0,5/1,9
Palmkernöl <i>Huile de palmiste</i> <i>Palm Nut Oil</i>	60° 1,4431 40° 36/36,5 Skt.	9410/9520	Schm. 23/28	241/250	10/18	12,0/13,6	5/7
Chin. Talg a. d. Samen v. <i>Stillingia sebifera</i> <i>Suif végétale de la</i> <i>Chine, Vegetable Tallow</i>	Skt. bei 50° 38	9150/9220	Handelsproben 24/29. Mit Lösungsmitteln extrahierte Proben 34	199/210	28/38	30/39	0,7
Kakaobutter <i>Beurre de Cacao</i>	60° 1,4220	9500/9950	23/26, Schm. 30/33	192/194 (200)	34/37, Bahafett 38/41,7	32,6/39,1	0,3/1,6
Dikaifett a. d. Samen v. <i>Irvingia gabonensis</i> . <i>Dika Oil</i>	—	8200 (Schädler)	34,8, Schm. 29/31	244,5	30,9/31,3	—	0,42
Muskatbutter <i>Mace-Butter</i>	40° 1,4704	9450/9960	39/42, Schm. 38,5/51	153,5/161 (191,4)	40,1/59	—	1,0/4,2
Lorbeerfett <i>Laurel Oil</i>	—	9322	24/25, Schm. 32/36	197/198	68/80	81,6/82,0	1,6
Mowrahfett *)	40° 50,7/54,2	—	16,6/22,4, Schm. 24,5/28,4	190/194	60,4/63,8	52,5	1,43/1,65
Sheafett *)	40° 57,5/61	—	21/25,2, Schm. 43,4/45,2	176/188	54,4/59,9	—	1,25/1,4
Kanyabutter *) (Sierra- Leone-Butter) von <i>Pentadesma</i> <i>Kerstingii</i> , <i>Pentadesma butyracea</i>	25° 1,4617 40° 45/46	9165 bei 30°	29/38,5	190/197	42/46	43/47	0,22
Chaulmugrafett ¹⁰⁾ (Öl v. <i>Taragotogenos Kurzii</i> King (s. a. S. 509)	—	9030	17,8, Schm. 24,5	206	92	96	3,6
Japanwachs ¹¹⁾	—	9700/9800	48,5/53	217/237,5 206,6/222	4,2/12,8	42,1	1,2

1) Dem Mandelöl ähnliches Verhalten betr. Konstanten weisen Aprikosen- und Pfirsichkernöl auf.

2) Biebersches 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 Phlorogluzinäther und Salpetersäure 1,42 ein; vgl. Chwolle, Pharm. Ztg. 1903, 109.

3) Elsdon, Analyst 38, 442; Chem. Umsch. 20, 60 (1913).

4) Hebert, Z. angew. Chem. 25, 1653 (1912).

5) Z. analyt. Chem. 3, 233.

Azetylzahl	Hehnerzahl	Schm. der Fettsäuren °C	ep der Fettsäuren °C	Hauptbestandteile des Öles	Reaktionen und sonstige Eigentümlichkeiten
5,8	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 0% Stearin	Mit Salpetersäure, spez. Gew. 1,4, nur schwache Gelbfärbung, während Aprikosen- und Pfirsichkernöl Orange färbung geben ²⁾
0,9/12 ³⁾	82,4/90,5	24/27	15,7/20,4 Titerfest 21,2/25,2	2% Kapronsäure, 9% Kaprylsäure, 10% Kaprinsäure, 45% Laurinsäure 20% Myristinsäure, 7% Palmitinsäure, 5% Stearinsäure, 2% Ölsäure ⁴⁾	Ziemlich leicht in Alkohol löslich: 1 Vol. Öl löst sich in 2 Vol. Alkohol von 90%
1,8	94,2/97,0	44/50	35,8/45,6	Palmitin, Olein, sehr wenig Linolsäure, 1% Stearin- und höhermolekulare Säuren	Farbe zwischen orange gelb und schmutzig-dunkelrot. Großer Gehalt an freien Fettsäuren, bis nahe an 100%
1,9/4,8	87,6/91,1	25/28,5	20/25,5	26,6% Olein, 33% Stearin, Palmitin und Myristin, 40,4% Laurin, Caprin, Caprylin und Caproin	Farbe weiß, angenehmer Geruch und Geschmack (nußartig)
	93,5	Handelsproben 47/57 Mit Lösungsmitteln extrahierte Proben 33/40	42/52 34/35	Palmitin und Olein 40,3% Stearin nach Hehner und Mitchell	Schm. des Fettes: Handelsproben 44/46, mit Lösungsmitteln extrahiert 37/38
	94,6	48/52	45/47	Palmitin-Stearinsäure, Ölsäure, Arachinsäure, gemischte Glyceride	Björklunds Ätherprobe *) S = 1,1/1,95 (10 Jahre alte Probe S = 4,6)
	—	—	—	Nach Oudemans Laurin und Myristin	Verhält sich in der Björklundschen Ätherprobe dem Kakao fett gleich
	—	42,5	40,0	12% ätherisches Öl, 73% Myristin, 3% Olein, 0,5% Linolein, 8,5% Unverseifbares, 2,0% harzige Substanzen, Spuren von Ameisensäure, Essigsäure, Cerotinsäure *)	Weißliche Farbe
	—	—	14,3/15,1	Trilaurin, Olein	Farbe grün, Geruch und Geschmack charakteristisch.
	—	44,5	42,0	—	[α] _D = + 1,12°
	95,5/95,5	51,6/54,4	48/50,5	—	[α] = + 3,0—3,2°
	96	57/57,5	51,5/54,5	Stearinsäure; flüssige Säuren n ₄₀ = 38,0. J.-Z. 87,3	Weißes bis goldgelbes Fett, etwas fester als Butter
	95	47,5	36,9	Chaulmugrasäure C ₁₈ H ₃₂ O ₂ Schm. 68,5° (s. S. 488), daneben Hydnocarpussäure C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (Schm. 60°)	[α] _D = + 41—64,5 In 3—4 Vol. 70proz. Alkohol löslich. 3 g Fett bewirken schon Vergiftungserscheinungen. Häufig wird auch Chaulmugraöl (Marattiöl) als Gynocardiöl bezeichnet
27/31,2	90,6	56/62	53,0/56,5	Glyceride der Palmitinsäure, Japansäure (C ₂₂ H ₄₂ O ₂) und einer flüchtigen Fettsäure, freie Palmitinsäure, 11—14% Glycerin	—

¹⁾ Power und Salway, J. Chem. Soc. 1907, 2037; 1908, 1653.

²⁾ Z. Nahr.- u. Genußm. 23, 584 (1912); 27, 723 (1914).

³⁾ ebenda 28, 73 (1914).

⁴⁾ Grimme, Chem. Umsch. 17, 263 (1910); Wagner, Muesmann und Lampart, Z. Nahr.- u. Genußm. 28, 247 (1914).

⁵⁾ 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).

⁶⁾ Fels, Seifenfabrikant 36, 141 (1916).

NB. Die seltenen Werte sind eingeklammert.

Art des Öles	E ₂₀	n _{20°}	Spez. Gew. 15° × 10 ⁴	ep ° C	V.-Z.	J.-Z.		R.-M.-Z.
						des Öles	der Fettsäuren	
Baumwollsaatöl (Kottonöl) <i>Huile de Coton</i> <i>Cotton Seed Oil</i>	9/10	1,474/1,476 72,7/76 Skt.	9220/9300	meistens bei 0	191/198 meistens nahe bei 195	102/111 (117)	111/116 flüssige Fettsäuren 147/148	0,2/1
Kapoköl *) <i>Huile de Kapok</i> <i>Kapok Oil</i>	—	25° Skt. 63/66	9230/9300	29,6?	189/197 (205)	118/119 74/108	98,7/112,3 (122,5?)	3,3
Sesamöl <i>Huile de sésame</i> <i>Sesame Oil</i>	10/10,5	1,475/1,476 74,3/76 Skt.	9220/9237 (9210)	—3/—5	188/195	103/112 (117)	109/112	0,1/0,4 1,2
Maisöl <i>Huile de maïs</i> <i>Matze Oil</i>	—	15,5° 1,4768	9215/9239 (9262)	—10/—20	188/193	113/125	125 flüssige Fettsäuren 141/144 ^{b)}	0,33/2,5 ^{a)}
Leindotteröl, dtsh. Sesamöl <i>Huile de Camelina</i> <i>Camelina Oil</i>	—	1,476	9228/9270 (9329)	—18	188	133/135	137	—
Sojabohnenöl *)	8/9	15° 1,4765/1,4773	9246/9270	—8/—16	191 192,2/194	130/135 (121/124?)	181?	0,1/0,69
Kürbiskernöl <i>Huile de pépins</i> <i>de citronelle</i> <i>Pumkin Seed Oil</i>	—	25° Skt. 70/72,5 (Podá)	9197/9250	—15	188/195	121/130	—	1,2/1,8
Bucheckernöl <i>Huile de jaines</i> <i>Beech Nut Oil</i>	—	Im Oleo- refrakt. Skt. 16,5/18	9205/9225	—17	191/196	104/120	114	—
Rüböl <i>Huile de colza</i> <i>Rape Oil</i> <i>(Colza Oil)</i>	11/15 meist nahe bei 13	1,472/1,476 69,5/76 Skt.	9132/9175	meistens b.0 talgartig, 5—10std. Kühldauer u. Bewegung	171/179 (180) meist nahe bei 175	97/105 (108)	99/106 flüssige Fettsäuren 121/126 ^{b)}	0,1/0,5
Schwarzsenssaatöl <i>Huile de moutarde</i> <i>noire</i> <i>Black mustard Oil</i>	—	15,5° 1,4672	9160/9200	—5	174/175	96/107	110	—
Weißenssaatöl <i>Huile de moutarde</i> <i>blanche</i> <i>White mustard Oil</i>	—	15,5° 1,4750	9125/9160	—8/—16 (Schädler)	170/171	92/98	95/96	—
Brunnenkressenöl (Öl v. <i>Nasturtium</i> <i>officinale</i>) *)	—	1,470	9205	—5/—6	170,9	98,6	102,5	—
Lupinenöl *)	—	1,472/1,478	9200	—5/—10	185/193	61/83	—	—
Reisöl *) (Öl von <i>Oryza sativa</i>)	—	1,474	9230	2	193,5	106/108	109,5	—
Erbsenöl *) (Öl v. <i>Pisum sativum</i>)	—	1,4766 (35°)	9190	—15	184,5	106	108,4	—

a) Im Baumwollstearin (vom Öl abgepreßt) sind nach Hehner u. Mitchell 3,3% Stearinsäure vorhanden.
 b) Henriques, Chem.-Ztg. 1894. — Philippe, *Moniteur scient.* 1902, 728. — Sprinckmeyer und Diedrichs, *Z. Nahr.- u. Genußm.* 26, 86 (1913). — Matthes und Holtz, *Arch. Pharm.* 251, H. 5; *Chem. Umsch.* 20, 248 (1913). — Besson, *Mittel. Lebensmittelunters. u. Hygiene* 5, 303 (1914); *Chem. Zentralbl.* 1914, II, 954.

a) Wallenstein und Fink, *Chem.-Ztg.* 18, 1191 (1894).

b) Hohe R.-M.-Z. (4,2—4,4) besitzen die in Gärungsbotichen erhaltenen Öle, nach Winfield sogar bis 9,9

Ibtrocknende Öle.

nr.	Hehnerzahl	Schm. der Fettsäuren °C	ep der Fettsäuren °C	Verhalten der nach S. 542 hergestellten Seifenlösung bei 20°	Hauptbestandteile des Öles	Reaktionen und sonstige Eigen-tümlichkeiten
6	95,9/96,2	34/38,5	Titer-Test 32,2/37,6	starke, flockige Abscheidungen	Linolein, Olein. Stearin ¹⁾ , Palmitin	Bechi-Milliau- und Halphen-Reaktion. Gegenwart von 1,64% eines goldgelben unverseifbaren Öles. Rohöl ist rubinrot bis nahe schwarz
	95	29 (36)	23/24	—	44,5% Ölsäure, 29,5% Linolsäure, 26% Palmitinsäure, Spuren Linolensäure	Farbe grünlich, gibt die Halphen-Reaktion, die Milliausche Reaktion noch schärfer als Baumwollsaatöl
5	95,6/95,9	21/31,5	21/24 Titer-Test 21/23,8	starke flockige Abscheidungen	Linolein, Olein, Stearin, Palmitin	Baudouinsche Reaktion
,75	88,2/95,7	18/20	14/16	—	4,5—7,5% feste Fettsäuren (Hopkins u. a.), nach Hehner und Mitchell 0%, Stearin, 1,35 bis 1,55 unverseifbare Stoffe	Öl erster Pressung blaßgelb bis goldgelb, Öl zweiter Pressung rotbraun. Letzteres dürfte auch meist reicher an freier Fettsäure sein
	—	18/20	13/14	—	Glyzeride der Öl-, Palmitin-, Erukasäure und einer isomeren Linolsäure	Farbe goldgelb. Das kalt gepresste Öl ist wie alle derartige hergestellten Cruciferenöle schwefelfrei
	95,9/96,0 94,2	26/28	23/24 16/17	—	15% Palmitinsäure, 80% flüssige Säuren, davon 70% Ölsäure, 24% Linolsäure, 6% Linolensäure, 0,2—0,7% Unverseifbares	Mittelgut trocknend, etwa wie Mohnöl
	96,2	26,5/29,8	24,5 (Schädler)	—	Noch wenig untersucht	Farbe grün bis rot, je nach der Pressung
	95,2	23/24	17	—	Noch wenig untersucht	Farbe hellgelb
3	95	16/21	Titer-Test 11,7/13,6	festе, strahlige, weiße bis gelblichweiße Masse	Glyzeride der Erukasäure und Kapinsäure, Stearinsäure, 0,4—1,43% Arachinsäure	Rohes Öl hat eigenartigen Geruch, gibt mit Schwefelsäure 1,53 Grünfärbung (S. 551)
	95	16/17 9/10	15/17 6/8	—	Ähneln in der Zusammensetzung dem Rapsöl. Nach Archbutt 1,18% Arachinsäure und Lignocerinsäure	Das rohe Öl enthält meistens Schwefel
	96,7	15/16 12/13	17 9/10	—	Kommt in seinen Eigenschaften dem Schwarzenfölnähe	Im kalt gepressten Öl ist Schwefel nicht nachweisbar
	94,3	24/25	21/22	—	—	Konsistenz der Fettsäuren butterartig
	94/95	24/35,5	23/32	—	—	Scheidet bei Zimmerwärme Stearin aus
	95,6	31/36	28/29	—	30% feste, 70% flüssige Säuren, 20% Palmitin-, 45% Öl-, 35% Isolinolensäure	Reisöl wird beim Stehen leicht sauer (bis 83% freie Säure). Spaltung durch eine Lipase, die durch Erhitzen unwirksam wird. 0,5% Lecithin
	93	26/27	24/25	—	—	—

Meister, Farben-Ztg. 15, Nr. 33 (1908/09); Öttinger und Buchta, Z. angew. Chem. 24, 826
 Keimatsu, Chem.-Ztg. 35, 839 (1911); Matthes und Dahle, Arch. Pharm. 249, 424 (1911); Z.
 Chem. 25, 179 (1912).
 Grimme, Chem. Umsch. 19, 102 (1912).
 Grimme, Chem. Umsch. 18, 53, 77 (1911).
 Tsujimoto, Chem. Umsch. 18, 111 (1911).
 Grimme, Pharm. Zentralh. 53, 1141 (1911).

Tabelle
Pflanzliche

NB. Die seltenen Werte sind eingeklammert.

Art des Öles	E ₂₀	n _{20°}	Spez. Gew. 15° × 10 ⁴	ep ° C	V.-Z.	J.-Z.	
						des Öles	der Fettsäuren
Mohnöl <i>Huile d'oeillette</i> <i>Poppy seed Oil</i>	8,0/8,1	1,478 79,4 Skt.	9240/9270	-15 meistens flüssig, -18 starr	190/198	134/143 (157,5)	139, flüssige Fettsäuren 150
Mankettinußöl ¹⁾ (Omunkwettinuß v. Riziodendron Rautanenii)	—	1,4805	9280/9310	—	193/195	128,6 Wijs 134,8	136/138
Gummiöl ²⁾ v. <i>Kickxia elastica</i>	—	40° 68,8 25° 77,3	9327	—	179,6	130,9	139,7
Manihotöl ³⁾ von Manihot Glazcovii	—	40° 61,8 25° 70,2	9242	—	192,5	117,6	131,6
Sonnenblumenöl <i>Huile de soleil</i> <i>Sunflower Oil</i>	8,2	60° 1,4611	9240/9260 (9325)	-12 flüssig, -17 teilweise erstarrt	188/194	122/135	133/134 (124)
Nußöl <i>Huile de noix</i> <i>Walnut Oil</i>	—	22° 1,4804	9250/9265	-15 flüssig, -27,5 starr	189/197	143/148 (152)	151, flüssige Fettsäuren 167
Hanföl <i>Huile de chenevis</i> <i>Hemp seed Oil</i>	8,3	Oleorefrakt. Skt. 22° 34/37	9250/9280 (9310)	-15 flüssig, -27,5 starr	190/194	157/166	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 Kalkutta 1,485/1,486 nordrussisch 1,486/1,487 südrussisch 1,484/1,485 rumänisch 1,484	9305/9357 (9370)	-15 flüssig, -16/-21 starr	188/192 (187,6) (200/221)	baltisch 181/204 indisch 176/191 La Plata 171/186 südrussisch 176/182 nordamerik. 177/188	179/182
Perillaöl ⁴⁾	—	15° 1,483/1,485	9280/9330	—	187/192 194/197	196 188/193 181 Wijs 206	200
Plukenetiaöl ⁵⁾	5,6/6,5	15° 1,483/1,485	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 ⁶⁾ , Tungöl <i>Huile de bois</i> <i>Wood Oil</i>	39	1,503 25° 1,510/1,520	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 ⁶⁾ von <i>Pau-</i> <i>lownia imperialis</i>	—	1,5034/1,5083	9349/9400	—	193/196	149/158	—

¹⁾ Sprinckmeyer und Diedrichs, Z. Nahr.- u. Genußm. 27, 113 (1914).²⁾ ebenda S. 120.³⁾ Bach, Z. öff. Chem. 4, 168 (1898). Ferner H. Thoms und G. Fendler, Chem.-Ztg. 23, Nr. 72 (1904)⁴⁾ Jensen, Chem. Zentralbl. 1911, II, 797.⁵⁾ Rosenthal, Farben-Ztg. 17, 739 (1910/11); Meister, Farben-Ztg. 16, 266 (1909/10); Niegemann
Farben-Ztg. 17, Nr. 6 (1910/11).

98.

trocknende Öle.

Azetylzahl	Schm. der Fettsäuren °C	ep der Fettsäuren °C	Hauptbestandteile des Öles	Reaktionen und sonstige Eigentümlichkeiten
18,1	20,2/21	15,4/16,5	Stearin und Palmitin. In den flüssigen Fettsäuren sind 65% Linolsäure, 30% Ölsäure und 5% Linolen- und Isolinolensäure	Viel Verwendung zur Herstellung von Ölfarben für Tuben
—	39/41	35/36	Keine Hexabromidreaktion, Linolsäure nachgewiesen	Ähneln im Geschmack dem Mohnöl, liefert mit Sikkativen Firnis, der langsamer als Leinölfirnis trocknet
—	25,2	23,0	Linol- und Linolensäure nachgewiesen	Für Lack- und Firnisfabrikation verwendbar
—	25,8	23,5	Linolsäure, keine Linolensäure nachgewiesen	R.-M.-Z. 10,7. P.-Z. 0,50
—	22/23 (17)	17/18	Die flüssigen Fettsäuren bestehen hauptsächlich aus Linolsäure und wenig Ölsäure	Verseifbares 0,3—0,7%
4,6	16/20	16	Myristin- und Laurinsäureglyzerid. Flüssige Säuren, hauptsächlich Linolsäure und geringe Mengen Ölsäure, Linolen- und Isolinolensäure	Von Künstlern als Farböl sehr geschätzt, weil es zu einem guten Firnis trocknet, während Leinölfirnis auf Gemälden eher zum Springen neigt
7,5/20	17/19	15,6/16,6	Stearin und Palmitin. Glyceride von Linolsäure, wenig Ölsäure, Linolen- und Isolinolensäure	5 T. Öl (unraffiniert), mit 1 T. Bleibers Reagens geschüttelt, erst Grün-, später Schwarzfärbung
8,5	17/21	19/20,6	0,5—1,5% Unverseifbares, 8—9% gesättigte Fettsäuren (Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure), 15—20% Ölsäure, 25 bis 35% Linolsäure, 35—45% Linolensäure, 4—5% Glycerinrest	Unverseifbares Öl im kalt geschlagenen Öl (1 Probe) 0,42, in warm geschlagenem 0,32—0,92, im Extraktöl 0,61—0,92, in gekochtem Firnis 0,43—0,74, in kalt bereitetem Firnis 0,95—1,71, in Standöl 1% ^{*)} . Die Liebermannsche Harzreaktion versagt bei Leinölen, da harzfreie Öle eine um so stärkere Färbung geben, je mehr unverseifbare Stoffe sie enthalten ⁴⁾
—	—4/—5	—	—	Hexabromidzahl bis 64,1% Zeigt noch besseres Eintrocknungsvermögen als Leinöl
—	24/28	—	—	desgl. 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 (Glycerid der Säure C ₁₈ H ₃₂ O ₂) bestehen. Durch Einwirkung des Lichtes geht die bei 48° schmelzende α-Elaeostearinsäure in die bei 72° schmelzende β-Elaeostearinsäure über (Kronstein). Nach Fahrion ^{*)} nur 10% Ölsäure u. 2—3% gesättigte Säuren	Milliau- und Bechi-Reaktion positiv. Aus Schwefelkohlenstofflösung abgedampft, bei 34° schmelzende kristallinische Masse. Wird beim Sieden gallertartig. Geruch! Gibt keine Hexabromide
—	—	—	—	Bei der Polymerisation noch flüssig unter Bedingungen, bei denen das chinesische Holzöl hart und bröckelig wird

^{*)} Krause, Tropenpflanzer 1909, 281; Holde und Meyerheim, Chem.-Ztg. 36, 1075 (1912); Mühle und Hämmermann, Farben-Ztg. 18, 2175 (1911/12).

^{*)} David und Holmes, Pharm. J. 1885, 634: 636; Cloez, Bullet. Société Chimique 26, 286, und G. de Negri und G. Sbrulati, Società Ligustica di Scienze Naturali e Geografiche, Vol. VII, Fasc. III, 1896. — Analyst 1898, 113; Hoepfner und Burmeister, Chem.-Ztg. 37, 18, 39 (1913).

^{*)} Farben-Ztg. 1912.

^{*)} Chapman, Analyst 37, 543 (1912); Z. Nahr.- u. Genußm. 25, 611 (1913).

Tab.

Pflanzliche Öle aus verschiedenen Garten-

Art des Öles	Skt. des Butterrefraktometers 40°	Spez. Gew. 15° × 10 ⁴	ep ° C	V.-Z.	J.-Z.		R.-M.-Z.
					des Öles	der Fettsäuren	
Spindelbaumöl, aus dem Samen und dem Samenschale von <i>Evonymus europaea</i> <i>Spindeltree Oil</i>	52	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>	63	9200	-9 dickflüssig -12 dicksalbig	183,6 Fettsäuren 199,5	117,8	129,6	0,22
Johannisbeersamenöl <i>Huile de grosseille</i> <i>Currants seed Oil</i>	62	9120	-17,5 dünn-salbig, jedoch noch fließend	171,3 Fettsäuren 211	152,5	169,5	0,77
Himbeerkernöl <i>Huile de framboise</i> <i>Raspberry seed Oil</i>	65	9151	-17,5 dünn-salbig, jedoch noch fließend	180,3 Fettsäuren 203,6	162,2	170,3	0,11
Hagebuttensamenöl <i>Huile des graines du roser sauvage</i> <i>Dog rose seed Oil</i>	67	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>Strawberry seed Oil</i>	65	9345 bei 60° 9740	—	193,7 Fettsäuren 233,1	180,3	191/193 (unlösliche Fettsäuren)	3,1

1) Aus dem Jahresbericht 1906/07 der Kgl. Gärtnerlehranstalt Berlin-Dahlem, von Dr. Kochs

99¹⁾.

fruchtsamen (Tomaten, Himbeeren, Erdbeeren usw.).

Schm. der Fettsäuren °C	ep der Fettsäuren °C	Verhalten der nach S. 542 hergestellten Seifenlösung	Hauptbestandteile des Öles	Sonstige Befunde
Beginn 38		Bei 18—20° C wenige flockige Abscheidungen	Stearin und Palmitin, ferner etwas Benzoesäure und Triacetin. Bitterharz Evonymin	Samenöl und Samenmantelöl verhalten sich verschieden. Ersteres ist hellgelb, letzteres infolge hohen Gehaltes an Farbstoff tieforange. Gesamtausbeute an Öl bis 35%.
26/29 (Kapillare)	bei Zimmertemperatur erstarrt	Bei 18—20° C wenige flockige Abscheidungen	Stearin und Palmitin	Die Samen enthalten 17,3% eines dünnflüssigen, braunroten, nach Tomaten angenehm riechenden und schmeckenden Öles. Bei 50° nach 20 Stunden in dünner Schicht kaum noch klebender Belag
—	—20	Keine flockigen Abscheidungen	—	Die Samen enthielten 16,9% eines dünnflüssigen, gelbbraunen Öles. Bei 50° nach 7 Stunden nicht mehr klebender Belag
Bei 30° schmelzen die geringen festen Abscheidungen (Kapillare)	—	Bei 18—20° C wenige flockige Abscheidungen	Nach Hrzizan Linol- und Linolensäure, nebenbei Öl- und Isolinolensäure. Phytosterin 0,7%.	Ölgehalt der Himbeerkerne 13,5—14,6%
Bei 31° (Kapillare) schmelzen die geringen festen Abscheidungen	—	desgl.	—	Ölgehalt der Kerne nur 9,6%
21	—	—	Linol- und Linolensäure	Ölgehalt der Samen 16,4—19%. Hellgelbes, dickflüssiges, zähes Öl, später firnisartig. Trocknet wie Leinöl

ermittelt.

Tabelle
Fette und Öle

Art des Öles	Konsistenz bei Zimmerwärme	n	Spez. Gew. 15° × 10 ³	ep ° C	V.-Z.	J.-Z.	
						des Öles	der Fettsäuren
Klaufenfette und Knochenöle <i>Huile de pieds de bœuf, suif d'os</i> <i>Neal's Foot Oil</i> <i>Bone Fat</i>	stearinreiche Öle z. T. fest: E ₂₀ = 12.0	20° 1,466/1,470 60/66 Skt.	914/916	je nach Herstellung bzw. Stearinhalt weit über u. unter 0	191/203	schwankt je nach Stearinhalt von 44/75 (82)	von rohen Knochenfetten 44/75
Pferdefett *) <i>Graisse de cheval</i> <i>Horse Fat</i>	starke Stearinabscheidungen oder ganz fest	40° 53,7 Skt.	919/922	sehr verschieden nach Amthor und Zink zwischen 20 und 30, Schm. 30/33	195/199	75/86 (71,4)	84/87
Rindstalg <i>Suif de bœuf</i> <i>Beef Tallow</i>	fest	60° 1,4510 40° 44/49 Skt.	943/952 100° 860/861	Schm. 42,5/46	193/200	35/44 Austral. Talg 45	41,3, flüssige Fettsäuren 92
Hammeltalg <i>Suif de mouton</i> <i>Mutton Tallow</i>	desgl.	60° 1,4510 40° 44 Skt.	937/940 100° 857/860	Schm. 46,5/51 ep 32,9/41,0	193/196	35/46	34,8, flüssige Fettsäuren 92,7
Talgöl <i>Tallow Oil</i>	flüssig bis halbfest	—	100° 794	34,5/37,5	—	54,6/57	—
Schweineschmalz <i>Sain-doux Lard</i>	salbenartig	40° 49,0/52 (45) Skt.	931/938 100° 858/860	ep 27,1/29,9 Schm. 33/48 meist 36/40	195/197	53/64 vom Fuß 77,3 vom Kopf 85,0 amerikan. 60,4/68,4	64, flüssige Fettsäuren, europ. Fette 93/96 amerikan. 103/105
Schmalzöl <i>Lard Oil</i>	flüssig bis halbfest	40° 41 Skt.	915	10	191/196	67/82 (88)	flüssige Fettsäuren 94,0/95,8
Butterfett *) <i>Beurre de vache</i> <i>Butter Fat</i>	salbenartig	40° 41,6/44,2 (46) Skt. Margarine 58,6/66,4 Skt.	936/946 100° 864/868	19/20, schmilzt bei 29,5/34,7	209/240	26/38,9	28/31

1) Fahrion, Z. angew. Chem. 24, 209 (1911).

2) Amthor und Zink, Frühling, Z. angew. Chem. 9, 352 (1896). — Nußberger, Z. analyt. Chem. 1897, 269. Die Angaben der Tabelle gelten für Rücken-, Herz-, Nieren- und Kammfette.

3) Das Fett von der Brust und den Keulen enthält keine Stearinsäure.

100.
von Landtieren.

R.-M.-Z.	Azetylzahl	Hehnerzahl	Schm. der Fettsäuren °C	ep der Fettsäuren °C	Hauptbestandteile des Öles bzw. Fettes	Reaktionen und sonstige Eigentümlichkeiten
0 (Duyk)	(11,3)	92/96	Schwankt je nach Herstellung bzw. Stearinhalt, amerikan. Öl 29,8/30,8 13/37 *)	Schwankt je nach Stearinhalt von 26,1/26,5	Olein, Stearin. Freie Ölsäure und Stearinsäure	Meistens durch ihren eigentümlichen Geruch zu erkennen
1,6/2,2 (Kalmann) 0,4/0,8 Amthor u. Zink	1,8/2,4 (6/14)	96/97,8	36/42	30/38,6 33,6/33,7 Titertest	Olein, Stearin. Freie Ölsäure und Stearinsäure 10% Linolsäure	Ist gelb gefärbt. Kammfett bei 15° halbflüssig
0,25/0,5	2,7/8,6	95/96	43/47	Titertest 37,9/46,3	Palmitin, Stearin und Olein, gemischte Glyceride, z. B. Palmitodistearin; nach Hehner und Mitchell 50,6% Stearinsäure	Durch Abpressen (auch von Hammeltalg) erhält man Oleomargarin. Premier jus. Talg von jungen Rindern. Finden Verwendung zur Margarinefabrikation
—	—	95,5	46/54	Titertest der Fettsäuren 43/46	Olein, Stearin, Palmitin, gemischte Glyceride, z. B. Palmitodistearin, nach Hehner und Mitchell 16,4—27,7% Stearinsäure *)	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, ferner gemischte Glyceride. α-Palmitodistearin. Stearodipalmitin	Erstarrt feinkristallinisch mit faltiger Oberfläche. Mikroskopisch auch von Talg zu unterscheiden
0	—	—	—	—	Olein	Durch Abpressen des Schweinefettes gewonnen. Verhalten gegen Salpetersäure und bei der Elaidinprobe d. Olivenöl ähnlich
26/33 *)	1,9/8,6	86/88	38/45	35,8/38	Oleobutyropalmitin u. a. Ranzige Butter und besonders saure Rahmbutter nach Amthor Buttersäureäthylester neben anderen flüchtigen Estern	Die für die Beurteilung von Butterfett maßgebenden Verhältnisse gelten auch bei Käsefetten

*) Büffelbutter aus Mazedonien verhält sich nach Jorissen (Chem.-Ztg. 22, 162 [1898]) betr. Zusammensetzung wie Kuhbutter, $d = 0,866$ bei 100°, Refr.-Z. 45, R.-M.-Z. 29,6.

*) 22,7—24,2, Farnsteiner und Karsch (in Ausnahmefällen). Butter unter 26 nach den „Veränderungen“ I, S. 96 verdächtig. Zusatz von Kokosbutter durch Bestimmung der unlöslichen flüchtigen Fettsäuren nach Polenske, s. S. 560; Juckenack und Pasternack, Z. Nahr.- u. Genußm. 1904, S. 193.

Tabelle
Fette und Öle

Art des Öles	Spez. Gew. bei 15° × 10 ⁴	ep °C	V.-Z.	J.-Z.		
				des Öles	der Fettsäuren	
Robbentran ¹⁾ <i>Huile de phoque</i> Seal Oil	9250/9260	-2/-3	189/196 (178/179)	127,152 (162,6) ²⁾	von Bull isolierte flüssige Fettsäure 307	
Walfischtran <i>Huile de baleine</i> Whale Oil	9170/9270	nach Schädler beginnende Kristallabsch. bei + 10	Southern whale oil 188/193 Northern whale oil 188/224	110/128 136 Southern whale oil	130/132 flüssige Fettsäuren 145	
Delphin- tran, <i>Huile de</i> <i>Dauphin</i> <i>Dolphin</i> Oil	vom ganzen Körper des schwarzen Delphins	9280/9300	setzt Walrat- kristalle ab von +5/-3	197,3/203,4 217/230	99,5/128,3 114,125	—
	aus dem weichen Fett vom Kopf und Kiefer	9250	-16	290 280	32,8 24,5	—
Meerschwein- tran <i>Huile de</i> <i>Marsouin</i> <i>Porpoise</i> Oil	gewöhnlicher aus dem ganzen Leib des Meerschweines oder Braunfisches	9260/9370	-16 (Schädler)	216/218,8 (195)	119,4	—
	Kieferöl aus Kopf und Kiefer	9258	—	von festen Fettellen durch Filtrieren und 253/272 40/50 nicht abgepreßt und nicht 144 77	—	—
Menhadentran <i>Huile de Menhaden</i> Menhaden Oil	9311	-4 (Jean)	189/192	148/160 182	—	
Sardinenöl <i>Huile de Sardine</i> Sardine Oil	9330	—	—	193	gewöhnliches —	
	9160/9340	—	189/192	100/164	japanisches Öl besonderer —	
Dorschlebertran <i>Huile de foie de morue</i> Cod Liver Oil	9220/9410	je nach Her- kunft sehr ver- schieden, teils bei 0 erstarrt, teils bei -10 noch flüssig	171/193	135/168 (181)	164,9/170 (180)	

¹⁾ Siehe auch Tsujimoto, Fette von Seefischen, Trane, Leberöle, Chem. Umsch. 20, 70 (1913).

²⁾ Thomson und Dunlop (Oil and Colourm. 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 ungesättigte Säure die Asellinsäure. Die Frage der Zusammensetzung dieser Trane hält Lewkowitsch für offen (siehe auch Weiß, Der Gerber, 1893, 137).

⁶⁾ Fahrion (Chem.-Ztg. 1893) nimmt in der flüssigen Säure Gegenwart von Asellinsäure C₁₇H₃₃O₄ an.

101.

von Seetieren.

R.-M. Z.	Hehner- zahl	Schm. der Fett- säuren ° C	ep der Fett- säuren ° C	Hauptbestandteile des Öles	Sonstige Eigentümlichkeiten und Reaktionen
0,07/0,44	92,8/95,5	22/23	15,5/15,9	83—89% flüssige und 9,8—17% feste Fettsäuren. Hauptsächlich Glyceride. Physetölsäure und Ölsäure nach Ljubarsky. Der Geruch wird, wie bei allen Tränen, durch stark ungesättigte Säuren, Klupanodonsäure $C_{18}H_{32}O_2$, Amine und niedrigere Säuren bedingt ⁷⁾	Farbe gelblich bis dunkelbraun. Robbentran zeigt nach Douzard 32—32,5, Lebertran 43,5 bis 45 Brechungszahl im Jean A magatschen Refraktometer
0,7/2,4	93,5	14/27	22,9/23,9	Vorwiegend Glyceride flüssiger Fettsäuren. Feste Kristalle bestehen aus Palmitin und wahrscheinlich wenig Spermazeti. Klupanodonsäure siehe Robbentran	Farbe meist braun, unverseifbare Bestandteile 0,7—1,4%, im hellraffinierten Öl 0,9—3,7%
5,6 30/44	93,1	—	—	Glyceride flüssiger und fester Fettsäuren und Valeriansäure, merklliche Mengen Spermazeti. Klupanodonsäure siehe Robbentran	Farbe blaßgelb. Setzt beim Stehen Cetylpalmitat ab
65,9 112	66,3	—	—	desgl., doch mehr Valeriansäure-triglycerid	Farbe strohgelb
11/12 (23)*	—	—	—	Glyceride der Ölsäure, Physetölsäure (?), Stearinsäure, Palmitinsäure, Valeriansäure. Klupanodonsäure siehe Robbentran	Farbe blaßgelb bis braun. Mit Alkohol läßt sich ein leicht lösliches Öl extrahieren
Abpressen befreit 48/66 geklärt 2,08	68/72 96,5	—	—	Wie oben, nur Gehalt an Valeriansäure bedeutend größer	Bei + 70° in Alkohol leicht löslich
1,2	—	—	—	Hauptsächlich Glyceride von flüssigen Fettsäuren. Klupanodonsäure siehe Robbentran	Farbe braun, Öl absorbiert leicht Sauerstoff. Unverseifbare Bestandteile 0,6—1,6%
Sardinenöl — Bereitung —	94,5 95,5/97	—	—	Feste Triglyceride, nach Fahrion hauptsächlich Palmitin, wenig Stearin, flüssige Säure. Jecorinsäure ⁸⁾ 85,7% Trijecorin, 14,3% Tripalmitin. Klupanodonsäure siehe Robbentran	Wird aus Japan in den Handel gebracht. Unverseifbares bis 0,6% im gewöhnlichen, 0,5 bis 1,4% im japan. Öl besonderer Bereitung
0,2/2,1	95,3/96,5	der festen Fett- säuren 21/25	13,3/24,3	87—92,7% flüssiger und 5,3—12,8% fester Fettsäuren, kompliziertes Gemisch. 2% Palmitin. Flüssige Säure nicht genügend erforscht ⁹⁾ . Nach Heyerdahl 20% Jecoleinsäure, $C_{20}H_{38}O_2$, und 20% Therapinsäure, $C_{18}H_{32}O_2$, identisch mit der Klupanodonsäure von Tsujimoto. Bull (Chem.-Ztg. 1899, 996) schlägt fraktionierte Trennung der Alkalisalze der flüssigen Säuren vor.	Hellblank, braunblank oder braun. 0,02—0,03% Jod und 0,3—1,3% Cholesterin. Im ganzen bis 2,7% unverseifbare Stoffe (meistens nicht über 1,5%). Freie Fettsäuren 3,8 bis 28%, mit Salpetersäure (d=1,5) an der Berührungsstelle rote, beim Umrühren feurig rosenteinige Färbung, nach kurzer Zeit zitronengelb ⁷⁾ .

Die Jodzahl der flüssigen Säure beträgt 175,5. Meigen und Ellmer, Chem. Umsch. 24, 34 (1917); Meigen und Caminacci, Chem. Umsch. 24, 35 (1917).

⁷⁾ Merlangustran und japanisches Fischöl an der Berührungsstelle intensiv blau, beim Rühren braun, nach 2—3stündigem Stehen der Mischung gelb, bei Robbenöl ist die Farbe anfangs unverändert, wird aber später braun. Die Leberöle zweier an der marokkanischen Küste vorkommender Fische, Barroso und Carcho, bestehen nach Mastbaum (Chem.-Ztg. 39, 889 (1915)) im wesentlichen aus Kohlenwasserstoffen; $d_{15} = 0,8637$ bzw. 0,8711; J.-Z. = 15,4 bzw. 36,7 (s. S. 492).

XI. Lieferungsbedingungen für Rüböl und Leinöl¹⁾.

(Aufgestellt 2—11 Jahre vor dem Kriege.)

Table 102.

Material	Staat	Spez. Gew. 15° × 10 ³	Kälte- beständigkeit	Säuregehalt % Ölsäure	Sonstige Eigenschaften
Rüböl (Maschinenöl)	Preußen 1907	—	—	unter 2,1	Gut abgelagert, frei von Mineralsäuren, Schleim und fremdartigen Beimischungen, nicht trocknend, beim Lagern kein Bodensatz.
	Bayern 1907	910/915*	—	unter 2,1	Keines Rapsöl, gut abgelagert, klar, wasser- und schleimfrei. *) Mit dem Fischerschen Oleometer noch mindestens 37,0°.
	Sachsen 1903	—	—	unter 3 Grade (Burstynscher Ölsäuremesser)	Soll aus reinem Rüb- oder Rapsamen geschlagen, frei von Beimischungen, möglichst entharzt sein, mindestens 3 Monate gelagert haben, nicht trocknend oder klebrig werden, nach längerem Lagern kein Bodensatz.
	Württemberg 1910	—	—	—	Darf die geschmierten Teile nicht angreifen, nicht dick werden oder verharzen, sonst wie beim Lampenöl. (Wird nur noch in unbedeutenden Mengen zu Schmierzwecken benutzt.)
	Baden 1910	bis 913	bei 0° C auch nach längerer Zeit keine festen Abscheidungen	höchstens 2,24	Raffiniertes Rapsöl, das allen Bedingungen entspricht, welche für Lampenöl gestellt sind. Außerdem: E ₂₀ ° mindestens 12.
Rüböl (Lampenöl)	Reichslande 1903	—	—	—	Siehe Bedingungen für Lampenöl.
	Kgl. Pulver- fabrik Spandau 1911	913,2/917,5	—	unter 2,1	Beim Schütteln des Öles mit dem gleichen Raumteil Schwefelsäure (1,53) darf keine Grünfärbung eintreten. Alles andere wie bei den bisherigen Lieferungsbedingungen von Preußen.
	Preußen 1907	913/917 ²⁾	bei 0° C keine festen Ab- scheidungen ²⁾	unter 2,1	Bestgeläutertes Raps- oder Rüböl, schleim-, harz- und wasserfrei. Mineralsäuren Spuren, keine fremdartigen Beimengungen, beim Lagern kein Bodensatz, mit heller weißer Flamme, nicht rübend, geruchlos brennend.
Rüböl (Lampenöl)	Bayern 1908	—	—	unter 1,82	Lampenöl soll aus reinen Substanzen bestehen, die nicht unter 120° entflammen (Pensky), in Lampe von 17 mm Dochtbreite bei 25 mm Flammenhöhe mit fast weißer, helleuchtender, nicht rübender Flamme brennen, nach 6 h Brennen fast keine Kruste bilden. Verbrauch höchstens 7 g in 1 h, Lichtstärke nach 10 h im Mittel noch 1,5 HK., bis 200° keine Destillationsprodukte.
	Sachsen 1903	—	—	unter 5 Grade (Burstynscher Ölsäuremesser)	Muß mit heller Flamme geruchlos, ohne zu rübend, brennen, sonst dieselben Bedingungen wie beim Maschinenöl.

Rüböl (Lampenöl)	Baden 1910	bis 913	0° C auch nach längerer Zeit keine festen Ab- scheidungen(?)	höchstens 2,24	Soll raffiniert, bestgälutert, frei von Wasser, Schleim, Verunreinigungen und anderen Ölen, gut gelagert sein, kein Bodensatz, mit heller weißer Flamme, geruchlos, nicht ruckend brennend. Mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens Schwefelsäure 1,53 muß das Öl ungefärbte Emulsion geben, beim Schütteln mit Alkohol muß derselbe farblos bleiben. Mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens Natronlauge 1,43 innig gemischt, muß es eine weiße, höchstens schwach gelbliche Emulsion geben, mit Atzkali oder -natron muß es sich vollständig verseifen lassen; die erhaltene Seife muß weiß sein oder höchstens einen Stich ins Gelbliche zeigen. Ein Tropfen Öl, auf blankte Messingplatte gebracht, darf beim Verdunsten keine Verharzung und innerhalb 24 h keinen Grünschein zeigen.
	Reichslande 1903	—	nach dem Gefrieren wieder klar, ohne Abschei- dung von Flocken ver- flüssigend	bis 2 $\frac{1}{2}$ %	Gereinigtes und abgelagertes Rüböl, frei von Mineralsäuren, von Harz und Mineralöl, kein Bodensatz beim Lagern, auf Lampe ohne Zylinder mit heller, weißer Flamme wenigstens 5 h ohne Kohlenkruste oder, ohne zu blaken brennend, soll sich als Maschinöl eignen, geschnittene Teile nicht angreifen, nicht dick werden oder verharzen.
Württemberg benutzt kein Rüböl zu Beleuchtungszwecken.					
Leinöl	Preußen 1901	930/940 (20 $\frac{1}{2}$)	—	—	Abgelagert, frei von Schleim und fremden Beimischungen, soll bei längerem Lagern keinen Bodensatz, in dünner Schicht auf Glas oder Porzellan bei 20° spätestens nach 5 Tagen einen trockenen, klebfreien Überzug bilden.
	Württemberg 1904	—	—	—	Rein, gut abgelagert, frei von Schleim und Bodensatz, leicht trocknend.
	Baden 1910	zwischen 28 und 29 (Fischer- sche Ölwage)	—15° fließend	—	Soll gut gereinigt, gelb bis braungelb gefärbt, geklärt, abgelagert sein, beim Lagern sich nicht trüben und Bodensatz bilden, frei von Harz, Harzöl, nichttrocknenden und tierischen Ölen sein. Reinigungsstoffe sind zu entfernen. Aus 1 T. Kienruß und 3 T. gekochtem Leinöl pinselartig hergestellter Firnis muß, auf steilgestellter Glasplatte aufgetragen, nach 2 Tagen an der höchstgelegenen Stelle des Strichs bei 17—22° zu einer festen hornartigen Haut eintrocknen.
	Reichslande 1912	930/935	—	—	Soll klar, abgelagert, schleimfrei, kalt geschlagen, hellgelb gefärbt sein, nicht ranzig riechen oder schmecken.

Die Bedingungen von Bayern und Sachsen enthalten keine Bestimmungen über Leinöl.
Die Bedingungen der Kgl. Pulverfabrik Spandau siehe S. 580.

¹⁾ Die Mehrzahl der Direktionen schreibt vor, daß die zu liefernden Rüböle und Leinöle klar und hellgelb gefärbt sind. Baden, Bayern und Württemberg bestimmen, daß die Zähigkeit der Rüböle wenigstens 12 bei 20° (Engler) betragt.
²⁾ Bedingungen der Kaiserl. Werft Wilhelmshaven.

(Forts. v. S. 573.)

douinschen und Halphenschen Reaktion (s. S. 548 ff.) auf Sesamöl und Baumwollsaatöl prüfen. Fehlen diese Öle, so wird die Löslichkeit der Kaliseife in Alkohol nach den in Tab. 95—101 gemachten Angaben geprüft; zeigt die Lösung bei 18° nach $\frac{1}{2}$ std. Stehen unter gelegentlichem Rühren mit Glasstab keinen Niederschlag, so ist die Gegenwart von Erdnußöl (über 15 %) nicht anzunehmen. Schwache Trübungen treten auch bei reinen Olivenölen auf. Entsteht ein Niederschlag, so wird der Gehalt an Arachinsäure nach dem Renardschen Verfahren (s. S. 542) bestimmt; ergeben sich über 0,2 % Arachinsäure, so ist Erdnußöl zu vermuten.

Auch bei den anderen fetten Ölen, z. B. Klauenfett, Rüböl, bestimmt man zunächst zur Prüfung auf Reinheit nach Feststellung des Säuregehaltes, Jodzahl und Verseifungszahl und stellt danach die weiteren Proben an. Pflanzliches Öl wird in tierischem Öl in Zweifelsfällen durch die Phytosterinazetatprobe (S. 553) nachgewiesen.

Bei stark säurehaltigen Ölen werden Jod- und Verseifungszahl nur von den abgedehnten Fettsäuren bestimmt, an denen auch das Verhalten gegen das Baudouinsche und Halphensche Reagens zu prüfen ist. Eine unter den normalen Grenzen liegende Verseifungszahl von Olivenölen, Klauenfetten oder Knochenölen deutet bei gleichzeitig niedrigem spez. Gewicht (unter 0,910) auf Gegenwart flüssiger Wachse hin, die durch die unverseifbaren höheren Alkohole charakterisiert werden. Niedrige Jodzahlen von Olivenölen, Rübölen, Klauenfetten weisen bei einem über die normalen Grenzen hinausgehenden spez. Gewicht auf Eindickung des Öles hin. In diesen Fällen sind noch die Bestimmung des Flüssigkeitsgrades und der Oxsäuren heranzuziehen. Die Zunahme an letzteren braucht der Abnahme der Jodzahl nicht parallel zu gehen, weil beim Eindicken der Öle neben der Oxydation noch Polymerisationen eintreten können.

Lieferungsbedingungen für Torpedoschmieröl.

(Kaiserl. Torpedowerkstatt Friedrichsort.)

Das Torpedoschmieröl muß ausschließlich eine Mischung von reinem Knochenöl und reinem raffinierten Rüböl sein, hellgelb, klar und durchsichtig, sowie von mildem Geruch. Englergrad bei 20° zwischen 12,0 und 13,5. Spez. Gewicht 0,913—0,917 bei 15°.

Das Öl soll nach mindestens 4std. Abkühlung auf -10° noch fließend und klar sein. Bei -15° soll das Öl (eine neue Portion) nach mindestens 4std. Abkühlen wenigstens noch dünnsalbig sein; Fließen bei -15° sehr erwünscht. Flammpunkt (P. M.) über 200°; Jodzahl zwischen 77 und 84, Verseifungszahl zwischen 185 und 190. Der Säuregehalt darf 0,14 %, berechnet als Ölsäure, nicht übersteigen. Im Durchschnitt soll das Öl säurefrei sein. Harzöl, Teeröl und Mineralöl sollen nicht zugegen sein.

Lieferungsbedingungen der Kgl. Pulverfabrik Spandau für fette Öle (1911).

1. Leinöl. Das kalt hergestellte Leinöl muß hellgoldgelb bis bräunlich, klar und frei von anderen nichttrocknenden Ölen, Harz oder sonstigen Verunreinigungen sein. Organische Säure bis 2,12 %, ber. als Ölsäure, zulässig. Spez. Gewicht bei 15° nicht $< 0,930$. Jodzahl nicht < 171 .

Wird eine Probe Leinöl von 5 cm³ mit 0,25 g Kaliumpermanganat 2–3 min unter fortwährendem Schütteln im Reagenzglas gekocht, so muß nach dem Erkalten 1 Tropfen, mit dem Finger auf einer reinen Glasplatte dünn ausgestrichen, bei 6stdg. Erhitzen auf 100° zu einer glänzenden durchsichtigen Schicht auf trocknen, die nach dem Erkalten nicht mehr kleben darf.

2. Baumöl. Das Baumöl soll rein, d. h. mit anderen Stoffen nicht versetzt sein. Es muß klar und durchsichtig sein und darf weder ranzig riechen noch bei längerem Lagern einen Bodensatz bilden. Mineralsäure darf nicht anwesend sein; organische Säure bis 2,12 ‰, ber. als Ölsäure, zulässig. Spez. Gewicht bei 15° 0,914–0,920.

3. Klauenöl (Knochenöl). a) für Betriebszwecke. Das Klauenöl muß dünnflüssig, rein und frei von fremden Ölen und Mineralsäure sein und darf keinen Bodensatz bilden. Öl muß bei 0° nach 1 h klar und fließend bleiben. Organische Säure bis 2,12 ‰ Ölsäure zulässig. Spez. Gewicht bei 15° 0,914–0,917.

Ein Öltropfen, auf einer Glasplatte in dünnster Schicht ausgebreitet und etwa 24 h der Lutteinwirkung bei 50° ausgesetzt, darf in erkaltetem Zustande nicht harzig oder eingetrocknet erscheinen, sondern muß zwischen dem Finger und der Glasplatte leicht beweglich bleiben.

b) für Waffenfettung. Das Öl muß gut gereinigt und filtriert im 15 mm weiten Reagenzglas noch hellgelb erscheinen. Es soll bei reinem Geruch klar durchsichtig sein, keine fremden Öle enthalten und bei längerem Lagern keinen Bodensatz bilden; es muß bei –10° nach 1 h fließend und klar bleiben. Organische Säure bis 2,12 ‰, ber. als Ölsäure zulässig; spez. Gewicht bei 15° 0,914/0,917; E₂₀ nicht < 12; Verseifungszahl 190/200; Jodzahl 70/82. Verhalten in dünner Schicht wie bei 3a.

Siebentes Kapitel.

Technische, aus Fetten hergestellte Umwandlungsprodukte.

A. Gehärtete Fette.

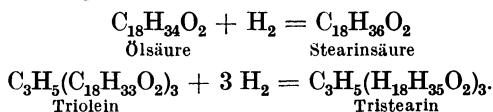
Lit.: W. Fahrion, Die Härtung der Fette. Braunschweig 1915. — Klimont, J., Die neueren synthetischen Verfahren der Fettindustrie. Leipzig 1916. — Ellis, C., Hydrogenisation of oils. Verl. d. D. van Nostrand Co., Newyork 1914.

I. Technologisches.

Die Umwandlung flüssiger Öle in bei Zimmerwärme feste Produkte ist schon seit vielen Jahrzehnten versucht worden, weil die festen Fette und festen Fettsäuren höherwertig sind. Das Problem wurde bis zum Jahre 1902, wo Normann die katalytische Fetthydrierung für Neutralfette und Fettsäuren fand, hauptsächlich bei letzteren versucht. Eine solche partielle Umwandlung von flüssiger Ölsäure in feste Isoölsäure ist S. 599 f. erwähnt und wird bei der Fettspaltung zum Zweck der Kerzenfabrikation noch heute ausgeübt. Eine andere Art der Fetthärtung bestand im Erhitzen der Ölsäure (10 T.) mit 1 T. Chlorzink¹⁾, wobei ein Stearin mit 75,8 % Stearolakton, 15,7 % Isoölsäure und 8,5 % gesättigter Fettsäure entstand. Ein weiteres, neuerdings wieder hervorgehobenes Verfahren von Varrentrapp bestand in der Umwandlung von Ölsäure in Palmitinsäure durch Schmelzen mit Ätzalkalien, lieferte aber auch keine guten Ausbeuten. Durchgreifenden Erfolg erzielte erst die auf der wissenschaftlichen Grundlage der katalytischen Hydrierungsarbeiten von Sabatier

¹⁾ Max v. Schmidt und R. Benedikt, Monatshefte 11, 90 (1890).

und Senderens durchgeführte Fetthärtung von Normann¹⁾; sie erfolgt durch Anlagerung von Wasserstoff an die ungesättigten Bindungen der Öl-, Linol-, Linolen-, Klupanodonsäure usw. mit Hilfe von fein verteilten Kontaktsubstanzen, z. B. Nickel, im Sinne der Gleichungen:



Die Umwandlung der flüssigen Fettsäuren bzw. ihrer Glyceride in feste geschieht technisch bei Gegenwart von fein verteiltem, durch Reduktion von Nickeloxyd erhaltenem metallischen Nickel, welches auf Grund der Versuche von E. C. Kayser (Amerik. Pat. 1004034; 1008474; 1004035 und 1001279) am besten auf Kieselgur verteilt wird und so am wirksamsten ist. Statt metallischen Nickels verwenden Bedford und Erdmann²⁾ nach dem Vorgang von Ipatiew, aber unter Vermeidung der von diesem benutzten hohen Drucke, als Katalysator Nickeloxyd, das schneller reduziert und unempfindlicher gegenüber Katalysatorgiften sein soll als metallisches Nickel. Nach Normann³⁾ haben jedoch meistens nur chemisch reine Oxydkatalysatoren eine größere katalytische Wirkung als Nickelmetallkatalysator, der sich in der Technik regelmäßig wirksamer erwiesen haben soll. Die Ansichten über die Empfindlichkeit des letzteren gegenüber Verunreinigungen dürften hiernach übertrieben und unzutreffend sein. Auch anorganische und organische Nickelsalze haben sich als Katalysatoren technisch bewährt, z. B. Nickelkarbonat von Fuchs und Granichstädten, Nickelkarbonyl von Shukoff, Nickelformiat bzw. -laktat von Wimmer und Higgins, Nickelborat (bei C. und G. Müller, Neukölln). Die Nickeloxyd- und Nickel-salzkatalysatoren dürften aber bei der Hydrierung stets metallisches Nickel bilden, welches den eigentlich wirksamen Katalysator darstellt. Auf die diese Frage behandelnde Literatur sei hier nur kurz verwiesen⁴⁾.

¹⁾ D.R.P. 141 029 von Leprince & Siveke, Herford.

²⁾ D.R.P. 292 649 (1916).

³⁾ Chem.-Ztg. 40, 757 (1916).

⁴⁾ E. Erdmann, J. prakt. Chem. 87, 425 (1913); 92, 390 (1915). — W. Meigen und Bartels, Ber. Naturforsch. Ges. Freiburg i./Br., Sitzung vom 17. 7. 1913, 20 (1913). — J. prakt. Chem. 89, 290 (1914); E. Erd-

Frerichs¹⁾ vertritt in einer kritischen zusammenfassenden Studie die Ansicht von Normann und Pungs: „keine Fethärtung ohne freies Metall“²⁾.

Ellis hält die Verwendung von Nickeloxyd für ungeeigneter als diejenige von metallischem Nickel, weil das Oxyd sich leicht mit freien Fettsäuren zu giftig wirkenden, im Fett verbleibenden Nickelseifen verbinden kann, während metallisches Nickel eine solche Verbindung nicht eingehen soll; außerdem ist die zur Reduktion notwendige Temperatur bei den Nickeloxyd- und -salzkatalysatoren (200—250°) höher als bei der Benutzung von Nickelmetall (180°), wodurch der Geschmack der für Speisezwecke verwendeten Fette leidet.

Bei dem auf dem Normannschen Patent beruhenden Verfahren von Wilbuschewitsch, nach welchem die Bremen-Besigheimer Ölfabriken, die Georg Schicht A.-G. in Aussig, die Firma Lever brothers in Port Sunlight arbeiten, wird der auf Kieselgur od. dgl. niedergeschlagene Nickelkatalysator mit dem Öl fein emulgiert und in einem mit Heizmantel versehenen Autoklaven bei 100—160° fein zerstäubt dem unter etwa 9 Atm. Druck eingepreßten Wasserstoff im Gegenstromprinzip zugeführt.

Eine zweite Klasse von Katalysatoren sind die Edelmetalle Platin und Palladium, die zwar im Gegensatz zu den in Mengen von $\frac{1}{2}$ —1 % verwendeten Nickelverbindungen bereits in Mengen von $\frac{1}{50\ 000}$ — $\frac{1}{100\ 000}$ des zu reduzierenden Fettes ihre katalytische Wirkung ausüben, aber wegen ihres hohen Preises technisch bisher nur vereinzelt angewendet werden. Diese Katalysatoren sind Platin (Fokin, Willstätter), Palladium (Paal, Skita), Osmiumsäure (Lehmann). Auf der Verwendung kolloidalen Palladiums beruht z. B. das D.R.P. 230 724, bei welchem Palladiumchlorür und Gummi oder Leim als Schutzkolloid benutzt wird.

II. Eigenschaften, chemischer Aufbau und Wertbeurteilung hydrierter Fette.

a) **Eigenschaften.** Aus den flüssigen Ölen werden durch katalytische Hydrierung je nach deren Stärke die verschiedensten

mann, **91**, 469 (1915). — Siegmund und Suida, ebenda **91**, 442 (1915). — Bosshard und Fischli, *Z. angew. Chem.* **28**, 365 (1915). — Normann, *Chem.-Ztg.* **40**, 381, 757 (1916).

¹⁾ *Arch. d. Pharm.* **253**, 512—573 (1916).

²⁾ *Chem.-Ztg.* **39**, 29, 41 (1915).

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 dem Grade der Härtung steigt der Schmelzpunkt und die Dichte, während im selben Maße die Jodzahl, die Löslichkeit in Äther usw. und der Brechungskoeffizient sinken. Durch die Härtung wird auch eine weitgehende Bleichung und Desodorisierung der Produkte, z. B. von Tranen, erzielt¹⁾; diese werden nicht oder nur in seltenen Fällen ranzig, und dann auch nur in vermindertem Maße im Vergleich zu ungehärteten Fetten.

Tabelle 103.

Kennzahlen einiger Handelsmarken gehärteter Fette (vor dem Kriege).

Handelsmarke	ep °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
Durutel (aus Kokosfett?) . . .	—	60	4—5	161,5	—
Coryphol (aus Rizinusöl). . . .	—	81	18—20	189,9	3,3

Die analytischen Konstanten bei 100° völlig hydrierter Öle (Katalysator: Auf Kohle verteiltes Palladium) haben Mannich und Thiele²⁾ festgestellt (Tab. 104, S. 596).

b) Chemischer Verlauf der Hydrierung. Die Frage, ob die Hydrierung der stärker ungesättigten Säuren stufenweise verläuft, ist noch nicht entschieden. Marcusson und Meyerheim³⁾ fanden bei Talgol von der Jodzahl 64,8 die innere Jodzahl 107, woraus hervorgeht, daß ein Teil der stark ungesättigten Säuren auch dann noch unhydriert bleibt, wenn die am wenigsten ungesättigte Ölsäure bereits zum großen Teil in Stearinsäure übergeführt ist.

¹⁾ Margosches, Mitteilungen des Deutsch. Ing.-Vereins in Mähren, 9, Nr. 1 (1916).

²⁾ Ber. D. Pharm. Ges. 26, 36 (1916).

³⁾ Z. angew. Chem. 27, 201 (1914).

Tabelle 104.

Eigenschaften mit Palladium gehärteter Fette.

Material	Schm.	J.-Z.	V.-Z.	n	Schm. der Fettsäuren
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
Erdnußöl . .	—	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

Bezüglich der Hydrierung hydroxylhaltiger Säuren und Fette stellten T. Jurgens und W. Meigen¹⁾, was z. B. für die Beurteilung der physiologischen Wirkung des hydrierten Rizinusöls von Interesse ist, fest, daß bei der Reduktion von Rizinusöl nach der Methode von Normann unter 200° im wesentlichen nur die Doppelbindung abgesättigt wird; 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. Rizinusölsäure wird bei 150° kaum angegriffen, bei 250° wird vorzugsweise deren Hydroxyl reduziert.

c) Wertbeurteilung der hydrierten Fette. 1. In der Seifenfabrikation. Über die Eignung der gehärteten Fette zur Seifenfabrikation finden sich in den Jahrgängen 1912ff. der Seifensiederztg. und des Seifenfabrikanten zahlreiche Veröffentlichungen. Nach-

¹⁾ Chem. Umsch. 23, 99, 116 (1916).

dem bei alleiniger Verwendung von gehärteten Fetten oder einem zu großen Gehalt des Fettansatzes an hydrierten Ölen die erhaltenen Seifen in der Schaumkraft anfänglich nicht befriedigt hatten, haben sich die Fetthärtungsprodukte in der Seifenfabrikation durch geschicktere Anwendung eine gesicherte Stellung errungen.

2. In der Kerzenindustrie. Die in der Kerzenindustrie gemachten Erfahrungen lauten bisher noch weniger günstig für die gehärteten Fette.

3. In der Speisefettindustrie. Für die Benutzung der hydrierten Öle in der Speisefettindustrie ist es von Wichtigkeit, ob von dem Reduktionsprozeß herrührend, Nickel in den Fetten verbleibt. Nach Prall ¹⁾ findet sich Nickel nur dann in den Fetten, und auch nur in Spuren, wenn die zur Härtung benutzten Öle merkliche Mengen freier Säure enthielten. Ein Sesamöl mit 2,58 % freier Säure gibt z. B. im gehärteten Öl nur 0,006 % Ni_2O_3 , ein Waltran mit 0,61 % Säure nur 0,0045 % Ni_2O_3 im gehärteten Tran. Bei 0,2 % freier Fettsäure im Ausgangsmaterial ist Nickel im gehärteten Produkt nicht mehr nachweisbar. Normann und Hugel ²⁾ fanden bei gehärtetem Kottonöl 0,02—0,20 mg, bei gehärtetem Palmfett 0,02—0,15 mg Nickel in 1 kg Fett, also so minimale Mengen, daß der Nickelgehalt nicht als gesundheitsschädlich angesehen werden kann.

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 „Walfischmargarine“ geltend gemachten Bedenken sind durch physiologische Versuche des Kaiserl. Gesundheitsamts in Berlin, von K. B. Lehmann ³⁾, H. Thoms und Fr. Müller ⁴⁾ zerstreut worden.

III. Prüfung und Nachweis gehärteter Öle.

a) **Schmelzpunkt und Jodzahl.** Da die gehärteten Fette nach Schmelzpunkt und Jodzahl gehandelt werden, ist deren Feststellung bei der analytischen Beurteilung von Wichtigkeit (s. Tab. 103 u. 104).

¹⁾ Z. Nahr.- u. Genußm. **24**, 104 (1912).

²⁾ Halbmonatsschr. f. Marg. Ind.; Chem. Umsch. **20**, 250 (1913).

³⁾ Chem.-Ztg. **38**, 798 (1914).

⁴⁾ Arch. Hygiene; Seifensiederztg. **42**, 890 (1915).

b) Farbenreaktionen. Die Halphensche Reaktion auf Baumwollsaatöl tritt nach Bömer ¹⁾ bei gehärteten Produkten nicht auf, während hydriertes Sesamöl scharf die Baudouinsche Reaktion gibt. Die Becchische Probe tritt nach Normann und Hugel ²⁾ bei schwach gehärtetem Baumwollsaatöl noch deutlich, bei stärker gehärtetem dagegen sehr undeutlich auf, so daß die Probe nur bei positivem Ausfall Bedeutung hat, bei negativem aber nicht gegen die Anwesenheit von gehärtetem Baumwollsaatöl spricht.

Die von Grimme ³⁾ sowie Tortelli und Jaffe (s. S. 547) angegebenen Farbenreaktionen für gehärtete Trane haben nach Marcusson und Meyerheim ⁴⁾ nur bedingten Wert; sicherer zum Ziele führt nach den letztgenannten Autoren die Bestimmung der inneren Jodzahl. Durch die Bromreaktion (s. S. 546) sind gehärtete Trane nicht mehr nachweisbar, dagegen treten Arachin- und Behensäure in Beträgen von 20 % und mehr auf. Die von Kreis und Roth angegebene Art des Nachweises von gehärtetem Erdnußöl (s. S. 542) gilt deshalb für hydrierten Tran und Rüböl in gleicher Weise. Steigt der Schm. der 3. Kristallisation auf über 70°, so liegt gehärtetes Erdnußöl oder Tran oder Rüböl vor.

c) Cholesterin- und Phytosterinprobe. Cholesterin und Phytosterin werden nach Bömer ⁵⁾ bei dem Härtingsprozeß der Öle nicht angegriffen; die aus gehärteten Pflanzenölen abgeschiedenen Sterine zeigen die typischen Kristallformen und Schm. des Phytosterins bzw. seines Azetates. Diese Feststellungen treffen nach Marcusson und Meyerheim ⁶⁾ jedoch nur insoweit zu, als es sich um Fette handelt, die nach dem Verfahren von Wilbushewitsch, 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 kristallinische Hydrierungsprodukte des Cholesterins; das Cholesterin bildet dabei harzige, mit Digintonin 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

¹⁾ Z. Nahr.- u. Genußm. **24**, Heft 1 u. 2 (1912).

²⁾ Chem.-Ztg. **37**, 815 (1913).

³⁾ Chem. Umsch. **20**, 129 (1913).

⁴⁾ a. a. O.

⁵⁾ a. a. O.

⁶⁾ a. a. O.

gesättigter Kohlenwasserstoff ($[\alpha]_D = + 48^0$), indem nicht nur die Doppelbindung sondern auch die Hydroxylgruppe des Phytosterins reduziert wird.

d) **Nachweis des Nickels** in gehärteten Fetten: 5–10 g Fett werden mit dem gleichen Vol. konz. 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 nach Fortini ¹⁾ bei Gegenwart von Nickel beim Betupfen mit einer 1proz. alkoholischen Dimethylglyoximlösung Rotfärbung, die bei Zusatz von etwas Ammoniak häufig noch deutlicher wird. Ist der saure Auszug an sich schon stark gefärbt, so wird zunächst der Farbstoff durch Behandeln mit Tierkohle entfernt. Atack ²⁾ verwendet als Reagenz 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 alle mit Palladium- oder anderen Katalysatoren gehärteten Fette sich alsdann dem Nachweis entziehen würden.

B. Produkte der Stearinindustrie.

I. Technologisches.

Zur Gewinnung von Stearinkerzen dienten vor dem Krieg hauptsächlich Rinder- und Hammeltalg (insbesondere der bei der Margarinefabrikation abfallende Preßtalg), Palm- und Knochenfett; auch Malabartalg, Illipetalg, chinesischer Talg, Sheabutter wurden verwendet; über die Bedeutung gehärteter Fette für die Stearinindustrie s. S. 597.

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.

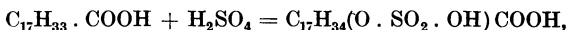
Die Spaltung der Fette erfolgt:

a) Durch Erhitzen mit Wasser in Gegenwart von 1–3 % Ätzkalk oder kleinen Mengen Magnesia, in neuerer Zeit meistens Zinkoxyd, unter 6–10 Atm. Druck (Saponifikatverfahren, Autoklavenspaltung).

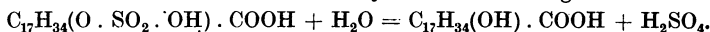
b) Durch Behandeln mit 4–12 % konz. Schwefelsäure bei etwa 120° findet nicht nur Verseifung des Fettes, sondern auch Neubildung fester Säure aus der flüssigen Ölsäure statt. Durch Anlagerung von Schwefelsäure an Ölsäure entsteht zunächst ein Schwefelsäureester der Oxystearinsäure, die Oleinschwefelsäure, nach der Gleichung:

¹⁾ Chem.-Ztg. **36**, 1461 (1912).

²⁾ Chem.-Ztg. **37**, 773 (1913).



die beim Auskochen mit Wasser in Oxystearinsäure übergeht:

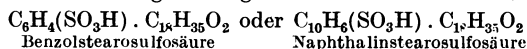


Bei der darauffolgenden Destillation mit Wasserdampf geht die Oxystearinsäure unter Wasserabspaltung in die der Ölsäure isomere, feste Isoölsäure (Schm. 44–45°) über. Die Mehrausbeute an festen Säuren beträgt nach diesem Verfahren bei Palmöl durchschnittlich 18 ‰, bei Talg 14–15 ‰ und bei Knochenfett etwa 15 ‰.

Häufig werden das Saponifikat- und Schwefelsäureverfahren kombiniert, indem die nach Spaltung im Autoklaven erhaltenen Fettsäuren noch mit Schwefelsäure nachbehandelt werden.

c) Durch Erhitzen mit Wasser unter Hochdruck (15–18 Atm.). Dieses Verfahren wird kaum noch angewendet.

d) Durch Einwirkung von Twitchells Reagens, das durch Behandlung einer Lösung von Ölsäure in aromatischen Kohlenwasserstoffen mit überschüssiger Schwefelsäure hergestellt wird. Die entstehenden Oxystearinschwefelsäureäther und aromatischen Sulfosäuren bilden mit dem Fett bei Gegenwart von Wasser eine starke Emulsion und bewirken dadurch gute Spaltung des Fettes in verhältnismäßig kurzer Zeit¹⁾. Die von Twitchell selbst für sein Reagens aufgestellten Formeln



bedürfen noch der Aufklärung.

Einen ebenso guten Spaltungseffekt wie das Twitchellreaktiv ergibt bei hellerem Aussehen der erhaltenen Fettsäuren nach Steffan²⁾ der sog. Pfeilringspalter, der von den Ver.Chem.-Werken Charlottenburg, (Connstein u. v. Schönthan) durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf nach Paal hydriertes Rizinusöl (s. S. 594) und Naphthalin hergestellt wird. Auch der von Sudfeldt & Co., Melle, hergestellte „Kontaktfetspalter“, nach G. S. Petroff, der sulfurierte Mineralöle als Hauptbestandteil enthält, soll eine ähnliche Spaltwirkung nach König³⁾ besitzen; der eine Verschlechterung des Glycerins bedingende zu hohe Aschengehalt des Spalters soll neuerdings auch weitgehend verbessert sein.

e) Fermentative Fettspaltung. Das im Rizinussamen enthaltene Ferment vermag nach Connstein, Hoyer und Wartenberg⁴⁾ mit Wasser emulgierte Fette in Fettsäure und Glycerin zu spalten. Zur Zeit wird nicht mehr der gemahlene Samen sondern ein durch Zentrifugieren bereiteter Extrakt desselben als Spaltnittel benutzt. Es entsteht eine untere wäßrige Glycerinlösung, eine Mittelschicht, aus Eiweißstoffen, Öl und Glycerinwasser im emulsierten 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 ‰ Spaltung.

¹⁾ F. Goldschmidt, Z. angew. Chem. 25, 812 (1912).

²⁾ Seifensiederztg. 40, 550 (1913); 41, 311 (1914). Davidsohn, ebenda 40, 1167 (1913); Chem.-Ztg. 39, 329 (1915).

³⁾ Seifensiederztg. 42, 93 (1915).

⁴⁾ Ber. 35, 988 (1902).

Die erhebliche Zeit beanspruchende weitere Abtrennung der Mittelschicht und die Abscheidung des Fettes aus derselben sowie störende Verunreinigungen des Glycerins lassen das Verfahren weniger bei größeren Schnellbetrieben als in kleineren und mittelgroßen Betrieben angebracht erscheinen.

f) Nach dem Krebitzverfahren werden die Fette mit Kalk verseift. Die Kalkseifen werden in hohen Türmen mit Wasser berieselt, um das Glycerin rein herauszuschaffen, und dann mit Sodalösung in Natronseife und CaCO_3 zersetzt.

Saponifikatstearin und -olein. Die nach a) 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, „Saponifikatstearin“ liefern. Dieses besteht im wesentlichen aus Stearin- und Palmitinsäure neben sehr geringen Mengen noch nicht abgepreßter Ölsäure (J.-Z. nur wenige Einheiten). Die aus den Pressen ablaufende flüssige Säure bildet das „Saponifikatolein“ (s. S. 604).

Destillatstearin und Destillatolein (Verfahren b und d). 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 höhere J.-Z. als Saponifikatstearin, gewöhnlich 15—30 (reine Isoölsäure hat wie Ölsäure J.Z. = 90). Über Destillatolein s. S. 604.

Nach Lewkowitsch ¹⁾ hat Destillatstearin ep = 54°, J.-Z. = 15—30, Saponifikatstearin ep = 55,6—56,7° und J.-Z. von nur wenigen Einheiten.

II. Analytische Arbeiten der Stearinindustrie.

a) Wertbestimmung der Rohfette.

Maßgebend sind Gehalt an Wasser und Nichtfetten (S. 104 und 540), namentlich ep der Fettsäuren. Seltener werden freie Säure, Hehnerzahl und Glyzeringehalt bestimmt.

1. Erstarrungspunkt der Fettsäuren, sog. Talgtiter ist nach S. 55 oder 537 zu ermitteln; von ihm hängt die Ausbeute an Kerzenmaterial ab.

Titertest der für die Kerzenfabrikation wichtigsten Fette:

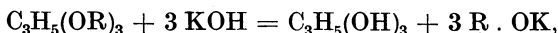
¹⁾ Analysis II, 627 u. 644.

Fettsäuren aus	Titertest °C
Rindstalg	38—46
Hammeltalg	41—48
Knochenfett	36—42
Palmfett	36—45
Chinesischem Talg	45—53

2. Gehalt an freier und gebundener Säure ist nach S. 100ff. 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. Palmöl enthält z. B. gelegentlich fast 100 % freie Fettsäuren (s. S. 576).

3. Gehalt an Ölsäure ist aus der Jodzahl des Fettes zu berechnen (reine Ölsäure: J.-Z. = 90,1). Je niedriger die Jodzahl, desto geeigneter ist das Material zur Kerzenfabrikation.

4. Glycerinbestimmung. Ungefähre Bestimmung: Die Verseifung der Glyzeride 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 Ätherzahl (s. S. 557) eines Fettes a, so beträgt der Glyceringehalt in 100 g Fett a . 0,054 702 g. Dieses Verfahren ist nur anwendbar, wenn die Ätherzahl lediglich durch Triglyzeride bedingt wird, dagegen nicht bei Gegenwart von Wachsen und laktonhaltigen Fetten.

Genauere Methoden zur Bestimmung des Glyceringehaltes s. S. 609 ff.

5. Verfälschungen der Rohmaterialien werden nach den in Tab. 96—101 angegebenen Gesichtspunkten nachgewiesen. In Mischung mit Talg und Knochenfett kommen in Friedenszeiten hauptsächlich in Betracht: Kokosnuß- und Palmkernöl, Baumwollstearin, destilliertes Wollfettstearin, Harz, Paraffin, Zeresin, Karnaubawachs. 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	—
Kokosnußöl	246—268	8—10	7—8,4
Palmkernöl	242—255	10—17,5	5—6,8

Kottonölstearin verrät sich durch die Halphensche und die Salpetersäurereaktion (S. 549 ff.), destilliertes Wollfettstearin durch die Liebermannsche und Hager-Salkowskische, Harz durch die Morawskische Reaktion. Die pflanzlichen Fette können außerdem durch die Phytosterinazetatprobe (S. 553 ff.) nachgewiesen werden. Palmöl wird kaum verfälscht; etwa zugesetztes Palmkernöl würde die J.-Z. erniedrigen, die V.- und die R.M.Z. erhöhen. Bei Gegenwart von Karnaubawachs lassen sich aus dem Unverseifbaren mit Essigsäureanhydrid höhere Alkohole ausziehen. Paraffin und Zeresin werden im Unverseifbaren nachgewiesen.

b) Bestimmung des Spaltungsgrades.

1. Bei bekannten Fetten ist der Spaltungsgrad unmittelbar aus der Säurezahl zu berechnen. Bei einem reinen Kottonöl z. B. (Neutralisationszahl der Fettsäuren 204) entspricht eine Säurezahl des Spaltungsproduktes von 187,6 einem Spaltungsgrad von 91,96 %, entsprechend der Gleichung:

$$204:100 = 187,6: x.$$

Der Rest von 8,04 % ist Neutralfett.

2. Bei unbekanntem Fetten oder Fettgemischen¹⁾: 2 g des Spaltungsproduktes werden in 20 cm³ abs. Alkohol gelöst und mit alkohol. n/2-Kalilauge bei Gegenwart von Phenolphthalein auf rot titriert. Man läßt noch so viel Kalilauge hinzuließen, daß die Gesamtmenge 25 cm³ beträgt, und verseift 1/2 h lang auf dem Wasserbad am Rückflußkühler; dann wird der Laugenüberschuß mit 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 n/2-HCl zurücktitriert (25 cm³ KOH = 26,5 cm³ n/2-HCl); mithin sind

zum Verseifen verbraucht, ber. als cm³ n/2-HCl, 26,5 - 10,2 = 16,3 cm³

„ Titrieren der freien Säuren verbraucht (14,1 cm³ n/2-KOH) = 14,9 cm³
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. 286) ermittelt und bei der Berechnung des Spaltungsgrades berücksichtigt.

c) Untersuchung der Kerzenmassen.

Die fertigen Kerzenmassen werden auf Schm. im Kapillarrohr, ep (s. S. 537 ff.), Gehalt an Neutralfett, bei unbekannter Herkunft auf Karnaubawachs, Paraffin, Zeresin usw. geprüft.

Neutralfett kann infolge unvollständiger Verseifung oder als absichtlicher Zusatz zugegen sein.

Die Bestimmung erfolgt durch Neutralisieren der ätherisch-alkoholischen Lösung des Fettes mit alkoholischer n/10-Natronlauge, Versetzen mit

¹⁾ Davidsohn, Öl- u. Fettztg. 1914, 325.

Wasser, bis die untere Schicht 50proz. alkoholisch wird, und Ausziehen mit leicht siedendem Benzin nach Spitz und Hönig.

Karnaubawachs erhöht den Schm. des Stearins.

Die Gegenwart dieses oder eines anderen Waxes ist durch Abscheidung und Kennzeichnung der höheren Alkohole leicht nachzuweisen.

Paraffin und Zeresin sind durch die qualitative Verseifungsprobe leicht nachweisbar.

Über das für die Struktur der Kerze wichtige Verhältnis von Palmitin- und Stearinsäure geben Schm. (S. 53) und Molekulargewichtsbestimmung (Stearinsäure 284, Palmitinsäure 256) Aufschluß.

d) Handelsoleine aus Fetten

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. Laktone enthalten und zur Seifenfabrikation, zum Einfetten der Wolle vor dem Verspinnen, sowie zur Herstellung wasserlöslicher Öle verwendet werden.

Die Handelsmarken unterscheiden sich nach Rosauer¹⁾ folgendermaßen: Saponifikatolein, erhalten aus hellen Talgfettsäuren und gebleichtem Palmöl, gespalten im Autoklaven, fermentativ oder nach Twitchell, ist frei von Kohlenwasserstoffen, enthält aber erhebliche Mengen Neutralfett. Destillatolein, nach dem Schwefelsäure- oder gemischten Verfahren oder auch aus dunklen Fettsäuren nach einem der Saponifikatverfahren gewonnen und nach der Spaltung destilliert, ist frei von Neutralfett, enthält aber Isoölsäure, Oxysäuren, Laktone und unverseifbare Stoffe. 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 90⁰, aus Kottonölstearin abgepreßte Oleine haben Jodzahl 110—112.

1. Gehalt an Kohlenwasserstoffen: Die qualitative Probe, (S. 109) läßt bei geringem Gehalt an Unverseifbarem häufig im Stich, da die natürlichen unverseifbaren Stoffe (bis zu 10⁰/₀) stark ungesättigt und daher in verdünnter alkoholischer Seifenlösung merklich löslich sind.

¹⁾ Chem. Umsch. 18, 28 (1911).

Sicher werden selbst kleine Mengen solcher Stoffe durch Verseifen von etwa 20 g Olein und Ausziehen der Seifenlösung nach S. 286 mittels Petroläthers erkannt. Man erhält so äußerlich vollkommen mineralölartige, bisweilen infolge von Paraffinausscheidung teilweise erstarrende Produkte, die sich nach Marcussen von zugesetztem Mineralöl durch starkes Jodabsorptionsvermögen (Jodzahl 62–69), optisches Drehungsvermögen ($[\alpha]_D = +4,8$ bis $+9,6^\circ$) und Farbenreaktionen beim Behandeln mit Azetanhydrid und Schwefelsäure unterscheiden¹⁾. Nach dem gleichen Autor kocht man zur Unterscheidung der natürlichen Kohlenwasserstoffe der Oleine von zugesetztem Mineralöl 6–8 Tropfen Öl mit 5 cm³ alkoholischer $n/2$ -Kalilauge 2 min lang im Reagenzglas und setzt dann 15 cm³ Wasser hinzu. Beim Vorliegen eines reinen Oleins ist 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.

2. Neutralfett. *a)* Qualitative Probe: 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 das Vorhandensein von Neutralfett an, falls diese beim Kochen mit alkohol. $n/2$ -Kalilauge verschwindet. Eine auch im letzteren Falle bestehen bleibende Trübung deutet auf Mineralöl.

β) Quantitative Prüfung: Der Gehalt an Neutralfett ist aus der Esterzahl A des Oleins nur annähernd zu berechnen, weil diese Zahl nur die Summe von Neutralfett (Glyzerid) und etwa vorhandenen, erst durch Verseifen spaltbaren Laktone (inneren Anhydriden der Fettsäuren) anzeigt. Die Kenntnis dieser Zahl genügt im allgemeinen für die technische Prüfung der Oleine, da es bei deren Verwendung in der Textilindustrie im wesentlichen auf den Gehalt an freien, durch Soda auszuwaschenden Fettsäuren ankommt. Ist der wahre Gehalt an Neutralfett (Glyzerid) besonders zu bestimmen, so geschieht dies am besten durch Ermittlung des Glyzeringehalts nach der von Steinfels modifizierten Bichromatmethode (S. 615). Diese ist mit 0,1 % Fehler behaftet, so daß auf den Gehalt an Neutralfett etwa 1 % Fehler entfällt. Die Differenz der hiernach ermittelten Esterzahl für das Neutralfett B und der Gesamtsterzahl A ergibt einen Maßstab für den Gehalt an Laktone.

3. Verseifbarkeit: Der Gehalt an Gesamtverseifbarem läßt sich aus der Verseifungszahl nach S. 286 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.

4. Feste Fettsäuren werden nach Varrentrapp (S. 523) bestimmt.

5. Stark ungesättigte flüssige Säuren, die ein Olein als Wollspickmittel unbrauchbar machen, werden durch die Jodzahl und nach S. 527 ff. erkannt. Die Jodzahl normal zusammengesetzter Destillat- und Saponifikatoleine übersteigt nicht 85.

Oleine aus Wollfett s. S. 694.

¹⁾ Chem. Umsch. 12, 2 (1905).

abelle 105.
Lieferungsbedingungen für Talg und Kerzen¹⁾.

Material	Staat	Äußere Erscheinungen	Spez. Gewicht bei 15°	Schm- °C	ep °C	Säure- gehalt ber. als % Ölsäure	Sonstige Eigenschaften
Talg (Rindstalg)	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	0,930/0,940	über 45	über 38	höchstens 2,45	Aus reinem Rindfett, keine fremdartigen Bestandteile, mechanische Verunreinigungen höchstens 0,5%.
	Sachsen 1902	—	—	—	—	säurefrei	(Russischer) rein, frei von fremdartigen Beimengungen, im ge- schmolzenen Zustande klar.
	Württem- berg 1904	fest, hell, möglichst weiß, nahezu geschmack- und geruchlos	0,943/0,953	über 42	über 37	höchstens 3,0	Reines Rindfett, frei von anderen Fetten und fremdartigen Bestand- teilen, Verunreinigungen höchstens 1%, beim Erwärmen kein Schaum noch über 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 siedend- dem Alkohol bzw. Äther vollkommen löslich.
Reichs- lande 1912	weiß, frischer Ge- ruch, nicht ranzig, nicht körnig	—	40	—	höchstens 2	Rindstalg, frei von Mineralsäuren, Alkalien, häutigen Teilen und Grüenen, unverfälscht, in Schwefeläther klar löslich.	
Kerzen	Preußen 1903	rein weiß, glatt und krümlig, nicht fettig	—	über 52	—	frei von Ölsäure	Stearinlichte in bestimmten Abmessungen, beim Aneinanderschlagen heller, harter Klang, frei von Neutralfetten (Kokosöl, Talg usw.) und Paraffin, hell brennend, nicht rübend, nicht tropfend. Docht gleich- mäßig und fest.
	Sachsen 1902	rein weiß, glatt, glänzend, nicht flockig oder schuppig	—	—	—	—	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 rübender Flamme brennend, wobei der Docht sich krümmen muß. An der glühenden Spitze keine Asche oder Kohle, darf nicht tropfen und der Docht beim Auslöschen nur einige s nachglimmen. Länge ohne Spitze 120 mm, Stärke 26 mm.
	Württem- berg 1904 Baden 1910	weiß, glänzend, hart weiß, glänzend, bei gewöhnlicher Tem- peratur hart	1,000 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.

Die Bedingungen von Bayern und den Reichslanden enthalten keine Bestimmungen über Kerzen.

¹⁾ Anfang 1913 gültig.

C. Glycerin.

(Literatur: Einheitsmethoden S. 74 ff.)

I. Technologisches.

Glycerin $C_3H_5(OH)_3$, das als Fettsäureester in allen verseifbaren Ölen und festen Fetten, als Lecithin im Eiweiß, Gehirn usw. (s. S. 486) vorkommt, wird technisch aus Fetten als Nebenprodukt der Seifen- und Stearinfabrikation aus den glyzerinhaltigen Seifenunterlaugen und den übrigen Glycerinwässern gewonnen, die durch Vorbehandlung und Eindampfen auf Rohglycerin verarbeitet werden; diese werden nach ihrem Gehalt an Reinglycerin bewertet. Durch chemische Reinigung und Entfärbung entstehen die raffinierten Glycerine. Werden die Rohglycerine Destillationsprozessen unterworfen, so entstehen die einfach und doppelt destillierten Glycerine.

In geringer Menge bildet sich Glycerin bei der alkoholischen Gärung des Zuckers und findet sich daher auch im Wein.

Je nach der Herkunft unterscheidet man folgende glyzerinhaltigen Unterlaugen und Glycerinwässer (s. S. 599):

a) Seifensiederunterlaugen enthalten etwa 80 % des durch Verseifung gewonnenen Glycerins. Sie sind durch anorganische Salze und organische Stoffe (Extraktivstoffe, Seifen usw.) stark verunreinigt. Gehalt an Reinglycerin 5—10 %. Diese Laugen kommen zur Zeit als Rohmaterial für Glycerin kaum in Betracht, da nur bereits gespaltene glyzerinfreie Fettsäuren verseift werden (s. S. 518).

b) Autoklaven-Glycerinwässer sind die reinsten glyzerinhaltigen Flüssigkeiten, gewöhnlich etwa 10proz.

c) Twitchell-Wässer sind meist ziemlich rein, 12—16 % Reinglycerin.

d) Fermentglycerinwässer enthalten ziemlich viel Eiweiß aus den Rizinussamen, sonst ebenfalls recht rein, 12—19 % Glycerin.

e) Kребitzwässer entstehen beim Auslaugen der Kalkseifen mit Wasser, daher stark kalkhaltig, 6—8 % Glycerin.

Während des Krieges ist ein weiteres wichtiges Glycerin-gewinnungsverfahren ausgearbeitet worden, das den Namen Pro-tolverfahren erhalten hat. Zur Zeit sollen hierüber aus kriegs-

wirtschaftlichen Gründen keine näheren Mitteilungen gemacht werden.

Bei der Destillation des aus Fetten gewonnenen Glycerins wie auch bei derjenigen des Protolglyzerins verbleibt als Rückstand ein dunkles hygroskopisches Glycerinpech (Protolpech), welches u. a. noch Polyglyzerine enthält und ähnlich wie Glycerin mit Bleiglätte oder Bleimennige erhärtende Kitte gibt. Glycerin bildet bekanntlich mit Bleioxyden den Alkoholaten entsprechende feste Bleiglycerinate, die als gute Kitte für optische Instrumente etc. benutzt werden. Die Kitte aus Glycerinpech sind im Gegensatz zu denjenigen aus Glycerin nicht wasserbeständig, aber gegen Öle widerstandsfähig. Kitte aus Glykol und Bleiglätte s. S. 661.

II. Qualitative Prüfungen.

Glycerin, und damit auch die Gegenwart von verseifbarem Fett, wird in Wachsen u. dgl. qualitativ durch die Akroleinprobe nachgewiesen. Beim Erhitzen für sich oder besser mit Kaliumbisulfat entsteht unter Wasserabspaltung aus dem Glycerin Akrolein, 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 ab und dampft das Filtrat nach Neutralisation mit Soda ein. In dem Rückstand prüft man durch Erhitzen mit Kaliumbisulfat auf Glycerin.

Nach Wagenaar¹⁾ kocht man die Probe mit alkohol. Kalilauge, säuert an, filtriert, macht das Filtrat alkalisch, setzt Kupfersulfat zu und kocht 1 min lang. Wenn das nunmehrige Filtrat blau ist, war Glycerin zugegen.

Der Nachweis kleiner Mengen Glycerin (bis herab zu 3 mg) erfolgt nach Mandel und Neuberger²⁾ durch Oxydation mit Natriumhypochloritlösung und Kochen der entstehenden Glyceroselösung mit Salzsäure und Orzin, wobei eine violette oder grünblaue Färbung auftritt.

III. 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

¹⁾ Chem. Zentralbl. 1911, I, 1765; II, 103.

²⁾ Biochem. Z. 71. 214 (1915).

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 Glyceringehalt die Menge des Neutralfettes angenähert berechnet werden.

a) Rohglyzerinprüfung (International in London 1910 vereinbarte Standardmethode).

Probenentnahme von Rohglyzerin. Der in Fig. 130 abgebildete Musterzieher vermeidet die Nachteile des früher zum Musterziehen benutzten Glasrohrs, mit dem man nicht aus allen Höhen der Glycerinschicht und vor allem nicht von der Menge des abgesetzten Salzes ein annähernd richtiges Durchschnittsmuster erhielt. Der Probennehmer besteht aus zwei Messingröhren, von denen die eine genau in die andere paßt. Eine Anzahl Schlitzte 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 am Boden desselben sind Schlitzte angebracht, die ermöglichen, Teile des Salzes vom Boden des Fasses zu entnehmen. Durch eine einfache Drehung des oben angebrachten Griffes können alle Schlitzte 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 Bodenschlitzte öffnen und schließen. Beim Gebrauch wird der Musterzieher geschlossen in das Faß eingeführt; sobald er den Boden berührt, wird er 1–2 s 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 gezogen werden.



Fig. 130. Probennehmer für Glycerin.

1. Freies Ätzalkali. 20 g des Glycerinmusters werden in einem 100 cm³ Meßkölbchen mit 50 cm³ frisch ausgekochtem dest. 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 Normalsäure; den Alkaligehalt berechnet man als % Na₂O.

2. Asche und Gesamtalkali. 2–5 g des Glycerinmusters werden in einer Platinschale langsam abgeraucht. Die Temperatur muß möglichst

niedrig gehalten werden, um Bildung von Sulfiden und Verflüchtigung von Alkalien zu vermeiden. Die verkohlte Masse wird mit heißem dest. Wasser extrahiert, filtriert und gewaschen. Rückstand und Filter verascht man in der Platinschale. Filtrat und Waschwasser werden dann in dieselbe Schale gegeben, auf dem Wasserbade eingedampft und so vorsichtig geglüht, daß die Masse nicht ins Schmelzen kommt. Den gewogenen Rückstand löst man in Wasser auf und titriert das Gesamtalkali entweder in der Kälte mit Methylorange oder in der Siedehitze mit Lackmus als Indikator.

3. Als Karbonat vorhandenes Alkali. 10 g des Glycerinmusters werden mit 50 cm³ dest. Wasser verdünnt und mit genügend n₁-Säure, um das bei „2“ gefundene Gesamtalkali zu neutralisieren, am Rückflußkühler 15–20 min gekocht; das Kühlrohr wird mit kohlenstofffreiem, dest. Wasser abgespült und der Säureüberschuß unter Zusatz von Phenolphthalein mit n₁-Natronlauge zurücktitriert. Man berechnet den Prozentgehalt an Na₂O und zieht die % Na₂O, die bei „1“ gefunden sind, ab. Die Differenz entspricht dem Gehalt an Na₂O als Karbonat.

4. An organische Säuren gebundenes Alkali. Die Summe der % Na₂O, welche bei „1“ und „3“ gefunden sind, wird von den bei „2“ gefundenen % Na₂O abgezogen. Die Differenz entspricht den an organische Säuren gebundenen Alkalien.

5. Säurebestimmung. 10 g des Glycerinmusters werden mit 50 cm³ kohlenstofffreiem, dest. Wasser verdünnt und unter Zusatz von Phenolphthalein mit n₁-Natronlauge titriert.

Als Maß der vorhandenen Säuremenge wird die Menge Na₂O in g angegeben, welche 100 g des Glycerinmusters zu neutralisieren vermögen.

6. Gesamtrückstand bei 160°. Um einen Verlust an organischer Säure zu vermeiden, wird das Rohglycerin mit Soda schwach alkalisch gemacht. Jedoch darf man, um die Bildung von Polyglyzerinen zu verhindern, eine Alkalität von 0,2 % Na₂O nicht überschreiten.

10 g des Musters werden in einem 100 cm³-Kölbchen mit etwas Wasser verdünnt, und die notwendige Menge n₁-Salzsäure oder Soda zugefügt, um die richtige Alkalinität 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 Rohglyzerinen mit abnorm hohem organischen Rückstand muß eine geringere Menge abgedampft werden, so daß das Gewicht des organischen Rückstandes 30–40 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 20 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 Exsikkator 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 Rohglyzerinen muß eine Korrektur für die zugegebene Säure angebracht werden. Man subtrahiert die Gewichtszunahme, welche aus der Umwandlung des NaOH und Na₂CO₃ in NaCl hervorgeht. Das korrigierte Gewicht mit 100 multipliziert, ergibt den Prozentgehalt des Gesamtrückstandes bei 160°. Der Gesamtrückstand ist für die Bestimmung der nichtflüchtigen azetylierbaren Verunreinigungen aufzuheben.

7. Die Differenz zwischen dem Gesamtrückstande bei 160° und der Asche ist der organische Rückstand. Da die Alkalisalze der organischen Säuren beim Glühen in Karbonate umgewandelt werden, ist das so entstehende CO₂ 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 Wägegglas (15 cm³) im Vakuumexsikkator 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, daß sie von diesem vollständig absorbiert werden. Das Gläschen mit Inhalt wird gewogen und dann bis zur Gewichtskonstanz im Exsikkator unter 1–2 mm Druck gestellt. Bei 15° ist Gewichtskonstanz in etwa 48 h erreicht, bei tieferen Temperaturen dauert es länger. Die Schwefelsäure im Exsikkator muß öfters erneuert werden.

9. Glycerinbestimmung. a) **Azetinverfahren**, international anerkannte Methode, soll bei Rohglyzerinen die genauesten Werte liefern. Bei Reinglycerinen ergibt die Methode Resultate, die mit denen des Bichromatverfahrens identisch sind. Die Methode ist jedoch nur dann anwendbar, wenn das Rohglycerin nicht mehr als 50 % Wasser enthält. Die Fehler der Azetinmethode besprechen M. Tortelli und A. Ceccherelli¹⁾.

Erforderliche Reagenzien.

Reines Azetanhydrid, darf nach der Esterifizierung bei einem blinden Versuch nicht mehr als 0,1–0,2 cm³ n/1-Natronlauge verbrauchen, nach Zugabe des Natriumazetats beim Kochen am Rückflußkühler in 1 h sich nur sehr schwach färben.

Reines, geglühtes und entwässertes Natriumazetat.

Das käufliche Salz wird in einer Platin-, Quarz- oder Nickelschale unter Vermeidung von Verkohlungen geschmolzen, schnell pulverisiert und

¹⁾ Chem.-Ztg. 37, 1505, 1573 (1913); 38, 3, 28, 46 (1914).

in einer Stöpselflasche im Exsikkator aufbewahrt. Es muß unbedingt vollkommen wasserfrei sein.

Karbonatfreie, ungefähr normale Ätznatronlauge für Neutralisationszwecke: Man löst reines Natriumhydroxyd in der gleichen Menge Wasser, läßt absetzen und filtriert durch ein Asbest- oder Papierfilter. Die klare Lösung wird mit kohlenstoffreiem Wasser auf die gewünschte Konzentration gebracht.

$n/1$ -Ätznatronlauge, karbonatfrei, wie oben hergestellt und sorgfältig eingestellt. Natronlaugen, welche nach dem Kochen eine Gehaltsabnahme zeigen, sind zu verwerfen.

$n/1$ -Säure.

Phenolphthaleinlösung, $1/2$ proz. alkoholische neutralisierte Lösung.

Das zu verwendende destillierte Wasser muß kohlenstofffrei, also vorher ausgekocht sein.

Analyse.

1,25–1,5 g Rohglyzerin werden so rasch wie möglich in einem enghalsigen, trockenen Kolben von etwa 120 cm³ Inhalt abgewogen und mit 3 g wasserfreiem Natriumazetat und 7,5 cm³ Azetanhydrid etwa 1 h lang am Rückflußkühler gekocht. Man verwendet einen Glasschliff oder einen mit heißen Azetanhydrid dampfen gereinigten Gummistopfen. 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 Rohglyzerins stammende Flocken getrübt. Wenn alles kalt ist, wird das Innere des Kühlrohres mit reinem Wasser in den Kolben gespült, der Kühler entfernt und der Gummistopfen oder das Ende des Kühlrohres 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 dest. 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, hält den Inhalt 15 min in schwachem Sieden, während man den Kolben mit einem Glasrohr als Kühler versieht. Man kühlt so schnell wie möglich ab und titriert ohne weiteren Indikatorzusatz den Überschuß an $n/1$ -Lauge mit $n/1$ -Säure, bis die rötlich-gelbliche Färbung oder die gewählte Endfarbe wieder erhalten wird.

Aus der verbrauchten Menge $n/1$ -Natronlauge berechnet man den Glyzeringehalt unter Berücksichtigung der Korrektur für den weiter unten beschriebenen blinden Versuch. 1 cm³ $n/1$ -Natronlauge = 0,03069 g Glyzerin. Der Ausdehnungskoeffizient der Normallösungen beträgt ungefähr 0,00033 für 1 cm³ und 1°.

Blinder Versuch: Da das Azetanhydrid und das Natriumazetat Verunreinigungen enthalten können, welche das Resultat beeinflussen

würden, ist ein blinder Versuch erforderlich, bei dem dieselben Mengen Azetanhydrid und Natriumazetat 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 Triazetins bei der Glycerinbestimmung übrig bleibt.

Bestimmung des Glycerinwertes der azetylierbaren Verunreinigungen. Der durch Erhitzen auf 160° erhaltene Gesamtrückstand wird in 1 oder 2 cm³ Wasser gelöst, in einen kleinen Azetylierkolben von 120 cm³ gespült und das Wasser verdunstet. Dann setzt man wasserfreies Natriumazetat hinzu und verfährt genau wie bei der Glycerinbestimmung. Man berechnet das Resultat auf Glycerin.

Analyse des Azetanhydrids. 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 Gesamtzidität 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 Azetanhydrid 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 Azidität der ursprünglich vorhandenen Essigsäure plus die Hälfte der Säure, die aus dem Anhydrid stammt (die andere Hälfte ist zur Azetanilidbildung verbraucht); das zweite Resultat wird von dem ersten abgezogen (beide auf 100 g berechnet) und dieses Resultat verdoppelt, ergibt die cm³ n/1-Natronlauge, welche 100 g der Azetanhydridprobe erfordern. 1 cm³ Natronlauge entspricht 0,051 g Anhydrid.

β) Bichromatverfahren zur Glycerinbestimmung.

Das Verfahren beruht auf der Oxydation von Glycerin in saurer Lösung durch Bichromat zu Kohlensäure und Wasser gemäß der Gleichung

$$3 \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3 + 7 \text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 + 28 \text{H}_2\text{SO}_4 = 7 [\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4] + 9 \text{CO}_2 + 40 \text{H}_2\text{O}$$

oder $2 \text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3 + 7 \text{O}_2 = 6 \text{CO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$.

Erforderliche Reagenzien.

Pulverisiertes, reines Kaliumbichromat, welches bei 110–120° in Luft, frei von Staub und organischen Dämpfen getrocknet wurde, wird als Normalpräparat angenommen.

Verdünte Bichromatlösung. 7,4564 g des Bichromats werden in dest. Wasser gelöst und die Lösung bei 15,5° zu 1 l aufgefüllt.

Ferroammonsulfat. Man löst 3,7282 g Kaliumbichromat in 50 cm³ Wasser und fügt 50 cm³ 50 vol.-%ige Schwefelsäure hinzu. Der kalten unverdünnten Lösung setzt man aus einem Wägglase einen mäßigen Überschuß von Ferroammonsulfat zu und titriert mit verd. Bichromatlösung zurück. Man berechnet den Wert des Eisensalzes auf das angewandte Bichromat.

Silberkarbonat. Dies wird für jede Untersuchung aus 140 cm³ 0,5proz. Silbersulfatlösung hergestellt, die mit etwa 4,9 cm³ n/1-Natrium-

karbonatlösung gefällt wird. Es ist ratsam, etwas weniger als die berechnete Menge Normalnatriumkarbonat anzuwenden, da ein Überschuß von Alkali-karbonat das rasche Absetzen verhindert. Nach dem Absetzen dekantiert man und wäscht einmal mittels Dekantation aus.

Bleisubazetat. Eine reine 10proz. Lösung von Bleiazetat wird mit überschüssiger Bleiglätte 1 h lang gekocht, indem man das Volumen konstant hält und dann heiß filtriert. Ein später sich bildender Niederschlag wird nicht berücksichtigt. Die Lösung ist vor Kohlensäureeinwirkung zu schützen.

Kaliumferrizyanid. Eine Lösung, die etwa 0,1 % enthält.

Versuchsausführung: 20 g Glyzerin werden genau abgewogen, auf 250 cm³ verdünnt und davon 25 cm³ genommen. Man versetzt mit Silberkarbonat, läßt unter gelegentlichem Umschütteln während etwa 10 min stehen und setzt einen geringen Überschuß (etwa 5 cm³) des basischen Bleiazetats hinzu, läßt wiederum einige min stehen, verdünnt mit dest. Wasser auf 100 cm³ und fügt dann noch 0,15 cm³ Wasser hinzu, um das Volumen des Niederschlages zu kompensieren. Nach gründlichem Mischen wird durch ein lufttrockenes Filter in ein enghalsiges Gefäß filtriert, indem man die ersten 10 cm³ des Filtrates fortschüttet, und das spätere Filtrat, wenn es nicht ganz klar ist, zum zweiten Male filtriert. Man prüft einen kleinen Teil des Filtrates mit etwas basischem Bleiazetat auf Vollständigkeit der Fällung. Falls gelegentlich ein Rohglyzerin mehr als 5 cm³ Bleiazetat braucht, geht man aufs neue von 25 cm³ der verd. Glyzerinlösung aus, die man nunmehr mit 6 cm³ basischen Bleiazetats reinigt; ein größerer Überschuß an basischem Azetat ist zu vermeiden. 25 cm³ des klaren Filtrates werden in einem mit Bichromat und Schwefelsäure gereinigten Becherglas zur Ausfällung des kleinen Überschusses von Blei mit 12 Tropfen Schwefelsäure 1:4 und dann mit 3,7282 g des pulverisierten Kaliumbichromats versetzt. Das Bichromat wird mit 25 cm³ Wasser herabgespült, man läßt unter gelegentlichem Umschütteln stehen, bis es gänzlich gelöst ist (eine Reduktion findet nicht statt).

Nun setzt man 50 cm³ 50 vol.-%ige Schwefelsäure hinzu, stellt das Gefäß während etwa 2 h in kochendes Wasser und schützt es währenddessen vor der Einwirkung von Staub und organischen Dämpfen, wie z. B. Alkohol, bis die Titration zu Ende geführt ist. Nach dem Abkühlen fügt man aus einem Wäggläschen Ferroammonsulfat bis zu einem kleinen Überschuß hinzu, indem man durch Tüpfelproben auf einer Porzellanplatte mit dem Kaliumferrizyanid kontrolliert, und titriert schließlich mit verd. Bichromatlösung zurück. Aus der Menge Bichromat, das reduziert wurde, berechnet man den Prozentgehalt an Glyzerin. 1 g Glyzerin entspricht 7,4564 g Bichromat, 1 g Bichromat entspricht 0,13411 g Glyzerin.

Bemerkungen.

Die Säurekonzentration in dem Oxydationsgemisch und die Zeitdauer der Oxydation müssen genau innegehalten werden.

Bevor das Bichromat der Glyzerinlösung zugesetzt wird, ist es unerläßlich, daß der kleine Bleiüberschuß mit Schwefelsäure gefällt wird.

Bei Rohglyzerinen, die nahezu frei von Chloriden sind, kann man die

Menge Silberkarbonat auf ein Fünftel und diejenige des basischen Bleiazetats auf $0,5 \text{ cm}^3$ reduzieren.

Es empfiehlt sich, zuweilen etwas Kaliumsulfat zuzusetzen, um ein klares Filtrat zu erhalten.

Vorschriften zur Berechnung des wirklichen Glyzeringehaltes.

1. Man bestimmt den scheinbaren Prozentgehalt des Musters an Glycerin mittels des Azetinverfahrens. Sollte das Glycerinmuster azetylierbare Verunreinigungen enthalten, so sind diese im Resultat eingeschlossen.

2. Man bestimmt den Gesamtrückstand bei 160° .

3. Man bestimmt den Azetinwert 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 Glyzeringehalt an. Wenn flüchtige azetylierbare 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 Glyzeringehalt innerhalb einer Fehlergrenze von $0,5 \%$ gleich 100. Bei solchen Rohglyzerinen stimmt das Bichromatresultat mit dem unkorrigierten Azetinresultat bis auf 1% überein.

Größere Differenzen deuten auf Verunreinigungen, wie Polyglyzerine 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 Azetin- 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 Rohglyzerins für manche Zwecke ist die Bestimmung des annähernden Gehaltes an Arsen, Sulfiden, Sulfiten und Thiosulfaten erforderlich.

Sollte der nicht flüchtige organische Rückstand bei 160° bei Unterlaugenglycerin über $2,5 \%$ betragen — d. h. ohne Korrektur für die Kohlensäure in der Asche —, so ist dieser Rückstand nach der Azetinmethode zu untersuchen, und ein etwa gefundener Glyzeringehalt, der $0,5 \%$ überschreitet, ist von der Azetinzahl in Abzug zu bringen. Bei Saponifikat-Destillat und ähnlichen Glyzerinen 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 azetyliert und das gefundene Glycerin (nach Abzug von $0,5 \%$) von der Azetinzahl abgezogen werden.

γ) Bichromatverfahren nach Hehner-Steinfels¹⁾.

Eine wesentliche Vereinfachung der Bichromatmethode stellt die von Steinfels angegebene Modifikation dar, die nach Angaben

¹⁾ Seifenfabrikant 25, 1265 (1905); 30, 505 (1910). Seifensiederztg. 41, 1257 (1914).

Davidsohns¹⁾ sich als sehr zweckmäßig erwiesen hat. Auch Normann und Hugel²⁾ haben bei der Prüfung gehärteter Fette die Steinfelssche Modifikation der Bichromatmethode als sehr brauchbar befunden. Als Titerlösung dient eine n_{10} -Thiosulfatlösung, deren Titer mittels Jods oder genau hergestellter Kaliumbichromatlösung eingestellt wird.

10 g Seifenunterlauge oder etwa 2 g Rohglycerin werden abgewogen, in einen 200 cm³ Meßkolben gespült und mit etwa 20 cm³ 10proz. Zink-sulfatlösung unter Umschwenken versetzt, bis zur Marke mit dest. Wasser aufgefüllt und der entstehende Niederschlag nach dem Durchschütteln absetzen lassen. Ein Teil der überstehenden Flüssigkeit wird durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben filtriert (eine nachträglich auftretende Trübung von basischem Zinkkarbonat ist belanglos) und vom Filtrat 20 cm³ in einen 250 cm³ fassenden reinen Erlenmeyerkolben abpipettiert, genau 25 cm³ Hehnerscher Lösung (74,564 g analysenreines Kaliumbichromat + 150 cm³ konz. Schwefelsäure, mit Wasser auf 1 l verdünnt) zugegeben zum Schluß mit 50 cm³ Schwefelsäure (250 g H₂SO₄ + 750 g H₂O) die Wandungen des Erlenmeyerkolbens nachgespült. Man stülpt ein umgekehrtes Bechergläschen auf den Kolben und erwärmt 2 h auf siedendem Wasserbade. Die etwas abgekühlte Flüssigkeit bringt man quantitativ in einen 500 cm³ Meßkolben, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und schüttelt gut durch. 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 20proz. Salzsäure fließen, verdünnt mit Wasser auf etwa $\frac{1}{2}$ l und titriert mit Thiosulfat unter Verwendung löslicher Stärke das ausgeschiedene Jod zurück. — Zum blinden Versuch werden 25 cm³ Hehnerscher Bichromatlösung mit 50 cm³ Schwefelsäure (250 g in 1 l) und Wasser auf 500 cm³ aufgefüllt und davon 50 cm³ mit Thiosulfat titriert.

1 cm³ n_{10} -Thiosulfat entspricht 0,000 657 57 g Glycerin. Bei genau hergestellter Bichromatlösung kann der blinde Versuch im allgemeinen entbehrt werden. Bei wesentlicher Abweichung der Temperatur der Lösungen von 15°, ist die Titeränderung wie folgt zu berücksichtigen:

Temperatur der Bichromatlösung °C	Titer der Thiosulfat- lösung von 15° cm ³	Temperatur der Bichromatlösung °C	Titer der Thiosulfat- lösung von 15° 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		

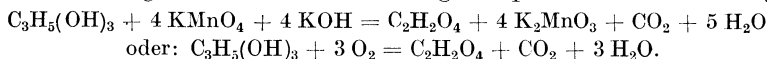
¹⁾ Seifensiederztg. **41**, 1194, 1301 (1914),

²⁾ Chem. Umsch. **23**, 45 (1916).

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. Bei Rohglyzerinen läßt man die abgewogenen 25 g mit 100 cm³ dest. Wasser und 2–3 cm³ 10proz. Kalilauge $\frac{1}{2}$ h am Rückflußkühler schwach sieden, filtriert nach dem Erkalten in das Meßkölbchen und wäscht gut nach. Weitere Verarbeitung wie oben angegeben.

b) Reinglyzerin.

1. Bestimmung nach Benedikt und Zsigmondi beruht auf der Oxydation des Glyzerins zu Oxalsäure durch Einwirkung von Permanganat in alkalischer Lösung, entsprechend der Gleichung



2–3 g Fett werden mit Kalihydrat und reinem Methylalkohol verseift. Aus der Seife werden die Fettsäuren nach S. 561 abgeschieden und gut ausgewaschen. Die vereinigten mineral-sauren Wässer werden durch Filtrieren geklärt, man wäscht nach, neutralisiert mit Kalilauge, setzt noch 10 g Ätzkali in 300 cm³ Wasser hinzu und läßt in der Kälte unter Umschütteln soviel einer 5proz. Permanganatlösung zufließen, bis die Flüssigkeit blau oder schwärzlich gefärbt ist. Nach $\frac{1}{2}$ std. 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 $\frac{1}{2}$ h, kühlt auf etwa 60° ab und titriert die Oxalsäure unter Zusatz von Schwefelsäure mit $\frac{n}{10}$ -Permanganatlösung.

2 Mol. Permanganat entsprechen 5 Mol. Glyzerin, denn die Oxydation der Oxalsäure erfolgt in saurer Lösung nach folgendem Schema:
 $5 \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 + 2 \text{KMnO}_4 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = 8 \text{H}_2\text{O} + 10 \text{CO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{MnSO}_4$.

Das Verfahren liefert nur genaue Ergebnisse, falls außer Glyzerin keine in alkalischer Lösung zu Oxalsäure oxydierbaren Stoffe zugegen sind¹⁾.

2. Extraktionsverfahren von A. A. Shukoff und P. J. Schestakoff²⁾ hat sich nach Mitteilung aus Industriekreisen bewährt. Nach W. Landsberger³⁾ stimmen die Resultate der Extraktionsmethode und des Azetinverfahrens gut überein, vereinzelt fallen die Werte der ersteren etwas höher aus.

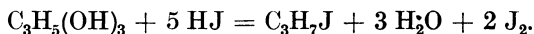
¹⁾ Ber. 45, 2825 (1912).

²⁾ Z. angew. Chem. 18, 294 (1905).

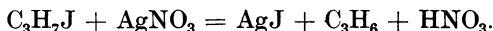
³⁾ Chem. Umsch. 12, 150 (1905).

Das bei Temperaturen unter 80° zur Sirupdicke eingedampfte Glycerin wird, mit entwässertem Natriumsulfat gemischt, im Soxhlet mit Azeton ausgezogen; nach Abdestillieren des Lösungsmittels (Temperatur nicht über 80°) ist das zurückbleibende Glycerin zu wägen.

3. Verfahren von Zeisel und Fanto¹⁾ beruht auf der Bildung von Isopropyljodid bei der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Glycerin:



Das Isopropyljodid reagiert mit Silbernitrat unter Bildung von Jodsilber und Propylen:



a) Versuchsausführung nach Zeisel-Fanto: 20 g Fett werden mit alkohol. 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 (Fig. 131) und fügt ein Stückchen Bimsstein sowie 15 cm³ wäßrige Jodwasserstoffsäure (Dichte 1,9 = etwa 68 %) hinzu. Bei Untersuchung wasserfreier Substanzen (bei diesen ist die Einwaage so zu bemessen, daß nicht mehr als 0,4 g AgJ entsteht) genügt eine 57proz. Säure von der Dichte 1,7. Nun setzt man das Kölbchen sofort an den Apparat, beginnt gleichzeitig mit dem Einleiten von Kohlensäure durch das Ansatzrohr a (3 Blasen in 1 s) und destilliert bei mäßigem Sieden unter Benutzung eines Glycerinbades. Das Destillat passiert den Aufsatz B, der 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)

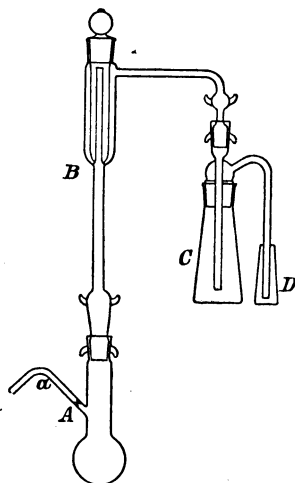


Fig. 131. Apparat zur Glycerinbestimmung nach Zeisel und Fanto.

in Wasser enthält und 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 absol. Alkohol auf 1 l gebracht und nach 24 h, ev. auch vor dem Gebrauch filtriert) beschickten Erlenmeyerkolben, in dem die Umsetzung unter Bildung von Jodsilber

¹⁾ Z. Landwirtsch. Versuchswesen in Österreich 5, 729 (1902).

erfolgt. Zur Sicherheit ist noch ein kleines mit 5 cm³ Silberlösung beschicktes Kölbchen D vorgelegt.

Die Dauer der Destillation beträgt 2—4 h; der Endpunkt wird durch Auswechseln der Auffangflüssigkeit kontrolliert. Zur Bestimmung des gebildeten Jodsilbers bringt man den Inhalt der Vorlage in ein Becherglas, verdünnt auf etwa 450 cm³, gibt 10—15 Tropfen verd. Salpetersäure hinzu und verfährt dann in bekannter Weise. Das gefundene Jodsilber, multipliziert mit 0,3922, ergibt die vorhandene Glycerinmenge.

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 Bariumazetat unschädlich gemacht.

Lewkowitsch¹⁾ hält die Methode zwar für ungenau, jedoch hat F. Schulze²⁾ nachgewiesen, daß sie an Genauigkeit fast alle anderen Verfahren übertrifft. In österreichischen Fabriken wird diese Methode viel angewendet.

β) Modifikation nach Willstätter und Madinaveitia³⁾ vermeidet die Nachteile der Zeisel-Fantoschen Methode (Benutzung von großen Mengen Fett und Jodwasserstoffsäure, Verwendung von alkoholischer Lauge und damit durch Alkohol bedingte Fehlerquelle).

Das Glycerid (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. Dann hält man die Temperatur noch so lange konstant (20—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.

Durch diese Methode wird die große Fettmenge, wie sie Zeisel und Fanto benutzen, überflüssig, und die Verseifung wird vermieden. Die Zahlen, die Willstätter erhält, fallen ein wenig niedriger aus als nach dem Zeisel-Fantoschen Verfahren.

¹⁾ Analysis 1, 311—314.

²⁾ Chem.-Ztg. 29, 976 (1905).

³⁾ Ber. 45, 2825 (1912).

IV. Physikalische Konstanten des reinen Glycerins.

Spez. Gewicht bei 15° 1,2653
 Ausdehnungskoeffizient 0,00062
 Brechungsexponent bei 20° 1,4729

Tabelle 106.

Spez. Gewicht und Brechungsexponenten wäßriger Glycerin-
 lösungen nach Lenz¹⁾.

Wasserfreies Glycerin	Spez. Gew. bei 12-14°	Brechungsindex bei 12,5-12,8°	Wasserfreies Glycerin	Spez. Gew. bei 12-14°	Brechungsindex bei 12,5-12,8°	Wasserfreies Glycerin	Spez. Gew. bei 12-14°	Brechungsindex bei 12,5-12,8°	Wasserfreies Glycerin	Spez. Gew. bei 12-14°	Brechungsindex bei 12,5-12,8°
100	1,2691	1,4758	74	1,1999	1,4380	49	1,1293	1,3993	24	1,0608	1,3639
99	1,2664	1,4744	73	1,1973	1,4366	48	1,1265	1,3979	23	1,0580	1,3626
98	1,2637	1,4729	72	1,1945	1,4352	47	1,1238	1,3964	22	1,0553	1,3612
97	1,2610	1,4715	71	1,1918	1,4337	46	1,1210	1,3950	21	1,0525	1,3599
96	1,2584	1,4700	70	1,1889	1,4321	45	1,1183	1,3935	20	1,0498	1,3585
95	1,2557	1,4686	69	1,1858	1,4304	44	1,1155	1,3921	19	1,0471	1,3572
94	1,2531	1,4671	68	1,1826	1,4286	43	1,1127	1,3906	18	1,0446	1,3559
93	1,2504	1,4657	67	1,1795	1,4267	42	1,1100	1,3890	17	1,0422	1,3546
92	1,2478	1,4642	66	1,1764	1,4249	41	1,1072	1,3875	16	1,0398	1,3533
91	1,2451	1,4628	65	1,1733	1,4231	40	1,1045	1,3860	15	1,0374	1,3520
90	1,2425	1,4613	64	1,1702	1,4213	39	1,1017	1,3844	14	1,0349	1,3507
89	1,2398	1,4598	63	1,1671	1,4195	38	1,0989	1,3829	13	1,0332	1,3494
88	1,2372	1,4584	62	1,1640	1,4176	37	1,0962	1,3813	12	1,0297	1,3480
87	1,2345	1,4569	61	1,1610	1,4158	36	1,0934	1,3799	11	1,0271	1,3467
86	1,2318	1,4555	60	1,1582	1,4140	35	1,0907	1,3785	10	1,0245	1,3454
85	1,2292	1,4540	59	1,1556	1,4126	34	1,0880	1,3772	9	1,0221	1,3442
84	1,2265	1,4525	58	1,1530	1,4114	33	1,0852	1,3758	8	1,0196	1,3430
83	1,2238	1,4511	57	1,1505	1,4102	32	1,0825	1,3745	7	1,0172	1,3417
82	1,2212	1,4496	56	1,1480	1,4091	31	1,0798	1,3732	6	1,0147	1,3405
81	1,2185	1,4482	55	1,1455	1,4079	30	1,0771	1,3719	5	1,0123	1,3392
80	1,2159	1,4467	54	1,1430	1,4065	29	1,0744	1,3706	4	1,0098	1,3380
79	1,2122	1,4453	53	1,1403	1,4051	28	1,0716	1,3692	3	1,0074	1,3367
78	1,2106	1,4438	52	1,1375	1,4036	27	1,0689	1,3679	2	1,0049	1,3355
77	1,2079	1,4424	51	1,1348	1,4022	26	1,0663	1,3666	1	1,0025	1,3342
76	1,2046	1,4409	50	1,1320	1,4007	25	1,0635	1,3652	0	1,0000	1,3330
75	1,2016	1,4395									

Siedepunkt bei 760 mm Druck 290°
 „ „ 50 „ 210°
 „ „ 12,5 „ 179,5°
 „ „ 10 „ 162—163°
 „ „ 0,25 „ 143°.

1) Lunge-Berl. 3, 763.

V. Lieferungsbedingungen für Glycerin für Artilleriezwecke.

(Kaiserl. Werft, Wilhelmshaven,
vor dem Krieg.)

Das Glycerin muß klar, farb- und geruchlos, süß, neutral und ohne freie Säure sein sowie ein spezifisches Gewicht von 1,151—1,157 bei 15° haben. Wird 1 cm³ Glycerin mit 3 cm³ Zinnchlorürlösung versetzt, so darf diese Mischung im Laufe von 1 h eine dunklere Färbung nicht annehmen. Mit 5 T. Wasser verdünnt darf das Glycerin weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Bariumnitrat-, Ammoniumoxalat- oder Kalziumchloridlösung verändert werden; durch Silbernitratlösung darf es höchstens opalisierend getrübt werden. 5 cm³ sollen, in einer offenen Schale bis zum Sieden erhitzt und angezündet, vollständig bis auf einen dunklen Anflug, der beim stärkeren Erhitzen verschwindet, verbrennen. Wird eine Mischung aus 1 g Glycerin und 1 cm³ Ammoniakflüssigkeit im Wasserbad auf 60° erwärmt und dann sofort mit 3 Tropfen Silbernitratlösung versetzt, so darf innerhalb 5 min in dieser Mischung weder eine Färbung noch eine braunschwarze Ausscheidung erfolgen. 1 cm³ Glycerin darf, mit 1 cm³ Natronlauge erwärmt, sich weder färben, noch Ammoniak oder einen Geruch nach leimartigen Substanzen entwickeln. 1 cm³ Glycerin darf, mit 1 cm³ Schwefelsäure gelinde erwärmt, keinen unangenehmen Geruch abgeben.

Probenitrierung für Dynamitglycerin nach Heller¹⁾.

20 g des Glycerins läßt man 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, engen Meßzylinder übergeführt und beobachtet, ob die Scheidung der zunächst trüben Emulsion in eine obere blanke Nitroglycerinschicht und in eine untere Säureschicht schnell bzw. spätestens innerhalb 10 min vor sich gegangen ist, und ferner, ob sich die Trennungsfäche von Säure und Nitrat spiegelnd blank zeigt oder nicht.

D. Seifen.

I. Technologisches²⁾.

Seifen, d. h. die Alkalisalze der höheren Fettsäuren, werden entweder durch Versieden oder kaltes Verseifen von Fetten oder von Fettsäuren mit starken Laugen oder Soda und Pottasche

¹⁾ Einheitsmethoden S. 89.

²⁾ F. Goldschmidt, Fettsäure, Glycerin und Seifen in R. O. Herzogs „Chemische Technologie der organischen Verbindungen“. Heidelberg 1912. Verl. C. Winter. Ubbelohde-Goldschmidt, Bd. 3, S. 396 ff.

gewonnen. Seit langer Zeit ist bereits vor dem Krieg die Gewinnung der Seifen aus den Fettsäuren bevorzugt worden, weil die hierzu nötige vorhergehende Spaltung der Fette im Autoklaven, nach Twitchell oder durch Enzyme (s. S. 599 ff.) durch die gleichzeitige Gewinnung eines verhältnismäßig reinen Glycerins lohnender wurde. Nach den Kriegsverordnungen dürfen zur Gewinnung von Schmier- und Leimseifen zwecks Schonung der Glycerinbestände nur die freien Fettsäuren benutzt werden. Das Kребitzverfahren beruht darauf, daß aus den Fetten durch Verseifen mit Ätzkalk Kalziumseifen hergestellt und letztere nach dem Abfiltrieren und Auslaugen des Glycerins durch Wasser mit Natriumkarbonat in Natriumseifen umgesetzt werden. Dieses besonders zur Herstellung feiner Toiletteseifen benutzte Verfahren liefert sehr helle und vollständig neutrale Seifen.

Das Verseifen der Fette erfolgt in großen schmiedeeisernen Kesseln. Aus diesen gelangt die Seife in Kühlkästen oder in Kühlpressen; in letzteren wird innerhalb kurzer Zeit die dickflüssige heiße Seife in harte Seife verwandelt. 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, Broyeusen, zu feinen Blättern gewalzt, die in einer Strangpresse, Peloteuse, in kompakte Riegel gepreßt werden.

Als Rohmaterial zur Seifenfabrikation dienen fast alle pflanzlichen und tierischen Fette, jedoch, abgesehen von Fetten für Toilette- und medizinischen Seifen, meistens nur billigere Fette; auch gehärtete Öle (S. 592 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.

Während des Krieges hat die Seifenindustrie in weitestem Maße sich der Notwendigkeit angepaßt, geringwertige Abfallfette, z. B. den Fettschlamm aus Fettfängern, aus Bleicherde extrahierte Ölreste u. dgl. nach Abspaltung des Glycerins zu verarbeiten.

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. 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 vor dem Krieg vom „Verband der Seifenfabrikanten Deutschlands“ für reine Schmierseifen angegebene Definition verlangt für diese einen Mindestgehalt von 36% Fettsäure (als Hydrat berechnet).

Harte oder Natronseifen werden entweder durch kaltes Rühren der Fette (für Toiletteseife besonders Kokos- und Palmkernöl) 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 Kokosöl gewonnenen Seifen enthalten mehr Wasser als die durch Aussalzen mit Kochsalz gewonnenen Kernseifen, welche einen Wassergehalt von 10–30% in der Regel haben. Die kalt gerührten Seifen enthalten stets noch Glycerin (bei Verarbeitung von Neutralfetten), überschüssiges Alkali und Verunreinigungen, häufig Füllstoffe.

Unter „Schleifen“ der Seifen 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 körnig-klumpig war, wird sie durch das „Schleifen“ makroskopisch homogen und hat, erkaltet, ein glattes, nicht fleckiges Aussehen. Die üblichen Hausseifen, z. B. die glatte weiße Kernseife, venetianische Seife und Sulfurölseife für technische Zwecke sind „geschliffene“ Kernseifen. Das Schleifen bezweckt also ein Glätten der rauhen Kernseife.

Nach der vom Verband der Seifenfabrikanten angegebenen Definition ¹⁾ ist in Friedenszeiten „Kernseife“ eine aus festen oder

¹⁾ Seifensiederztg. 40, 741 (1913).

flüssigen Fetten oder Fettsäuren mit oder ohne Harzzusatz gesottene reine, von irgend welchen Füllstoffen freie Seife, die wenigstens 60% Fettsäuren einschließlich Harzsäuren (als Hydrat berechnet) enthält.

Bei Toiletteseifen, z. B. der Lanolinseife, läßt man vielfach einen kleinen Überschuß (etwa 0,06—0,08 %) freies Alkali in der Seife, um für die bei der sog. Nachverseifung in der abgelassenen noch warmen und halbflüssigen Seife stattfindende Umsetzung zwischen Fettsäuren oder Fett und Alkali genügende Mengen des letzteren verfügbar zu haben. Die Lanolinseife enthält außerdem noch 8—10% nach der Verseifung zugesetztes gereinigtes Wollfett (Lanolin); sie ist also eine sog. überfettete Seife. Für Waschseifen sind solche Zusätze natürlich nicht angebracht, während sie auf der 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 viskos 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.

Transparentseifen, sog. Glycerinseifen sind Leimseifen, bei denen durch Zusatz von Alkohol oder Zucker einer Vergrößerung der Kolloidteilchengröße entgegengewirkt und die Kristallisation 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 nach Be-

obachtungen von Bergo¹⁾ auch zur Erzielung einer besseren Schaumkraft der Seifen bewährt. Denselben Effekt bezweckt ein D.R.P. von Schrauth²⁾ Nr. 275 171, nach welchem den aus harten Fetten hergestellten fertigen Seifen 5—15 % Rizinusöl-fettsäure oder Sulfofettsäure oder oxydierte geblasene Fettsäuren zugesetzt werden. 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 erzeugt Schrauth auch nach einem D.R.P. Nr. 275 172 bei gleichzeitiger Gegenwart von Kresolen, namentlich von solchen, die im Benzolkern substituiert sind, dauernder wirksame Phenolseifen.

II. Kolloidale Natur und Hydrolyse wäßriger Seifenlösungen³⁾.

Neueren Ansichten zufolge ist die Seife ein Kolloid, d. h. ihre wäßrige Lösung ist keine echte Lösung, sondern enthält die festen Stoffteilchen nur in so feiner Verteilung, daß sie mit bloßem Auge nicht wahrnehmbar sind. Während echte Lösungen im Ultramikroskop optisch leer sind, zeigen in diesen Seifenlösungen vom Kapronat an submikroskopische Teilchen, vom Laurinat an submikroskopische und mikroskopische Teilchen. Im besonderen gehört die Seife zu den Emulsoiden, d. h. denjenigen Kolloiden, die sich zu zwei zusammenhängenden, tropfbaren Flüssigkeitsschichten koagulieren lassen. Aus der kolloidalen Lösung kann das Gel Seife durch Zusatz von Elektrolyten koaguliert werden, was beim Aussalzen der Kernseifen praktisch verwertet wird; die Gele zeigen das typische Verhalten fester Kolloide, Teile des zum Ausfällen benutzten Elektrolyten zu adsorbieren. Die Seifen der Fettsäuren homologer Reihen sind mit um so weniger Elektrolyt aussalzbar, je höher das Molekulargewicht ist; je ungesättigter eine Säure ist, um so mehr Elektrolyt braucht die Seife zum Aus-

¹⁾ Seifensiederzeitung 41, 140 (1914).

²⁾ Ebenda 40, 1298 (1913).

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.

Tabelle
Äquivalentleitfähigkeit von

Konzentration Mol/1000 g Wasser	1,0	0,75	0,5	0,2	0,1	0,05	0,02	0,01
	Kalisalze							
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
Azetat . . .	176,9	183,9	196,6	221,2	236,5	249,5	262,6	270,4

salzen; bei den natürlichen Fetten richtet sich die Elektrolytkonzentration nach dem Mischungsverhältnis, in welchem die Fettsäuren vorliegen. So wird z. B. das viel Laurinsäure enthaltende Kokosfett 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 Karbonaten.

Die durch das Aussalzen abgeschiedene 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.

Den Einfluß von Elektrolyten auf Viskosität und Leitvermögen von wäßrigen Lösungen von Ammoniakseifen haben F. Goldschmidt und Weißmann¹⁾ festgestellt. Ähnliche Messungen hat J. Kurzmänn²⁾ an den Kalisalzen der Laurinsäure,

¹⁾ Z. Chem. u. Ind. d. Kolloide **12**, 18 (1913).

²⁾ Kolloidchemische Beihefte **5**, 427 (1914).

107.

fettsauren Alkalisalzen.

1,5	1,0	0,75	0,50	0,35	0,20	0,10	0,05	0,01
Natronsalze								
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 89,75°)	129,7	138,6	154,0	—	178,9	195,0	207,8	228,2

Ölsäure und Myristinsäure vorgenommen. Ein Zusatz von Kalilauge erniedrigt zunächst die Viskosität 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 Bains¹⁾ und seiner Mitarbeiter 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 kapronsaure Kalium zeigt ein merkliches Waschvermögen und hinsichtlich der Dichte, des Aussehens und des Leitvermögens der Lösungen Andeutungen jener Anomalien gegenüber dem Azetat, die beim Fortschreiten in der homologen Reihe rasch und regelmäßig zunehmen und schließlich den höheren Seifen ihr charakteristisches Gepräge geben.

Die Äquivalentleitfähigkeit von fettsauren Kalium- und Natriumsalzen bei 90° zeigt obige Tabelle 107.

Der Hydrolysegrad der wässrigen Seifenlösungen, mit Hilfe elektrometrischer Messungen von Wasserstoffketten bestimmt, ist

¹⁾ 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 Martin, J. Chem. Soc. 105, 417 (1914). S. a. Pick, Seifenfabrikant 35, 255, 279, 301, 323 (1915).

bei 90° nur sehr gering, beträgt in verdünnten Lösungen etwa 0,001 Mol im Liter und ist in konzentrierteren Lösungen nur ein Geringes höher. Einige Werte des Hydrolysengrades von Palmitatlösungen bei 90° sind in nachfolgender Tab. 108 angeführt.

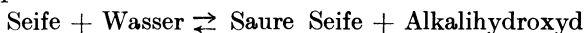
Tabelle 108.
Hydrolysengrade von Alkaliseifen.

Mol in 1000 g Wasser	‰ Hydrolysen- grad	Mol in 1000 g Wasser	‰ Hydrolysen- 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

Diese geringen Hydrolysengrade widerlegen die Annahme von Kahlenberg und Schreiner ¹⁾, daß die Leitfähigkeit der Seifenlösungen im wesentlichen auf das freie Alkali zurückzuführen sei. Da die Siedepunktserhöhung von Seifenlösungen nicht größer ist, als den anwesenden Alkaliionen allein entspricht, können gewöhnliche Palmitationen nicht zugegen sein; Mc Bain nimmt deshalb eine neue Art von elektrizitätsführenden, hochgeladenen Aggregaten (Mizellen) 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 Boden-

¹⁾ Z. physik. Chem. 27, 552 (1898).

körper 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. Natriumchlorid erniedrigt zunächst die Alkalität von Palmitatlösungen, erhöht sie dagegen bei Zusatz in größerer Menge; dies steht im Einklang mit der Regel, daß koagulationsfördernde Einflüsse die Alkalität von Seifenlösungen steigern.

Die Hydrolyse von Seifenlösungen wird vollständig, wenn eine Komponente der Lösung entzogen wird; so kann man nach Krafft und Wiglow¹⁾ die gesamte freie Palmitinsäure aus 1 g Natriumpalmitat gewinnen, wenn man eine Lösung in 400 g Wasser mit heißem Toluol auszieht.

Die Hydrolyse durch gleiche Mengen Wasser soll nach Krafft und Stern beim Natriumstearat größer sein als beim Palmitat. Adler, Wright und Thomson²⁾ kommen dagegen zu dem umgekehrten Resultat.

III. Hydrolyse alkoholischer Seifenlösungen.

Durch Zusatz von starkem Alkohol wird die Hydrolyse der Seife in wäßriger Lösung bei Zimmerwärme aufgehoben; schon in 40 Vol.-% Äthylalkohol ist die Hydrolyse nach Kanitz³⁾ titrimetrisch scheinbar nicht mehr nachweisbar; ein Zusatz von 15 % Amylalkohol soll die gleiche Wirkung haben.

Nach Versuchen von Holde⁴⁾ sind beachtenswerte hydrolytische Abspaltungen freier Fettsäure bei 50 Vol.-% Alkohol als Lösungsmittel bemerkbar, wenn man die neutralisierte Seifenlösung mit Benzin oder Benzol ausschüttelt, weil der Verteilungsgrad

¹⁾ Ber. 28, 2566 (1895).

²⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1885, 630.

³⁾ Ber. 36, 403 (1903).

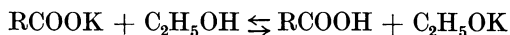
⁴⁾ Z. Elektrochem. 12, 436 (1910).

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 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.

Nach S. v. Schapringer¹⁾ nimmt die hydrolytische Spaltung mit steigendem Molekulargewicht der Fettsäuren zu, während Ölsäure sich als stärkere Säure erweist, d. h. geringere Hydrolyse als gesättigte Säuren aufweist. Zur Zurückdrängung der Hydrolyse genügt bei laurinsaurem Natrium 67% Alkohol, bei myristinsaurem Natrium 75% Alkohol, bei palmitinsaurem Natrium 84%, bei stearinsaurem Natrium 95% Alkohol.

Beim Kochen einer neutralen 95% alkoholischen phenolphthaleinhaltigen Seifenlösung findet nach R. Hirsch²⁾ starke Rötung statt, was nach Schmatolla³⁾ durch eine Alkoholyse der Seife zu erklären sein soll. Holde hat die Versuche von Hirsch unter Ausschluß von Kohlensäure (Abschluß durch ein Natronkalkrohr) bestätigt. Goldschmidt⁴⁾ 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.

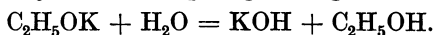
¹⁾ Dissertation, Karlsruhe 1911.

²⁾ Ber. 35, 2874 (1902).

³⁾ Ebenda S. 3905; Chem.-Ztg. 28, 212 (1904).

⁴⁾ Chem.-Ztg. 28, 302 (1904).

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. Schrapinger), 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.

IV. 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 Alkalihydroxyds eine viel zu geringe ist, um in der verdünnten Lösung z. B. Neutralfett irgend wie verseifen zu können. Besitzt doch sogar nach Reychler¹⁾ selbst eine freie Säure, die Cetylsulfonsäure, Waschwirkung. Wichtig ist vielmehr die Fähigkeit der wässrigen Seifenlösungen, Fette oder Mineralöle zu emulgieren oder zu lösen, und dadurch von der Faser zu entfernen. Die in den Seifenlösungen nach Reychler¹⁾ vorhandenen polymolekularen Mizellen nehmen geringe Mengen des fettigen Schmutzes auf. Wenn die fettbeladenen Mizellenkerne imstande bleiben, den Mechanismus der Pseudoauflösung im Gang zu halten, so ist die Emulgierung des fettartigen Schmutzes erreicht. Die Seife erniedrigt stark die Oberflächenspannung zwischen Fett und Wasser, dringt infolge ihres Benetzungsvermögens in die feinsten Kapillaren des zu reinigenden Stoffes ein und ermöglicht dadurch eine Benetzung und Emulgierung der fettigen Verunreinigungen. Die Erniedrigung der Grenzflächenspannung zwischen Wasser und Öl durch Seifenlösung haben Donnan und Potts²⁾ experimentell bestimmt und bei $n/_{300}$ -Lösungen ein Optimum der Emulgierungsfähigkeit festgestellt. Nach Plateau³⁾ und Quincke⁴⁾ beträgt die Oberflächen-

¹⁾ Z. Chem. u. Ind. d. Kolloide **12**, 277 (1913); **13**, 252 (1913).

²⁾ Ebenda **7**, 208 (1910).

³⁾ Pogg. Ann. **141**, 44.

⁴⁾ Ann. d. Phys. **35**, 592 (1888).

spannung der Seifenlösungen nur 40% von der des reinen Wassers; Wasser steigt in Kapillaren 2,6 mal so hoch als Seifenlösung; beim Ausfließen aus dem Stalagmometer, einer Tropfenzählbürette, bildet Seifenlösung 2,6 mal so viel Tropfen wie Wasser. Das Schäumen der Seifen beruht nach Stiepel¹⁾ 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 bilden. Nach W. Spring²⁾ spielt die adsorbierende Wirkung der Seife gegenüber Kohle (Ruß), Eisenoxyd, Ton usw., die mit Seifen an Glas, Porzellan, Haut u. dgl. nicht haftende Adsorptionsverbindungen liefern, eine wesentliche Rolle bei der Reinigungswirkung der Seife.

Die adsorbierende Wirkung gegenüber Schmutz- und Fettteilchen spielt auch bei den Tonwaschmitteln, welche schon in den ältesten Zeiten benutzt wurden, sowie bei neueren anorganischen kolloidalen Waschmitteln die Hauptrolle, z. B. bei Eupolin (Magnesiumhydroxyd) und Kollodor (Magnesiumsilikat) von E. de Haen. Basische kolloidale Waschmittel, welche mit freien Fettsäuren unlösliche Seifen geben, sind natürlich bei Gegenwart solcher Fettsäuren, z. B. bei sauren Ölen ungeeignet.

Kalisalze der gesättigten Fettsäuren besitzen nach Reichenbach³⁾ beträchtlichen Desinfektionswert, 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 Bechhold⁴⁾ im Reagenzglas 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 Reagenzglas 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

¹⁾ Seifensiederztg. **35**, 331, 396, 420 (1908).

²⁾ Z. Chem. u. Ind. d. Kolloide **4**, 161 (1909); **6**, 11, 109, 164 (1910).

³⁾ Z. Hyg. u. Infektionskr. **59** (1908); Seifensiederztg. **35**, 617, 641 (1908).

⁴⁾ Z. Hyg. u. Infektionskr. **77**, 436 (1914).

von Seifen mehr oder weniger der Haut gegenüber wirkungslos. Der Grund hierfür liegt in der großen dynamischen Oberflächenspannung wässriger und alkoholischer Seifenlösungen, welche einem schnellen Eindringen dieser Lösungen in die Hautkapillaren entgegensteht. Reiner Alkohol gibt wegen seiner geringen Oberflächenspannung ein schnell wirkendes und in die Hautkapillaren eindringendes Desinfiziens.

Über die Prüfung der Waschwirkung s. S. 640.

V. Prüfung der Seifen.

(Unter Mitwirkung von J. Davidsohn, Berlin.)

a) Probeentnahme. Zur Prüfung dient eine gute Durchschnittsprobe aus dem Innern der Seife, da diese an der Oberfläche beim Liegen austrocknet. Wegen ihres hygroskopischen Charakters müssen die Seifenproben möglichst schnell gewogen werden.

b) Wasser und bei 105° flüchtige Stoffe. 5 g Seife werden mit 15 g ausgeglühtem Sand zur Verhütung des Zusammenschmelzens gemengt, 1 h bei 60–70° und darauf nach Zerdrücken der Seife mit dem mit der Schale gewogenen Glasstab bis zur Gewichtskonstanz bei 100–105° getrocknet. Der Gewichtsverlust der Seife stellt den Gehalt an Wasser dar (Konventionmethode), falls nicht noch andere flüchtige Stoffe, wie Terpentinöl, Benzin, Alkohol, zugegen waren. In letzterem Falle wird das Wasser nach Marcusson (S. 104) unter Zugabe einer erheblichen Menge trockenen Kochsalzes zur Vermeidung des starken Schäumens oder durch Differenzanalyse ermittelt.

Bei alkoholhaltigen, sog. Transparentseifen findet sich der größte Teil des Alkohols in der unter dem Xylol abgesetzten Wasserschicht; durch Bestimmung des spez. Gewichts derselben wird mit Hilfe der Tab. 127 der Alkoholgehalt und mithin der richtige Wassergehalt ermittelt.

Bei Seifen, die Benzin und andere Lösungsmittel enthalten, wird nach dem Zersetzen mit verd. Schwefelsäure destilliert, die übergegangenen Kohlenwasserstoffe werden vom Wasser im kleinen Scheidetrichter getrennt und nach S. 343 ff. näher untersucht.

c) Gesamtfett. Unter Gesamtfett versteht man bei Seifen die Summe der fettartigen Bestandteile, nämlich Fettsäuren, Neutralfett, Harzsäuren und Unverseifbares.

1. Hehnersches Verfahren. Die aus 10–20 g Seife durch Mineralsäure unter Erwärmen nach S. 561 abgeschiedenen Fettsäuren werden nach dem Auswaschen der Mineralsäure gewogen (Konventionmethode). Bei Kokosfett- und Palmkernölseifen wird wegen des großen Gehalts an wasserlöslichen Säuren nach dem Zusatz der verd. Schwefelsäure mit Kochsalz ausgesalzt.

2. Wachskuchenmethode¹⁾ ist handlicher als das Hehnersche Verfahren; man vermeidet bei ihr Fettsäureverluste, die bei letzterem Verfahren beim Überführen vom Zersetzungsgefäß auf das Filter usw. entstehen können.

In eine mit Glasstab und etwa 5–10 g Paraffin oder Zeresin gewogene Schale gibt man 5 g Seife und erwärmt nach dem Auflösen derselben in destilliertem Wasser und Zersetzen mit verdünnter Salzsäure so lange auf dem Wasserbade, bis die Masse klar ist. Nach dem völligen Erkalten hebt man mit dem Glasstab den Fettkuchen hoch, gießt das Wasser ab, schmilzt den Kuchen mit destilliertem Wasser abermals auf und läßt wieder erkalten, wodurch der Kuchen vollständig frei von Salzsäure wird. Man hebt den Kuchen hoch, gießt das Wasser ab und erwärmt die Schale mit dem Kuchen auf dem Wasserbade unter Zusatz von etwas Alkohol so lange, bis alles Wasser verdampft ist. Hierauf wird gewogen. Zur Umrechnung des Fettsäurehydrats in Fettsäureanhydrid gilt die Beziehung: im Mittel 100 T. Fettsäurehydrat gleich 96,75 T. Fettsäureanhydrid.

Bei mit Mehl u. dgl. gefüllten Seifen bleibt ein großer Teil der Füllstoffe im Kuchen zurück. Auch in den Tonseifen (K.-A.-Seifen) kann das Gesamtfett nach dieser Methode nicht bestimmt werden, da der Ton die abgeschiedenen Fettsäuren in hohem Maße zurückhält. Zuverlässige Resultate erhält man durch Extraktion der mit Sand verriebenen Seife im Soxhletapparat mittels abs. Alkohols. Nach Abdestillieren des Alkohols wird in der zurückbleibenden tonfreien Seife das Gesamtfett nach einer der angegebenen Methoden bestimmt²⁾.

3. Verfahren von Hefelmann und Steiner (s. S. 561), das auf Wägung der Fettsäuren als Kalisalze beruht, liefert bei Gegenwart von niedriger molekularen Fettsäuren (z. B. aus Kokosfett, Palmkernfett), die in den sauren Waschwässern löslich sind, genauere Werte als Verfahren 1 und 2. Bei der Trocknung der Alkalisalze von Leinöl an der Luft, können Fehler durch Oxydation ungesättigter Säuren entstehen, weshalb die Trocknung im Kohlensäurestrom vorzunehmen ist.

4. Titrierverfahren von F. Goldschmidt³⁾ dient zur Fettsäurebestimmung bei Gegenwart leicht flüchtiger niederer Fettsäuren. Die Wägung der ausgeätherten Fettsäure wird durch Titration der Ätherlösung ersetzt, nachdem das Molekulargewicht der Fettsäure an einer gesondert abgeschiedenen Probe bestimmt worden ist.

5. Die mit der Huggenbergschen Scheidebürette erzielten Ergebnisse⁴⁾ haben nur für die Fabrikpraxis Wert, ohne Anspruch auf größere Genauigkeit zu erheben.

¹⁾ Krüger, Chem.-Ztg. 30, 123 (1906).

²⁾ Über Analyse tonhaltiger Seifen vgl. auch Stiepel, Seifenfabrikant 36, 493 und 566 (1916), Stadlinger, ebenda S. 654, Grün und Janko, ebenda S. 705, Thieme, ebenda S. 739, Scholze, Seifenfabrikant 37, 419 (1917).

³⁾ Seifenfabrikant 24, 201 (1904).

⁴⁾ Einheitsmethoden S. 50.

d) Berechnung der Ausbeute einer Seife auf Grund des Fettsäuregehalts.

Die Menge Seife, die man aus 100 kg Fettansatz erhält, die sog. Ausbeute der Seife, läßt sich aus dem ermittelten Fettsäuregehalt der Seife berechnen. Eine aus Neutralfetten gesottene Kernseife habe einen Fettsäuregehalt nach c) zu 62,3%. Im Mittel entsprechen 100 T. Neutralfett 95 T. Fettsäure. Wenn 62,3 T. Fettsäure 100 T. Seife geben, so geben 95 Fettsäure (= 100 Fettansatz) 152,5 Seife, d. h. die Ausbeute ist 152,5%.

Bestand der Fettansatz aus einem Gemisch von Neutralfett und Fettsäuren oder Harz, so muß für die Ausbeuteberechnung das Verhältnis von Neutralfett zu Fettsäuren bekannt sein.

e) Freie Fettsäure. Gibt eine Seife in kalter alkoholischer Lösung keine Rotfärbung mit Phenolphthalein, so ist meist freie Fettsäure oder unverseiftes Neutralfett zugegen. Die Bestimmung der freien Säure erfolgt durch Lösen von 10 g Seife in neutralisiertem etwa 60% Alkohol und Titration mit n_{10} -Kalilauge. Der Alkaliverbrauch wird als % Ölsäure (s. S. 100) ausgedrückt.

f) Unverseiftes Neutralfett. Das nach c isolierte Gesamtfett wird in alkoholischer Lösung mit n_{2} -Kalilauge bis zur schwachen Rötung von Phenolphthalein titriert und dann nach Spitz und Hönig (s. S. 286) ausgezogen. Beim Eindampfen der Benzinlösung hinterbleibt Neutralfett + Unverseifbares. Der gewogene Rückstand wird mit überschüssiger alkoholischer n_{2} -Kalilauge verseift und nun nach Spitz und Hönig abermals ausgezogen. Das so erhaltene Unverseifbare von der Summe Neutralfett + Unverseifbares subtrahiert ergibt den Gehalt an unverseiftem Neutralfett (Konventionsmethode).

g) Gesamtalkali. Unter Gesamtalkali versteht man die Summe des freien, des an Kohlensäure (Kieselsäure, Borsäure) und an Fettsäure gebundenen Alkalis.

5–10 g Seife werden in Wasser gelöst und bei Gegenwart von Methylorange mit n_{2} -Schwefelsäure titriert. Aus dem Verbrauch an H_2SO_4 wird das Gesamtalkali berechnet, bei harten Seifen als Na_2O , bei weichen als K_2O . Voraussetzung ist Fehlen von $NaCl$, Na_2SO_4 usw. Sind letztere Stoffe zugegen, so führt am sichersten Aschenbestimmung zum Ziel. 1 cm^3 n_{2} -Schwefelsäure entspricht 15,5 mg Na_2O oder 23,5 mg K_2O .

h) Freies Alkali. Irgendwie erheblicher Alkaliüberschuß ist nicht nur bei Toiletten- und Hausseifen, sondern auch bei den zum Waschen von Wolle und Seide dienenden Seifen zu vermeiden, da das freie Alkali die tierischen Fasern rauh macht und in Festigkeit und Glanz beeinträchtigt. Seidenfärbereien lassen z. T. noch 0,03% freies Na_2O zu, während zum Waschen und Walken starker wollener Tuche 1—1½% freies Alkali in den Walkseifen gestattet

sind. Die direkte Titration des freien Alkalis liefert nach Heermann¹⁾ bei Gegenwart von sehr wenig freiem Alkali infolge der ungenügenden Empfindlichkeit des Phenolphthaleinindikators in alkoholischer Seifenlösung keine zuverlässigen Werte. Das von Heermann angegebene Verfahren (Lösen der Seife in ausgekochtem Wasser, Fällen mit Chlorbariumlösung, Abfiltrieren und Auswaschen des entstehenden Niederschlags von Barytseife und Bariumkarbonat und Titrieren des jetzt im Filtrat vorhandenen freien Alkalis bzw. Bariumhydroxyds mit n_{10} -Salzsäure und Phenolphthalein) ist von Davidsohn und Weber²⁾, sowie später von Bosshard und Huggenberg³⁾ wegen der Hydrolyse der Bariumseife verbessert worden. Die letzteren Autoren fällen die in 50 %-Alkohol gelöste Seife mit Bariumchlorid und titrieren das Filtrat mit n_{40} -alkoholischer Stearinsäurelösung.

Nach Bänninger⁴⁾ liefert die besten Werte die Arbeitsweise von Davidsohn und Weber, was auch von Stiepel bestätigt wurde.

5 g Seife werden am Rückflußkühler in 100 cm³ 60 %-Alkohol gelöst und mit überschüssiger 10 %-neutraler Bariumchloridlösung gefällt. Ohne von dem entstandenen Niederschlag von Barytseife, Bariumkarbonat usw. abzufiltrieren, wird tropfenweise unter ständigem Umschütteln mit n_{10} -Salzsäure bei Gegenwart von Phenolphthalein titriert.

i) **Kohlensaures Alkali.** In der Regel genügt es, den nach Lösen der Seife in abs. Alkohol erhaltenen Filtrationsrückstand in Wasser zu lösen, mit n_{2} -Salzsäure bei Gegenwart von Methylorange zu titrieren und aus dem Salzsäureverbrauch den Karbonatgehalt zu berechnen. Sind außer kohlen-saurem Alkali andere basisch reagierende Stoffe zugegen (Borate, Silikate), so ist der Karbonatgehalt durch Kohlensäurebestimmung mit dem Finkenerschen Apparat⁵⁾ zu ermitteln. Silikate werden durch Kieselsäurebestimmung, Borate nach vorheriger Titration des Gesamtalkalis aus der Differenz berechnet.

k) **An Fettsäure gebundenes Alkali.** Ein aliquoter Teil der nach c) abgetrennten Fettsäuren wird mit n_{10} -Natronlauge neutralisiert. Aus dem Verbrauch an Natronlauge berechnet man das zum Binden der gesamten Fettsäure nötige Alkali. Diese Titration kann gleichzeitig zur Bestimmung des Molekulargewichtes der Fettsäuren (S. 556) dienen. 1 cm³ n_{10} -Natronlauge entspricht, 3,1 mg Na₂O oder 4,7 mg K₂O bzw. 2,2 mg (Na-1) oder 3,8 mg (K-1). Der Gehalt an Reinseife ist dann entweder

1) Chem.-Ztg. **28**, 53 (1904).

2) Seifensiederztg. 1907.

3) Z. angew. Chem. **27**, 11 (1914).

4) Seifenfabrikant **34**, 866 (1914).

5) Mitteilungen **7**, 156 (1889).

die Summe von Na—1 bzw. K—1 und Fettsäurehydrat oder von Na₂O bzw. K₂O und Fettsäureanhydrid.

l) Natur der Fettgrundlage. Das nach c) erhaltene Gesamtfett wird gemäß S. 535 u. ff. geprüft. Etwa vorhandenes Neutralfett sowie unverseifbare Stoffe werden direkt aus der Seifenlösung durch Ausschütteln mit Äthyläther gewonnen. Zur Feststellung der tierischen oder pflanzlichen Herkunft des Fettes ist in den Fällen, in denen die Konstanten der Fettsäuren keine sicheren Schlüsse zulassen, Abscheidung der höheren Alkohole (Cholesterin bzw. Phytosterin) mittels Digitonin und Prüfung des Schm. der Azetate nach S. 553 erforderlich. Auf Tran prüft man mit der Oktobromidprobe nach S. 545.

m) Harz erkennt man qualitativ mittels der Morawskischen Reaktion. Nach Beobachtung von Besson¹⁾ geben die Fettsäuren von Seifen, die aus grünen Sulfurölen hergestellt sind, auch bei Abwesenheit von Harz die Storch-Liebermannsche Reaktion, weshalb bei positivem Ausfall der Farbenreaktion noch Jodzähl und Refraktion zur Entscheidung der Gegenwart von Harz herangezogen werden sollen.

Zur quantitativen Bestimmung dient das nachfolgend beschriebene Verfahren von Wolff und Scholze²⁾, das gegenüber dem Verfahren von Holde und Marcusson³⁾ den Vorzug der schnelleren Ausführbarkeit hat. Das Prinzip dieser Bestimmungen ist die von Twitchell gemachte Beobachtung, daß Fettsäuren sich verestern lassen, während Harzsäuren unverestert bleiben. Da bei der von Twitchell angegebenen Veresterung mit gasförmiger Salzsäure unter Eiskühlung noch einige Prozent Fettsäure unverestert bleiben, haben Holde und Marcusson mit dieser Operation die Behandlung nach Gladding⁴⁾ verbunden, nach welcher Fettsäuren in Äther-Alkohol unlösliche Silbersalze bilden, während harzsaures Silber in Lösung bleibt. Die gleiche Trennung erreichen Wolff und Scholze einfacher durch zweimalige Veresterung mit Methylalkohol und Schwefelsäure.

2—5 g Fettsäure werden in 10—20 cm³ Methylalkohol 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% Kochsalzlösung wird mit Äther ausgeschüttelt, die wässrige Schicht abgelassen und noch 1—2 mal mit Äther ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden mit Kochsalzlösung mineralsäurefrei gewaschen und nach Zusatz von Alkohol mit alkohol. n/2 Kalilauge titriert. Aus der Anzahl a cm³ Kalilauge und der Substanzmenge m berechnet sich der angenäherte Harzgehalt zu $a \cdot 17,76/m - 1,5$, wenn man 160 als mittlere Säurezahl der Harzsäuren und 1,5 % als Korrektur für unveresterte Fettsäuren annimmt.

Nach Zugabe von noch 1—2 cm³ alkohol. Kalilauge wird die ätherische Lösung mit Wasser mehrmals gewaschen; Washwasser und Seifenlösung werden auf ein kleines Volumen eingedampft, angesäuert und nach Zufügen

¹⁾ Seifenfabrikant **31**, 202 (1911).

²⁾ Chem.-Ztg. **38**, 369, 382, 430 (1914).

³⁾ Mitteilungen **20**, 46 (1902).

⁴⁾ Williams, Analyst **15**, 169.

der gleichen Menge konz. Kochsalzlösung 2–3 mal mit Äther ausgezogen. Die ätherische Lösung wird mit geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet und eingedampft; der Eindampfungsrückstand wird nach dem Erkalten in 10 cm³ absol. Alkohol gelöst und nach Zusatz von 5 cm³ einer Mischung von 1 Rtl. Schwefelsäure und 4 Rtl. Alkohol 1½–2 h bei Zimmerwärme stehen gelassen. Nach Zusatz der 7–10fachen Menge 10% Kochsalzlösung wird 2–3 mal ausgeäthert und die Ätherauszüge nach Neutralisation mit alkohol. Kali mehrfach mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Kalilauge gewaschen; den vereinigten wässrig-alkoholischen Extrakten werden nach Verjagen des Alkohols, Ansäuern und Kochsalzzusatz die Harzsäuren durch mehrfaches Ausäthern entzogen. Die vereinigten Ätherauszüge werden nach zweimaligem Waschen mit verd. Kochsalzlösung und Trocknen mit geschmolzenem Natriumsulfat eingedampft. Die in % umgerechnete Menge der isolierten Harzsäuren ergibt durch Multiplikation mit dem Faktor 1,07 den Kolophoniumgehalt (als Mittelwert für die unverseifbaren Anteile wurde bei Berechnung dieses Faktors 6,5 % angenommen).

Da nach Versuchen von Fahrion¹⁾ die Äthylester von Oxysäuren unbeständig sind, bleiben letztere bei dem vorstehend beschriebenen Verfahren, ebenso wie nach dem von Twitchell zum größeren Teil unverestert, wodurch sich z. B. bei geblasenen Resinatfirnissen zu hoher Harzgehalt berechnet. Hat man bei der Abscheidung der Harzsäuren in der ätherischen Lösung dunkel gefärbte, z. T. unlösliche Oxysäuren beobachtet, so ist auch durch die zweimalige Veresterung kein genaues Resultat zu erzielen. In diesem Falle werden die nach der ersten Veresterung abgeschiedenen Harz- und Oxysäuren entsprechend dem Harzbestimmungsverfahren von Holde und Marcusson durch die Behandlung mit Silbernitrat nach Gladding, wie folgt, von einander getrennt:

0,4–0,6 g der nach der ersten Veresterung abgeschiedenen Säuren (Gewicht b) werden in einem mit eingeschlifftenem Glasstopfen versehenen 100 cm³ fassenden Meßzylinder in 20 cm³ 95% Alkohol gelöst²⁾. Die alkoholische Lösung wird mit einem Tropfen Phenolphthaleinlösung (bei sehr dunklen Lösungen mit 2–3 Tropfen Alkaliblauf 6 b) und so viel Tropfen einer konz. wässrigen Natronlauge (1 T. NaOH, 2 T. H₂O) unter lebhaftem Bewegen der Flüssigkeit versetzt, daß die Flüssigkeit eben alkalisch reagiert. Den lose verschlossenen Zylinder erwärmt man kurze Zeit im Wasserbade, läßt abkühlen, füllt mit Äther auf 100 cm³ auf, schüttelt durch, fügt 1 g gepulvertes und getrocknetes Silbernitrat hinzu und schüttelt 15–20 min behufs Überführung der Säuren in die Silbersalze. Von dem aus fettsaurem Silber bestehenden Niederschlag werden nach völligem

¹⁾ Farbenztg. 18, 1227 (1911/12).

²⁾ Hat man weniger Säuren erhalten, so werden die nachfolgend angegebenen Mengenverhältnisse der Alkohol-Äthermischung dementsprechend geändert.

Absitzen (ev. über Nacht) mit einer Pipette etwa 70 cm³ der Flüssigkeit in einen zweiten 100 cm³ Zylinder abgezogen, nötigenfalls unter Zuhilfenahme eines Faltenfilters. Diesen, das harzsaure Silber enthaltenden Anteil schüttelt man mit 20 cm³ verdünnter Salzsäure (1 T. konz. Salzsäure, 2 T. Wasser) gut durch, hebt die Ätherschicht ab und schüttelt die wässrige Flüssigkeit noch zweimal mit je 20 cm³ Äther aus. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden mit etwa 20 cm³ Wasser zur Entfernung der Salzsäure durchgeschüttelt, vom Wasser getrennt, in ein Kölbchen filtriert und von der Hauptmenge des Äthers durch Destillation befreit. Der Rückstand, etwa 10 cm³, wird in ein gewogenes Schälchen gespült und eingedampft, endlich durch kurzes Erhitzen auf 110–115° (bis eben zur Klarflüssigkeit) von Feuchtigkeit und anhaftendem Lösungsmittel befreit.

Das Gewicht des Rückstandes *c* rechnet man auf die gesamte zum Gladdingschen Prozeß verwendete Säuremenge *b* um, d. h. es sind bei Verwendung von 70 cm³ Alkohol-Ätherlösung für vorstehende Versuche in 100 cm³

$$d = c \cdot 100/70 \text{ g Harzsäuren.}$$

Aus *d* ergibt sich die Prozentmenge *e* an Harzsäuren in der ursprünglich angewandten Substanz *a* nach der Formel

$$e = d \cdot 100/a,$$

von welchem Wert noch 0,4 % für immer noch vorhandene geringe Mengen von Fettsäuren abzuziehen sind. Für die unverseifbaren Anteile des Kolophoniums hat man im Mittel 8 % zu addieren; der mittlere Harzgehalt ergibt sich demnach zu

$$f = 100 (e - 0,4)/92.$$

Bei einem Harzgehalt von über 20 % ist es vorteilhaft, die unverseifbaren Stoffe des Harzes direkt zu bestimmen, was aber nur zugänglich ist, wenn nicht noch andere unverseifbare Öle zugegen sind.

Die nach Beseitigung der Harzsäuren erhaltene Lösung der Fettsäureester wird dazu mit 25 cm³ alkoholischer n/1-Kalilauge verseift, die Seifenlösung mit 150 cm³ Wasser versetzt und mit je 150 cm³ Äther zweimal ausgezogen. Die Hauptmenge des Äthers wird abdestilliert, der Rest wegen der Flüchtigkeit der unverseifbaren Harzanteile bei Zimmerwärme abgedunstet. Die noch in dem öligen Rückstand vorhandene geringe Menge saurer Seife entfernt man durch Eindampfen mit wenig alkoholischem Kali und Wiederaufnehmen des Rückstandes in Petroläther.

n) Anorganische Zusatzstoffe. Borax, Wasserglas, Kochsalz, Ton, Kreide u. dgl. sind durch Auflösen der getrockneten Seife in absol. Alkohol zu ermitteln und in üblicher Weise weiter zu prüfen ¹⁾).

o) Bei 105° nichtflüchtige organische Zusatzstoffe. Zucker wird nach Behandlung der wässrigen Lösung mit Bleiessig und Natriumkarbonatlösung polarimetrisch oder nach Invertieren mit Säure durch Fehlingsche Lösung nachgewiesen.

Stärke bleibt beim Behandeln der Seife mit abs. Alkohol ungelöst zurück und kann durch die Blaufärbung beim Betupfen mit alkoholischer

¹⁾ Näheres siehe auch Einheitsmethoden S. 60 ff.

Jodlösung qualitativ nachgewiesen werden. Quantitative Bestimmung kann durch Überführung in Stärkezucker durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und Titration mit Fehlingscher Lösung erfolgen.

Gelatine erkennt man an der Ausfällbarkeit mittels Tannin.

Glycerin wird nach Ansäuern und Abscheiden der Fettsäuren im Filtrat nach der Azetinmethode oder nach Steinfels bestimmt (S. 615).

Alkohol wird nach S. 343 abgeschieden und durch die Jodoformreaktion qualitativ bestimmt.

Zur Bestimmung von Karbolsäure und homologen Phenolen, die sich in medizinischen Seifen finden, benutzt man die Unlöslichkeit der fettsauren Salze in konz. Kochsalzlösung, in welcher die Phenolate gelöst bleiben. Es werden 100 g Seife in warmem Wasser gelöst mit 10% Natronlauge zum Neutralisieren versetzt. Mit Äthyläther werden etwa vorhandene Teerkohlenwasserstoffe entfernt. Die alkalische Flüssigkeit behandelt man mit starker Kochsalzlösung, 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 Karbolsäure bzw. Phenole ab¹⁾.

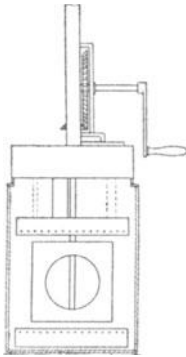


Fig. 132. Waschtestapparat nach Schiewe und Stiepel.

Teer- und Petroleumkohlenwasserstoffe, die zur Erhöhung der reinigenden Wirkung manchmal den Seifen zugesetzt werden, können durch Lösen der Seife in 50%-Alkohol und Ausschütteln nach Spitz und Hönig bestimmt werden. Ermittlung leicht flüchtiger Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzin, s. S. 343.

p) Beispiel einer Seifenanalyse.

Wasser und bei 105° flüchtige Stoffe . . .	38,70%
Gesamtfettsäurehydrat 36,21% gleich . . .	
Gesamtfettsäureanhydrid	35,04 „
Gebundenes Alkali (Na ₂ O)	4,56 „
Reinseife 39,60%	
Kaliumkarbonat	3,93 „
Wasserglas (Na ₂ Si ₄ O ₉)	13,20 „
Glycerin	4,01 „
Indifferente Salze usw. (Differenz) . . .	0,56 „
	100,00%

q) **Washwirkung** wird nach Schiewe und Stiepel²⁾ durch eine praktische Prüfung im „Waschtestapparat“ festgestellt (Fig. 132). Es ist dies ein mit einem Rührwerk versehener Glaszylinder von 3 l Inhalt, in welchem

¹⁾ Vgl. a. E. Schmidt, Pharm. Chem. 1896. 913.

²⁾ Seifenfabrikant 36, 737, 754 (1916).

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 $\frac{1}{2}$ %-Seifenlösung von etwa 45–50° in den Apparat, wäscht etwa 20 min, entfernt die Waschlauge und spült 3mal 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.

Heermann benutzt statt Ruß oder Lindenkohle für Waschversuche eine wäßrige Indigosuspension (chem. rein künstl. Indigo 1:1000 Wasser), weil dieser in gleichmäßiger Beschaffenheit überall erhältlich ist.

E. Seifenpulver.

(Unter Mitwirkung von J. Davidsohn, Berlin.)

Die Seifenpulver stellen eine für manche Zwecke handlichere Form der Seife dar; sie enthalten aber meistens in großer Menge die bekannten Seifensurrogate bzw. Füllstoffe wie Wasserglas, Soda, sauerstoffentwickelnde Substanzen usw. neben kleinen Mengen Seife. Für „Seifenpulver“ wurde früher ein Mindestfettsäuregehalt von 30% verlangt, während Erzeugnisse mit geringerem Fettsäuregehalt als „Waschpulver“ bezeichnet wurden¹⁾. Während des Krieges wurden die Ansprüche erheblich herabgesetzt und unter der Bezeichnung „K.-A.-Seifenpulver“ ein Normalseifenpulver von 5% Fettsäurehydratgehalt und 40 bis 50% Sodagehalt eingeführt.

Als sauerstoffentwickelnde Substanzen kommen Natriumsuperoxyd, Perborate, Perkarbonate, Persulfate in Frage.

Zur qualitativen Prüfung auf aktiven Sauerstoff entwickelnde Körper wird die Probe mit Wasser, verdünnter Schwefelsäure und Chloroform durchgeschüttelt und die saure wässrige Schicht abgehoben. Man überschichtet sie mit Äther, fügt einige Tropfen einer verdünnten Kaliumbichromatlösung zu und schüttelt durch. Bei Gegenwart sauerstoffabspaltender Substanzen ist der Äther durch Überchromsäure blau gefärbt. Andere qualitative Reaktionen sowie die quantitative Bestimmung des aktiven Sauerstoffs durch direkte Titration mit Permanganat bzw. bei Gegenwart von Ferroammoniumsulfat siehe „Einheitsmethoden“ S. 66–70. Vgl. auch Litterscheid und Guggiari²⁾, sowie Grün und Jungmann³⁾.

¹⁾ Seifensiederztg. **38**, 653 (1911).

²⁾ Chem.-Ztg. **37**, 677, 690 (1913).

³⁾ Seifenfabrikant **36**, 53 (1916).

Tabelle 109.
VI. Lieferungsbedingungen der Staatsbahnen¹⁾.

Material	Staat	Äußere Erscheinungen	Gehalt an Fettsäuren mindestens %	Sonstige Eigenschaften
Schmierseife	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 23° sich nicht zieht. Tran und überriechende Fette dürfen zur Seife nicht verwendet werden. Zusatz von Harz ist bis zu 5% des verwendeten Fettes zulässig.
	Bayern 1900	hellbraun, an den Kanten hell durchscheinend, Konsistenz auch im Sommer noch dick-salbenartig, zähe	35	Muß reinste harzfreie, Ölseife sein, soll keine fremdartigen, namentlich ätzenden Bestandteile sowie Beschwe-rungsmittel haben und Putz- und Schmirzwecken ent-sprechen. Wasser darf 45%, Asche (Kali) 10%, Verun-reinigungen 3,85% nicht übersteigen. Unverseifbares 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 durch-scheinend	35	Reinste, harzfreie Ölseife, darf keine fremdartigen, na-mentlich ätzenden Bestandteile, Stärkemehl, Erdme-talloxyde enthalten. Muß Putzwecken und, im Wasser gelöst, Schmirzwecken dienen und in lauem Wasser sich gleichmäßig verteilen. Farben ausgeschlossen. Mi-neralöl und unverseifbares Fett sind unzulässig. Aschen-gehalt (abgesehen von gebundenem Alkali) unter 5%, Spuren von freiem Alkali.

Schmier- seife	Baden 1910	dicksalbenartig, zähe, hell- braun, an den Kanten durch- scheinend	35	Reinste, harzfreie Ölseife, ohne fremde Beimischung und Beschwerungsmittel, desgl. frei von Mineralöl, Mi- neralfetten und unverseiftem Fett, nur geringen Gehalt an freiem Alkali besitzend. Beim Lagern dürfen sich keine flüssigen Ausscheidungen bilden. Aschengehalt nicht über 5%.
	Reichslande 1912	klar und durchscheinend, darf keinen schlechten Geruch 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- atmen, ranzigen Öl hergestellt sein. 8% Kali enthaltend.
	Preußen 1906	darf keinen besonders auffäl- ligen Geruch besitzen, d. h. weder überreichend noch künstlich wohlriechend	60	Soll neutrale Kernseife sein. Frei von Harz, Kiesel- säure, Kieselsäuren Salzen, Ton, Stärkemehl und son- stigen fremdartigen Zusätzen. Beim Waschen aus- reichend schäumend. Sie muß trocken sein, 5 Tage lang der Luft bei 20° ausgesetzt, höchstens 5% ihres ur- sprünglichen Gewichtes verlieren.
	Württemberg 1904	—	60	(Kernseife) soll rein, frei von Harz, Kieselsäure und Ver- unreinigungen und trocken sein, Wassergehalt nicht über 25%.
	Baden 1910	muß fest, nicht schmierig und von nicht zu dunkler Farbe sein	60	Muß ungefüllt sein, frei von fremden Beimengungen und unverseiftem Fett, höchstens Spuren von freiem Alkali. Wassergehalt höchstens 30% ¹⁾ . Olein- und Harzseife nicht zulässig.
	Reichslande 1912	nicht schmierig, weiß, hart	60	Muß neutrale Kernseife, frei von Unreinigkeiten, gut ausgesalzen sein, 7,5% Natron, höchstens 30% Wasser; kein freies Natron oder freie Fettsäure.

Die Bedingungen von Bayern und Sachsen enthalten keine Bestimmungen über weiße Seife.

¹⁾ Anfang 1913 gültig.

Aus dem nachfolgend beschriebenen Untersuchungsgang eines handelsüblichen Seifenpulvers ergibt sich die Art der Prüfung in ähnlichen Fällen.

Eine gewogene Menge wird bei 105° bis zur Konstanz getrocknet, wodurch der Wassergehalt ermittelt wird. Das getrocknete Pulver wird in Wasser gelöst, mit einer gemessenen Menge $n/2$ -Salzsäure zersetzt, und durch die Ausätherungsmethode werden die Fettsäuren der im Seifenpulver enthaltenen Seife bestimmt. Die gewogenen Fettsäuren werden in absol. 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 Na_2O berechnet) durch Rücktitration des Säureüberschusses mit $n/2$ -Natronlauge bestimmt. In der neutralisierten Lösung wird die Kieselsäure des Wasserglases in üblicher Weise durch Eindampfen mit Salzsäure ermittelt. 240 T. Kieselsäure = 302 T. Wasserglas, $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$, = 62 T. des an Kieselsäure gebundenen Na_2O .

Berechnung: Vom Gesamtalkali wird die Menge des an Fettsäure und an Kieselsäure gebundenen Alkalis abgezogen und der Rest auf Na_2CO_3 berechnet.

Beispiel:

Wasser	44,86%
Gesamtfettsäurehydrat 8,70% gleich	
Gesamtfettsäureanhydrid	8,41 „
Gebundenes Alkali	0,95 „
Reinseife 9,36%	
Natriumkarbonat	39,77 „
Trockenes Wasserglas $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$	4,18 „
Indifferente Salze, technische Verunreinigungen usw. (Differenz)	1,83 „
	<hr/>
	100,00%

F. Saponine.

Saponine werden oft seifenarmen oder seifenfreien Waschmitteln zur Erhöhung oder Herbeiführung einer Schaumwirkung zugesetzt; sie sind nach Weiß¹⁾ kolloidale Glykoside, von denen die meisten in Wasser löslich sind, dagegen unlöslich in Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, die meisten auch in kaltem abs. Alkohol. Die Formel $\text{C}_{32}\text{H}_{52}\text{O}_{17}$ ist noch nicht endgültig aufgeklärt. Der beste qualitative Nachweis erfolgt mit Millons Reagenz. Die Schaumwirkung der Saponine, die sie als Seifenersatzmittel brauchbar macht, besteht noch in 10000-

¹⁾ D. Parf.-Ztg. 2, 199 (1916); Chem. Umsch. 23, 109 (1916).

facher Verdünnung, wird durch Alkohol vernichtet, durch alkalische Reaktion begünstigt. Ferner haben Saponine die Eigenschaft, Fett zu emulgieren, worauf ebenfalls ihre reinigende Wirkung beruht.

G. Wollschmälzöle.

I. Begriffsfeststellung.

„Wollöle“, „Wollspicköle“ oder „Wollschmälzöle“ nennt man die von Wollkämmereien und Wollwebereien zum Einfetten (Schmälzen) der Wolle vor dem Spinnen und Weben oder auch zum Anfeuchten der Lumpen vor dem Zerreißen benutzten Öle. 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 bei geringwertigen Produkten z. T. durch Mineralöle ersetzt. Minderwertige Wollöle sind die Wollfettöle, welche viel Unverseifbares enthalten (s. S. 694), und sog. wasserlösliche Mineralöle.

II. Anforderungen.

Gute Wollöle müssen in der Walke leicht von der Faser entfernbar sein und sollen sowohl beim Lagern als auch bei der Verarbeitung des mit ihnen eingefetteten Materials möglichst wenig Wärme entwickeln.

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.

III. Prüfung auf Feuergefährlichkeit.

Die Zusammensetzung der Wollschmälzöle wird gemäß den in Kapitel 6 beschriebenen Methoden geprüft.

Die Feuergefährlichkeit wird einerseits nach der Höhe des Flammpunktes (s. S. 57), andererseits nach der Temperaturerhöhung beurteilt, welche durch spontane Oxydation der auf Baumwolle verteilten Öle hervorgerufen wird.

a) Apparat von Mackey¹⁾ zur Prüfung der Selbstentzündlichkeit von Ölen.

Auf diesem Apparat (Fig. 133) stellten Mackey und Ingle²⁾ fest, 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. Das durch siedendes Wasser (in W) erwärmte Metalluftbad L ist durch einen mit Thermometer versehenen Deckel verschlossen. Durch den Deckel führen die Röhren A und B Luft ab und zu. In L steht ein Drahtnetzzyylinder C, in den 7 g zerpufte, 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 rote Strichmarke gerade sichtbar ist, und fortgesetzt beobachtet.

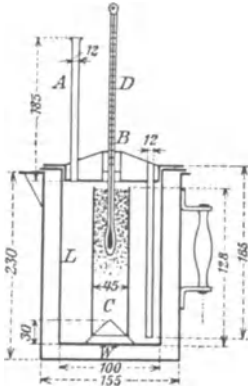


Fig. 133. Mackeyscher Entzündlichkeitsprüfer für Öle.

Feuchtigkeit ist sorgfältig auszuschließen.

Tabelle 110.

Prüfung auf Feuergefährlichkeit nach Mackey.

Substanz	Temperatur (°C) nach		
	1 h	1 h 15 min	1 h 30 min
9 Kottonöle	112—139	177—242	194—282
8 Olivenöle	97—99	100—102	101—104
4 Oleine	98—103	99—115	100—102
			(191)
50 % Kottonöl + 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

¹⁾ Lieferant Reynolds und Brauson, Leeds in England.

²⁾ J. Soc. Chem. Ind. 15, 99 (1896); 35, 454 (1916).

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 Baumwollsaamenöl als Beispiele gefahrloser und gefährlicher Öle zu prüfen.

β) Apparat nach 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, der in der größeren Abteilung des Rohres entsprechend vorgewärmt wird. Das ganze Messingrohr liegt in einem dem Vollhardschen 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°.

Über Wollfettoleine siehe S. 694 ff.

H. Türkischrotöl.

I. Technologisches.

Türkischrotöl hatte früher seine ausschließliche Hauptverwendung als Beize für Alizarin. Später ist seine Wasserlöslichkeit und Fähigkeit, Öle zu emulgieren, zur Herstellung wasserlöslicher Öle, Monopoleiseife usw. nutzbar gemacht worden (s. S. 341, 650). Zur Herstellung des Öles behandelt man Rizinusöl mit konz. Schwefelsäure bei Temperaturen unterhalb 35°, wäscht die überschüssige Schwefelsäure mit Wasser und Glaubersalzlösung fort und versetzt mit wäßrigem Ammoniak oder mit Sodalösung, bis eine Probe mit Wasser vollständig emulgiert. In einzelnen Fällen neutralisiert man vollständig. Das erhaltene, gelb bis gelbbraun gefärbte dicke Öl ist je nach Menge des vorhandenen Alkalis in Wasser klar oder unter Emulsionsbildung löslich.

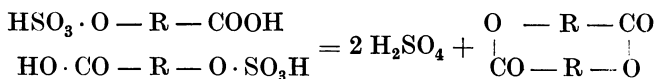
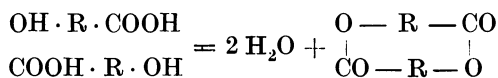
Aus Olivenöl, Erdnußöl, Kottonöl sowie Ölsäure durch Sulfurieren gewonnene Türkischrotöle gelten im allgemeinen als minderwertig.

¹⁾ Die Chemie in der Rechtspflege, S. 207.

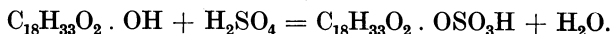
Nach einem D.R.P. von A. Grün (Anm. G. 33 943, Kl. 23c) werden zur Darstellung hochwertiger Türkischrotöle Rizinusöl oder andere Ester der Rizinolsäure in Lösung oder Suspension mit Chlorsulfon behandelt, worauf das Reaktionsprodukt in Wasser gelöst und neutralisiert wird. Dadurch werden Rizinusöl, auch saure Olivenöle (Tournantöle) in Türkischrotöle mit abnorm hohem Gehalt an Schwefelsäureestern übergeführt.

II. Zusammensetzung.

Hauptbestandteile des echten aus Rizinusöl gewonnenen Türkischrotöls sind Alkalisalze der Rizinolsäure und der Rizinolschwefelsäure, daneben meistens noch etwas Neutralfett und vielleicht Anhydride der Rizinolsäure. Die Neutralfettkörper sind z. T. unzersetzte Glyzeride, z. T. Anhydride der freien Rizinol- und Sulfosäuren, nach Tschilikin ¹⁾ folgendermaßen entstanden:



Rizinolschwefelsäure ist durch Vereinigung der Rizinolsäure mit Schwefelsäure wie folgt entstanden:



Sie ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar; die wäßrige Lösung schäumt wie Seifenlösungen. Kochsalz, verd. Salz- oder Schwefelsäure fällen aus der wäßrigen Lösung die Säure als schweres Öl (spez. Gew. über 1) aus.

Die aus einem Türkischrotöl abscheidbaren Säuren sind daher um so schwerer, je stärker das verwendete Rizinusöl sulfuriert war. Beim Schütteln mit Wasser bilden sie, ähnlich wie die sog. wasserlöslichen Mineralöle, haltbare Emulsionen (s. S. 340). Den Emulsionen kann durch Ausschütteln mit Äthyläther der die Trübung bedingende Anteil, die Rizinolsäure, entzogen werden.

Kochendes Wasser oder Alkali greift Rizinolschwefelsäure wenig oder gar nicht an, durch Erhitzen mit verd. Mineralsäure wird sie leicht in die Komponenten gespalten (hierauf beruht zum

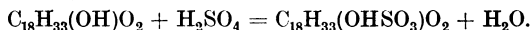
¹⁾ Lehnes Färberztg. 1914, 419.

Teil die Analyse des Türkischrotöles; s. S. 651). Die abgespaltene Rizinolsäure löst sich nicht in Wasser, ihr spez. Gewicht ist < 1 .

W. Fahrion ¹⁾ nimmt, soweit Einwirkung der konz. Schwefelsäure auf Ölsäure in Frage kommt, entsprechend den bisherigen Auffassungen über die Bildung von festen Fettsäuren aus Ölsäure als Primärprodukt Oxystearinschwefelsäure, $C_{17}H_{34} \cdot OHSO_3 \cdot COOH$, an; Dubovitz nimmt als Primärprodukt, weil bei der Reaktion keine Erhöhung der Säurezahl im ersten Reaktionsprodukt stattfindet, eine Distearinsulfosäure, $COOH \cdot C_{17}H_{34} \cdot SO_4 \cdot C_{17}H_{34} \cdot COOH$, an. Wahrscheinlich ist aber nach Fahrion die Bildung einer Verbindung von Oxystearinschwefelsäure mit Stearinsäure, da diese sehr zur Umsetzung mit Wasser unter Bildung von Oxystearostearinsäure und freier Schwefelsäure neigt.

Bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Rizinolsäure nimmt Fahrion teilweise sulfurierende und teilweise wasserabspaltende Wirkung an. Auf die erstere Wirkung ist die Bildung von Dirizinolschwefelsäure, $SO_3OH \cdot C_{17}H_{32}CO_2H \cdot C_{17}H_{32}CO_2H$, auf letztere die Bildung der im Türkischrotöl von Juillard nachgewiesenen Polyrizinolsäuren, z. B. $OHC_{17}H_{32}CO_2 \cdot C_{17}H_{32}CO_2H$, zurückzuführen. Diese dürften die wirksamen Bestandteile des Öles sein, da man mit nahezu schwefelsäurefreien Ölen dieselben technischen Effekte wie mit schwefelsäurereichen Türkischrotölen erzielen kann.

Nach M. Tschilikin ²⁾ bildet sich unter bestimmten Bedingungen ohne Zersetzung nur der Ester der Rizinolsäure (Temperatur $< 35^{\circ}$):

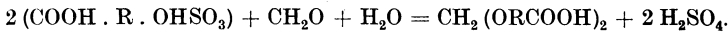


Die Struktur dieses Esters, der sich bei vorsichtiger Sulfurierung nach erfolgter Bildung und Stehen über Nacht auf 100° ohne Zersetzung erhitzen läßt, zeigt seine Fähigkeit zur Salzbildung. Mit wäßriger HCl spaltet er neben Schwefelsäure Rizinolsäure und Polyrizinolsäuren ab, wie die Verseifungszahl zeigt. Dagegen bleibt die Jodzahl, also die doppelte Bindung, unverändert, diese wird aber bei Sulfurierung mit mehr als 1 Mol H_2SO_4 zerstört, wobei sich eine gesättigte Polyrizinolsäure bildet, die mit Wasser den angelagerten Schwefelsäurerest leicht unter HO-Anlagerung abspaltet.

¹⁾ Z. angew. Chem. 27, 596 (1914).

²⁾ Färberztg. 1914, 419.

2 Mol des Rizinolschwefelsäureesters kondensieren sich mit Formaldehyd unter Schwefelsäureabspaltung zu Lizarol:



Die frei werdende Schwefelsäure lagert sich an die Doppelbindung an.

Die Monopolseife ist eine zu $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ neutralisierte sulfurierte Rizinolsäure, also eine saure Seife von ungewöhnlichem Emulsionsvermögen. Wichtig ist bei der Wirkung des Türkischrotöls nach Herbig¹⁾ das Netzungsvermögen, das auf der Anwesenheit der Rizinolsäure, Rizinolsulfosäure 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 Merzerisieren, 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 Farblacks erforderlich zu sein.

Die Sulfurierung der freien Rizinolsäure erfolgt nach Erban²⁾ schwerer als die des neutralen Glycerids; bei ersterer ist der Gehalt an Sulfat, an organisch gebundener Schwefelsäure, die Dirizinssäuremenge geringer bei gleich starker Sulfurierung, die Menge der freien Monorizinussäure dagegen größer.

Sulforizinusölsaurer Kalk ist nach Pommeranz³⁾ in Wasser unlöslich, das Magnesiumsalz dagegen löslich. Die Kalkseife bildet in Wasser eine fein verteilte Emulsion, die sich nach längerer Zeit zu Boden setzt. Auf diese unrichtig ausgelegten Tatsachen hatte sich die irrtümliche Meinung gegründet, daß die aus sulforizinol-saurem Alkali bestehenden Monopolseifen im Gegensatz zu gewöhnlichen Fettseifen mit gewöhnlichem Wasser keine Niederschläge geben. Starke Mineralsäuren fällen die Sulforizinol-säure und ihr saures Natriumsalz aus, dies tun nicht verdünnte Säuren, auch organische Säuren fällen das saure Salz nicht aus.

III. Prüfung.

a) Löslichkeit. Normales Türkischrotöl soll in wenig warmem Wasser klar löslich sein, auf Zusatz von 10 Vol. Wasser eine haltbare, nicht zu starke

¹⁾ Seifensiederztg. **42**, 186 (1915).

²⁾ Seifensiederztg. **43**, 309, 327, 342 (1916); Seifenfabrikant **36**, 86, 108 (1916).

³⁾ Monatsschr. Text. Ind. **31**, 33 (1916).

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), in verd. Ammoniak völlig löslich sein; diese Lösung soll auf Zusatz von viel Wasser klar bleiben.

b) **Probefarben:** Diese Prüfung gibt nur in geübten Händen verlässliche Resultate: Man trinkt Baumwolle mit einer neutralen, ganz schwach ammoniakalischen 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.

c) **Der Gesamtfettgehalt** 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.

1. Bestimmung nach Benedikt: 4 g Öl werden in 20 cm³ Wasser, bei Eintreten einer Trübung unter Zusatz von Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion, gelöst, mit 15 cm³ Schwefelsäure (1: 1 Rtl.) und 6–8 g Stearinsäure (genau gewogen) versetzt und bis zur klaren Abscheidung des Fettes zum schwachen Sieden erhitzt. Nach Erkalten wird der erstarrte Kuchen mineral säurefrei gewaschen und gewogen. Vom Gewicht des Rückstandes wird das Gewicht der zugesetzten Stearinsäure abgezogen.

2. Nach Herbig¹⁾:

10 g Öl werden mit 50 cm³ Wasser und 25 cm³ verdünnter Salzsäure 3–5 min kochend zersetzt. Dann wird mit Äther im Scheidetrichter geschüttelt (Ätherschicht 200 cm³), dreimal mit je 15 cm³ Wasser gewaschen. In den Waschwässern werden die löslichen Fettsäuren und ev. Glycerin bestimmt. In der Ätherlösung wird die wasserunlösliche Fettmenge bestimmt.

d) **Art des Öles.** Von dem nach c) erhaltenen Gesamtfett werden Jod- und Azetylzahl ermittelt. Ist erstere nicht merklich unter 70, letztere 140 oder höher (Lewkowitsch gibt als unterste Grenze 125 an), so liegt reines Türkischrotöl vor.

Nur bei genaueren Untersuchungen werden noch folgende Prüfungen vorgenommen:

e) **Neutralfett.** 30 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, Destillationsrückstand nach dem Trocknen bei 100° gewogen.

Zur Ermittlung des Gehalts an Glyceriden schlägt Herbig²⁾ Bestimmung des Glycerins vor: 8–10 g (genau gewogen) werden mit alkohol.

¹⁾ Chem. Umsch. 13, 243 (1906).

²⁾ Seifensiederztg. 42, 164, 186 (1915).

Lauge verseift, die verseifte Masse auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, in Wasser gelöst und mit überschüssiger Salzsäure zwecks Zersetzung der Sulfo Säuren gekocht. Nach erschöpfendem Ausäthern wird die wäßrige Schicht bis zum Verschwinden des Äthergeruchs erhitzt, die Salzsäure neutralisiert, eingedampft und die Salzmasse 1 h bei 105° getrocknet. Der noch heiß zerriebene Trockenrückstand wird dann mit heißem, wasserfreiem reinen Azeton viermal extrahiert, das Azeton abdestilliert, der Rückstand bei 105° getrocknet und gewogen; er stellt das an Fettsäuren gebunden gewesene Glycerin dar, aber naturgemäß wegen der Verdunstung des letzteren bei 105° nur sehr annähernd quantitativ.

f) **Fettschwefelsäuren.** Nach Herbig werden 4 g der Probe mit 30 cm³ Salzsäure (1:5) am Rückflußkühler unter öfterem Schütteln bis zur völligen Klärung der öligen und wäßrigen Schicht (35—40 min) gekocht. Die Fettschicht wird nach Erkalten mit Äthyläther aufgenommen und mineral säurefrei gewaschen. In der mit den Waschwässern vereinigten wäßrigen Schicht wird durch Fällen mit Chlorbarium der Gehalt an Schwefelsäure ermittelt. Von diesem wird die nach h) ermittelte Schwefelsäuremenge abgezogen; der Rest wird auf Rizinolschwefelsäure umgerechnet. 80 Tl. Schwefelsäure entsprechen 378 Tl. Rizinolschwefelsäure.

g) **Ammoniak und Natron.** Durch Ausziehen einer ätherischen Lösung von 10 g Öl mit verd. Schwefelsäure und Verarbeitung des Auszuges in bekannter Weise zu bestimmen (s. S. 344).

h) **An Alkali gebundene Schwefelsäure.** 10 g Öl werden in Benzol- oder Xylollösung mit wenigen cm³ konz. reiner Kochsalzlösung mehrfach ausgeschüttelt. In den vereinigten geklärten Auszügen wird nach gehöriger Verdünnung die Schwefelsäure bestimmt.

Zusammensetzung eines bewährten Türkischrotöls:

In Wasser löslicher Teil der Fettmasse		%
		9,5
Unlöslicher Teil {	Neutralfett	1,3
	Fettsäuren	47,2
Gesamtfett		58,0
Ammoniak		1,8
Gesamtschwefelsäure		4,6

I. Leinölfirnisse für Anstrich- und Druckfarben.

I. Technologisches.

Leinölfirnisse werden 1. durch mehrstündiges Erhitzen — „Kochen“ — von Leinöl unter Zugabe anorganischer Blei- oder Manganverbindungen (Bleiglätte, Mennige, Manganoxydhydrat, Mangansuperoxydhydrat, Braunstein, Manganborat) bei 200—260° gewonnen. Die hierbei sich bildenden leinölsauren Metalle wirken als Sauerstoffüberträger.

2. „Auf kaltem Wege“ durch Lösen von 1—3 % organischen Sikkativsalzen in Leinöl bei 120—150° unter gleichzeitigem Einblasen von Luft hergestellt. Diese Sikkative werden auch in Terpentinöl gelöst dem Leinöl kalt zugesetzt. Sikkative sind harzsaures und leinölsaures Mangan, Blei, Bleimangan, die jedoch häufig Nachgilben und Nachröten zeigen. Deshalb benutzt man neuerdings auch Kobaltlinoleat, Kobaltresinat, Kobaltazetat, die nicht nur die Trockenkraft erhöhen, sondern auch gleichzeitig die Firnisse bleichen. Für manche Zwecke verwendet man Zinkresinat, außerdem holzölsaure und perillaölsaure 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 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. S. 654) eintrocknen, trocknen Standöl und Dicköl bei gewöhnlicher Temperatur schwerer ein. Nach Lippert ¹⁾ sind im Standöl die Glyceride größtenteils polymerisiert und haben nur wenig Sauerstoff aufgenommen (Gehalt an Oxysäuren nach Marcusson 1—4 %, höchstens 9 %). Freie und frei werdende Fettsäuren gehen beim Kochen ganz oder teilweise in Anhydride über. Je länger das Öl erhitzt ist, um so größer ist seine Haltbarkeit und sein konservierendes Vermögen.

II. Untersuchung.

Leinölfirnis wird mit Harz, Harzöl, Mineralöl, Tran und sonstigen Ölen versetzt oder verfälscht. Nach Festsetzungen der Handelskammer Berlin durfte vor dem Kriege ein Firnis nicht als „Leinölfirnis“ oder „reiner Leinölfirnis“ verkauft werden, wenn sein Harzgehalt 5 % überstieg. Als Zusatz zu Leinölfirnis kam früher in erster Linie Sojabohnenöl in Frage, jedoch ergibt nur

¹⁾ Chem.-Ztg. 21, 776 (1897).

ein Zusatz von höchstens 25 % Sojafirnis im Leinölfirnis ein brauchbares Produkt. Die wichtigsten Punkte der Prüfung sind:

a) Trockenprobe. 1 Tropfen Firnis wird auf einer 5×10 cm großen Glasplatte gleichmäßig verrieben. Guter Firnis für Anstrichfarben ist nach 12h eingetrocknet, häufig noch schwach klebrig, nach 24h völlig trocken. Schlechtes Eintrocknungsvermögen läßt Verfälschungen oder ungekochtes frisches Leinöl vermuten.

Um bei der Prüfung des Eintrocknungsvermögens von Druckfarben die subjektiven Fehler der Glastafelprobe zu vermeiden, hat Stange ¹⁾ einen Apparat zur zahlenmäßigen Bestimmung der Trockenfähigkeit konstruiert, der auch für Firnisse u. dgl. anwendbar erscheint.

Über die auf einem mit Pergamynpapier überklebten Millimeterpapier a in Breite von 1 cm und Dicke von $\frac{1}{2}$ mm aufgetragene Farbschicht wird

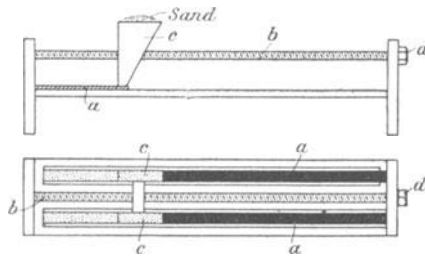


Fig. 134. Apparat zur Bestimmung der Trocknungsfähigkeit von Farben.

ein mit feinem Sand beschickter, an einer Schraubenspindel b von 1 mm Ganghöhe befindlicher Schütteltrichter c mit Hilfe eines Uhrwerks und Zahnradübertragung d je nach dem eingesetzten Zahnrad von 12 bzw. 60 Zähnen in einer Stunde um 1 bzw. 5 mm fortbewegt. Für langsamer trocknende Farben benutzt man das Uhrwerk mit 12 Zähnen, für Rotationsfarben und sonstige schnell trocknende Farben das Uhrwerk mit 60 Zähnen. Der durch den Trichter niedergerieselte Sand klebt auf der Farbschicht fest, so lange diese noch nicht eingetrocknet ist; der nach erfolgtem Trocknen noch aufgestreute Sand kann nach Beendigung des Versuchs durch Abpinseln mit einem Haarpinsel wieder entfernt werden, so daß die Stelle, wo die festgeklebte Sandschicht aufhört, ein scharfes Merkmal für das Trockenwerden der Farbe bildet; die bei Wiederholungsversuchen gute Übereinstimmung ergebende Trockendauer kann aus der Länge der festhaftenden Sandschicht unmittelbar abgelesen werden. Der Trockenkasten, in welchem der Apparat aufgestellt wird, soll für Buchdruckfarben eine Temperatur von 35° , für Kupferdruckfarben 45° haben.

¹⁾ Farbenztg. 13, 973 (1906/07).

Versuche haben ergeben, daß die Art des Farbträgers auch von Einfluß auf die Trockendauer der damit angerührten Farbe ist, ebenso daß auch das Alter der Farbe mitspricht. Erst etwa 6 Tage nach dem Mischen des Firnisses mit dem Farbstoff konnten bei Trockenversuchen übereinstimmende Werte gefunden werden.

b) **Messung der Zähigkeit**¹⁾. 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 z. T. 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 (Goldblattfirnis). Strenge Grenzen lassen sich nicht ziehen, je nach der Besonderheit der Arbeit, der Beschaffenheit der Farbkörper kommen auch innerhalb der einzelnen Sondergebiete der Drucktechnik Firnisse zur Verwendung, 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 ein Erfordernis von höchster Wichtigkeit für die Praxis. Die Erkenntnis dieser Tatsache hat 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. 23), in den meisten Firnissen winzige verdickte Teile vorhanden sind, die das glatte Ausfließen beeinträchtigen und somit das Resultat ganz unsicher gestalten.

Die roheste Konsistenzprobe, die beim Kochen des Firnisses vielfach Anwendung findet, ist die Prüfung durch das Gefühl. Es wird von einer Standprobe ein Tropfen auf eine Glasplatte gebracht, desgleichen von dem Firnissud und nun durch Befühlen festgestellt, ob beide Firnisse gleiche Konsistenz haben. Bei genügender Übung gelingt es, den gewünschten Stärkegrad soweit zu treffen, daß der Firnis für die genauere Abstimmung brauchbar ist.

¹⁾ Bearbeitet von M. Stange.

Eine weitere einfache Methode beruht darauf, daß eine Standprobe und der zu prüfende Firnis in zwei gleichweite Proberöhrchen gleichhoch eingefüllt werden, darauf wird gekippt. Aus der Schnelligkeit des Herabfließens an der Glaswandung wird ein Schluß auf das Viskositätsverhältnis 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.

Auf dem Kugelfallprinzip beruht ein von Ed. Valenta ¹⁾ beschriebener Apparat. Valenta füllt den zu prüfenden Firnis in eine auf Schneiden genau vertikal hängende Bürette von 13 mm Weite, die unten einen Hahn mit weiter Bohrung besitzt. Die Fallzeit einer Silberkugel von 9 mm Durchmesser durch die mit Firnis gefüllte Röhre gibt ein Maß für die Zähigkeit; durch Drehung des Hahnes kann die Kugel durch die 10—11 mm weite Hahnbohrung aus der Röhre zu neuem Versuch entnommen werden.

Gegenüber den zuvor genannten Apparaten besteht hier der Vorteil, daß der den Firnis durchdringende Körper nach Form und Größe unveränderlich ist. Fehler, die allerdings durch Häufung der Versuche herabgedrückt werden, können bei diesem Verfahren dadurch entstehen, daß die nicht immer genau zentral durch den Firnis herabfallende Kugel verschiedene Widerstände findet. (Der Widerstand ist am größten, wenn die Kugel genau zentral durchfällt.) Der Valentasche Apparat besitzt ebenso wie die anderen keine besondere Vorrichtung zur Einstellung bzw. Konstanthaltung einer bestimmten Außentemperatur.

Ein auf gleichem Prinzip beruhender, für genaueste Feststellungen von M. Stange ausgebildeter Apparat, der etwas komplizierter ist, war geraume Zeit vor der Valentaschen Veröffentlichung in der Reichsdruckerei mit gutem Erfolge im Gebrauch; seine Einrichtung ist S. 13ff. beschrieben.

e) Spez. Gewicht in der Regel 0,935—0,948. Mineralöl, Tran und andere fette Öle erniedrigen, Harzöle erhöhen im allgemeinen das spez. Gewicht. Dick eingekochte Firnisse, sog. Standöle, haben spez. Gewicht bis 0,99 und darüber.

d) Jodzahl. 150—172 sind die häufiger vorkommenden Zahlen. Die J.-Z. ist um so niedriger, je länger und je höher ein Öl erhitzt ist, und je mehr der Sauerstoff eingewirkt hat. Einer niedrigen J.-Z. entspricht meistens eine dunkle Farbe. Die höchsten J.-Z. bei heller Farbe haben im allgemeinen die sog. kalt bereiteten Firnisse. Bei dick eingekochten Firnissen geht die Jodzahl bis 70 herab. Über die Hexabromidzahl der Leinöle und Firnisse siehe S. 570ff.

¹⁾ Chem.-Ztg. 30, 583 (1906).

e) **Verseifungszahl** 190—195 wie bei Leinöl selbst.

f) **Unverseifbares.** Der natürliche Gehalt des Leinöls an Unverseifbarem, ca. 1 %, wird durch Kochen zu Firnis nicht erhöht. Unverseifbare Öle werden gemäß S. 109 qualitativ und nach S. 286 quantitativ erkannt. In zweifelhaften Fällen entscheidet die J.-Z. des Unverseifbaren, die bei den natürlichen unverseifbaren Anteilen (Phytosterin usw.) 60—70 beträgt, bei Mineralölen aber nur wenige Einheiten bis maximal 15 (s. S. 541).

Die qualitative Probe auf Harzöl mittels der Morawskischen Reaktion oder durch Schütteln des Öles mit Schwefelsäure 1,62 ist bei Firnis unzuverlässig, da auch reine Firnisse ähnliche Farbenreaktionen geben.

Außer Harzöl und schwerem Mineralöl wird Firnissen bisweilen Terpentinöl oder Patentterpentinöl (Mischung von Benzin bzw. Petroleum mit wenig Terpentinöl) 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. 286). Außerdem läßt sich das flüchtige Öl durch Destillation mit Wasserdampf direkt bestimmen. Das in einen Meßzylinder übergeführte Destillat ist auf Terpentinöl, Benzin usw. durch Geruch, optisches Drehungsvermögen, Bromabsorption usw. gemäß S. 448ff. zu prüfen.

g) **Sikkativgehalt.** 1. Qualitativ. Die Seifenbasis ermittelt man entweder durch Ausschütteln einer Ätherlösung des Öles mit verdünnter Salpetersäure und Untersuchung 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. Mangan gibt beim Schmelzen mit Soda und Salpeter grüne Schmelze.

2. Quantitativ. Man versetzt 20 g Öl in 50 cm³ Äther bei Gegenwart von Methylorange und Wasser (30 cm³) heiß tropfenweise unter Umschütteln mit $n/2$ -Salzsäure, bis nach längerem Umschütteln und Erwärmen die wäßrige Schicht rosa bleibt. Aus dem Verbrauch an Salzsäure kann man bei Kenntnis der Seifenbasis die Menge des Sikkativs berechnen. Das Molekulargewicht der Harzsäuren wird zu 346 angenommen (einbasische Säure).

h) **Freie Säure** wird im Anschluß an die Sikkativbestimmung festgestellt.

Die mit Salzsäure zersetzte Ätherlösung und die untere eben salzsauer gemachte wäßrige Schicht werden unter Zusatz von absol. Alkohol und Phenolphthalein titriert. Von der verbrauchten Natronlauge werden soviel cm³ abgezogen, wie der zur Sikkativbestimmung verwendeten Salzsäure entsprechen. Der Rest der Natronlauge entspricht der freien im Firnis vorhanden gewesenen organischen Säure. Bei direkter Titration des Öles kann ein Fehler dadurch bedingt sein, daß die Natronlauge nicht nur die freie Säure bindet, sondern auch die Sikkative zersetzt.

Die Säuregehalte von normalen Leinölfirnissen liegen zwischen 1,2 und 3,6 %, ber. als Ölsäure, oder zwischen 2,4 und 7,3, ber. als S.-Z.

i) **Harz.** Geringe Mengen freies Harz werden in Firnissen, die unter Zusatz harzsaurer Salze hergestellt sind, durch Extraktion mit 70proz. Alkohol (S. 272) nachzuweisen sein. Nur wenn sich bei dieser Probe erhebliche Mengen harzigen Extraktes zeigen, ist Verfälschung mit Harz zu vermuten. Da auch harzsaures Mangan und harzsaures Blei sich etwas in 70proz. Alkohol lösen, ist deren Menge durch Veraschung oder Titration mit $n/2$ -Salzsäure im alkohol. Auszug zu bestimmen und von der gefundenen Harzmenge abzuziehen. Größere Harzzusätze zeigen sich bei der Säurebestimmung, da freies Harz die Säurezahl entsprechend der Zusatzmenge mehr oder weniger stark erhöht. Quantitative Bestimmung s. S. 637. Die Morawskische Reaktion zur Prüfung auf Harz gibt bei Firnissen nicht immer eindeutige Resultate, da auch reine Leinöle die Violettfärbung um so stärker geben, je mehr natürliche unverseifbare Stoffe sie enthalten (s. auch S. 581).

Beispiel.

Ein als „gekochter Leinölfirnis“ gekaufter Firnis sollte daraufhin geprüft werden, ob er ungekochter oder gekochter Leinölfirnis und frei von fremdartigen Zusätzen sei.

Die Prüfung ergab: Äußere Erscheinungen: dünnflüssig, getrübt, gelbbraun, Geruch nach reinem Leinölfirnis; Spez. Gewicht bei $+15^{\circ}$: 0,9376; unverseifbare Öle nicht zugegen; Wasser zugegen, bedingt die Trübung des Firnisses, die beim Erhitzen auf dem Wasserbad verschwindet und beim Erkalten nicht wiederkehrt.

Jodzahl (nach Waller): 166; Verseifungszahl 197.

Sikkativzusatz: etwa 2 % harzsaures Bleimangan.

Trocknungsversuch: Nach 15 h bei Zimmerwärme wie guter Leinölfirnis, nach 2 h bei 50° zur festen, nicht klebrigen Haut eingetrocknet.

Gesamtbefund: Ein unter Zusatz von 2 % harzsaurem Bleimangan und mäßig starker Erwärmung hergestellter Leinölfirnis (sog. ungekochter Firnis). Fremde Zusätze nicht vorhanden.

III. Bedingungen für Leinölfirnisersatzstoffe.

Im Nov. 1917 hat der Kriegsausschuß für Öle und Fette ein Preisausschreiben für einen Leinölfirnisersatz veröffentlicht, das im folgenden (s. a. S. 660) wiedergegeben ist. Abgesehen vom Punkt 1 dürften die Punkte 2—5 die wesentlichen Mindestanforderungen kennzeichnen, die von der Anstrichfarben- und Lackindustrie an Leinölfirnisse gestellt werden.

Das Ersatzmittel muß folgenden Bedingungen entsprechen:

1. Es muß ausschließlich aus Rohstoffen gewonnen sein, die in beträchtlicher Menge im Inlande verfügbar sind. Es darf keine fetten Öle und kein Kolophonium enthalten. Kumaron- und andere Kunstharze (Aldehyd-Phenolharze) dürfen nur insoweit verwendet werden, als sie nicht die alleinige Grundlage bilden.

Tabelle III.
IV. Lieferungsbedingungen für Firnis und Sikkativ¹⁾.

Material	Eisenbahnverwaltung	Äußere Erscheinungen	Spez. Gewicht 15°	Sonstige Eigenschaften
Firnis	Preußen 1901	—	—	Aus reinem Leinöl unter Zusatz von Mangan- oder Bleiverbindungen herzustellen, frei von fremden Beimengungen, bei längerem Lagern keinen Bodensatz. In dünner Schicht auf Glas tafeln gestrichen bei 20° nach 18 h trockener, klebfreier, nicht nachdunkelnder Überzug.
	Sachsen 1901	muß klares Aussehen haben und behalten	mindestens 0,940	Doppelt gekocht, aus reinem, gutem, fettem Leinöl ohne Beimengungen von Harzölen und anderen vegetabilischen Ölen hergestellt, englische Marken nicht zu verwenden, vollständig abgelagert, kein Bodensatz. Schnelles Trocknen Hauptbedingung.
Sikkativ	Württemberg 1904	hell, Geruch und Geschmack leinölähnlich, nicht brenzlich oder unangenehm	0,935/0,943	Aus reinem, bestqualifiziertem Leinöl, gut abgelagert, soll getrocknet (Glanz behalten). Beim Stehen kein Bodensatz, Farbe soll je nach Anwendung von Oxydationsmitteln (Blei oder Braumsteinverbindungen) klar durchscheinend, rotgelb bis rötlichbraun sein, dunkelbraun oder schwarz ausgeschlossen. Nach 24 h anziehend, nach 48 h eingetrocknet. Frei von Harz, Harzöl, Hanföl, Rüßöl und Fischtran.
	Reichslande. 1912	hell und durchsichtig	—	Rein, frei von Schlamm und Bodensatz, gut gekocht und abgelagert. Auf Blechtafel 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.
Die Bedingungen von Bayern und Baden enthalten keine Bestimmungen über Firnis.				
Sikkativ	Preußen 1901	—	—	In klarer Lösung, frei von fremdartigen Beimengungen zu liefern, beim Aufbewahren kein Bodensatz. Auf Glas tafeln gestrichen bei 20° in 10 min klebfrei, nach 2 h vollkommen hart.
	Sachsen 1901	muß klares Aussehen haben und behalten	—	Aus reinem, fettem Leinöl und Terpentinöl ohne Beimischung von Harzölen oder anderen vegetabilischen Ölen hergestellt, abgelagert weder Bodensatz noch sonstige Bestandteile. In Vermischung mit Firnisfarben schnell trocknend und fest auf Streichfläche haftend.
	Reichslande 1912	—	—	Muß in 5 min bei 15° trocknen.
Die Bedingungen von Bayern, Württemberg und Baden enthalten keine Bestimmungen über Sikkativ.				

¹⁾ Anfang 1913 gültig.

2. Es muß in gleichmäßig dünner Schicht, auf einer Glasplatte aufgetragen, bei Zimmerwärme in längstens 48 Stunden so weit durchgetrocknet sein, daß es unter dem Druck des Fingers nicht nachklebt. Nach dem Trocknen darf es durch einen zweiten Anstrich nicht wieder weich werden.
3. Es 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.
4. 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.
5. Die Anstriche müssen licht- und wetterbeständig sein, dürfen weder fleckig, noch matt oder blasig werden.
6. Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel dürfen nur die in der Lackindustrie gebräuchlichen Verwendung finden.

K. Ölfarben und Kitte.

I. Technologisches.

Die Ölfarben sind Zusammenreibungen der anorganischen Farbträger (Bleiweiß, Zinkweiß, Lithopone, Eisenrot usw.) mit Bindemitteln wie Leinölfirnis, Mohnöl, Harzöl, fetten Lacken, Sikkativen, Terpentinöl oder deren Ersatzstoffen.

Glaserkitte¹⁾ entstehen beim Vermischen von gut geschlämmter Kreide mit ungekochtem Leinöl, Leinölfirnis oder dessen Ersatzprodukten; häufig wird das Leinöl bzw. der Leinölfirnis mit Mineralöl versetzt, um das Bindemittel zu verbilligen und zu schnelles Trocknen, das leicht Reißen des Kitts bewirkt, zu vermeiden. Bisweilen wird dem Kitt noch neben Graphit, Braunstein, Mennige usw. zur Erzielung einer geschmeidigeren Beschaffenheit Asphalt, nach einem D.R.P. 154 220 von Horn direkt Naturasphaltstein, z. B. solcher von Limmer und Vorwohle mit 6—12 % Bitumengehalt, hinzugefügt.

Will man das Trocknen des Kitts beschleunigen, so fügt man Bleiglätte, Zinkweiß, borsaures Manganoxydul hinzu. Zur Erhöhung der Plastizität dient vereinzelt auch Rizinusölzusatz.

Pechmannscher Dachkitt enthält neben den Bestandteilen des Glaserkitts Paragummilösung, welche Elastizität und Widerstand gegen Feuchtigkeit bedingt.

¹⁾ Herstellung siehe „Kunststoffe“ 7, 13 (1917).

Ein für optische Instrumente usw. häufig benutzter Kitt ist Bleiglyzerinat, entstehend aus mit Glyzerin angeriebener Bleiglätte, die nach wenigen Stunden erhärtet (s. S. 608). Nach D.R.P. 302 852 Kl. 22ⁱ v. 15. 4. 17 erhärtet ein plastischer Kitt aus 75 % Bleiglätte und 25 % Glykol schon in 1—2 h, also früher als der entsprechende Glyzerinkitt. Durch Verringerung des Glykolgehaltes läßt sich die Erhärtung noch weiter beschleunigen.

II. Analyse.

In den gewöhnlichen Ölfarben und Ölkitten wird die Bestimmung des Öls neben den anorganischen Stoffen, wie folgt, ausgeführt:

Eine abgewogene Menge der Probe wird in einer größeren Menge Äther gleichmäßig verteilt und dann im schräg gestellten Erlenmeyerkolben absetzen gelassen, worauf man die geklärte Ätherlösung durch ein Filter abgießt und den Rückstand bis zur Erschöpfung in der gleichen Weise behandelt. 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 stets eine klare Lösung ergibt. 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, wenn man die Äthersuspension der Probe im Erlenmeyerkolben in einer größeren Zentrifuge behandelt. Ist nur das Öl und nicht der Farbstoff gesondert abzuschneiden, so kommt man gewöhnlich am schnellsten so zum Ziel, daß man eine gewogene Menge der Farbe im Scheidetrichter mit Äther und einem Überschuß von verd. Salzsäure behandelt und (nötigenfalls unter Zusatz von wenig abs. Alkohol) absetzen läßt. Die ätherische Lösung wird abgezogen und erforderlichenfalls filtriert. Die Ausschüttelung mit Äther wird wiederholt. Nach Abdampfen des Äthers erhält man im Rückstand das Bindemittel einschließlich Harz oder Fettsäuren, welche durch Zersetzung von Sikkativen entstanden sind. Die öligen Anteile werden nach den im Kapitel VI, insbesondere S. 540 ff. angegebenen Gesichtspunkten näher geprüft.

Etwa vorhandenes flüchtiges Lösungsmittel (Terpentinöl u. dgl.) wird vor der Abtrennung der anorganischen Bestandteile durch Wasserdampfdestillation abgetrieben und für sich untersucht (S. 448ff.). Der Rückstand wird durch Absaugen auf feuchtem Filter vom Wasser befreit und in der oben angegebenen Weise mit Äther behandelt.

Zur Prüfung asphalthaltiger Kitten auf Zusammensetzung 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.

L. Lacke und deren Bestandteile (flüchtige Lösungsmittel, fette Öle und Harze).

Man unterscheidet flüchtige oder magere Lacke, d. h. Auflösungen verschiedener Harze wie Schellack, Kopal, Bernstein, Asphalt, Kolophonium, harzsaure Salze, Kunstharze in flüchtigen Lösungsmitteln wie Alkohol, Terpentinöl, Amylalkohol, Amylacetat, Azeton, Benzin und Steinkohlenteeröl, und fette Lacke oder Öllacke, die außer den genannten Stoffen noch Leinöl oder Firnis, Harzöl enthalten.

Die chemische Untersuchung solcher Lacke ist häufig eine sehr schwierige, da es an Methoden zum Nachweis der vielen in Betracht kommenden Stoffe nebeneinander fehlt, da ferner die Harze oft nicht im ursprünglichen, sondern in verändertem Zustande, nach vorherigem längeren Erhitzen usw. (Hartharze, Harzester), verwendet werden. Ein allgemein gültiger chemischer Prüfungsgang läßt sich daher nicht aufstellen.

I. Mechanische Prüfung.

a) **Auf Trockenfähigkeit.** bzw. Härte des in dünner Schicht aufgetragenen Lacküberzuges geschieht entweder mit der Nagelritzprobe, wobei

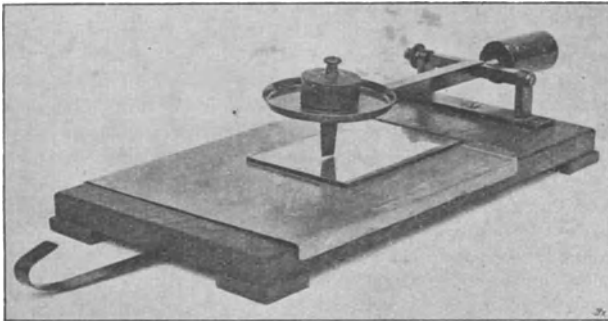


Fig. 135. Lackprüfer nach Knauth und Weidinger.

man mit dem Fingernagel die Ritzfähigkeit des Überzuges feststellt, oder zur Erlangung zahlenmäßiger Angaben auf dem in Fig. 135 abgebildeten mechanischen Lackprüfer. Hier ermittelt man die Ritzerscheinungen, welche eine mit einem bestimmten Gewicht belastete, an einem Punkt aufsetzende Messerschneide auf der getrockneten, unter der Schneide entlang

gezogenen Lackschicht hervorruft. Beurteilung erfolgt nach der Art der Ritzerscheinung (Splittern usw.) und den zur Hervorbringung des Ritzes nötigen Gewichten.

b) Die **Elastizität der Lacküberzüge** wird ermittelt, indem man die mit dem Lack überzogenen Bleche nach genügendem Eintrocknen um 90° und dann um etwa 145° biegt und feststellt, ob der Lack an den Biegestellen reißt. Es gibt Kunstharze aus Phenolen und Formaldehyd, welche diese Probe wie gute Kopallacke aushalten.

II. Prüfung auf Alkalibeständigkeit.

Die Eigenschaft wird bei Emaillelacken, d. h. solchen Lacken ermittelt ¹⁾, bei denen eine Farbe, mit dem Bindemittel angerieben, besonders schöne und haltbare Anstriche liefern soll. Wegen der geforderten Widerstandsfähigkeit dieser Anstriche beim Abwaschen mit Seife oder Soda wird Alkalibeständigkeit verlangt.

Man läßt 15–30proz. Sodalösung auf die angestrichenen Glastafeln bis zu 3 h zunächst bei Zimmerwärme einwirken, erwärmt die Flüssigkeit dann allmählich bis zu 35 min auf 80–90°, bzw. schnell in 6 min zum Kochen. Nach längerem Verweilen der Platten in kalter 30proz. Sodalösung wird die Beschaffenheit der Anstriche geprüft. Löst sich nach dem Abspülen mit Wasser der Anstrich nicht ab, so ist der Lack als gut zu bezeichnen. Ist die Färbung in bräunlich-gelb umgeschlagen, so löst sich auch meistens ein Teil des Anstrichs ab; solche Lacke gelten als nicht sodafest.

Zur Prüfung auf Ammoniakfestigkeit bespritzt man die gestrichenen Glastafeln mit 10–12,5proz. Ammoniaklösung und läßt sie mehrere h mit einer Glasglocke bedeckt liegen. Findet man nur ein geringes Mattwerden der Farbe an den bespritzten Stellen, so ist der Lack als ammoniakfest zu bezeichnen. Läßt sich der Anstrich durch sanftes Reiben mit einem Glasstab entfernen, so ist der Lack zu beanstanden. Durch etwa 15 min langes Behandeln mit Ammoniakgas soll Glanz und Farbe des Anstrichs nicht verändert werden, die Lackschicht sich von der Unterlage nicht lösen.

III. Prüfung auf Zusammensetzung.

a) **Prüfung der flüchtigen Lösungsmittel:** 50–100 g des Lackes werden mit Wasserdampf destilliert, bis kein Öl mehr übergeht. Das Destillat wird in einem Kolben nach Holde (s. Fig. 118, S. 382) von 1 l Inhalt, in dessen graduiertem Hals gleich das Volumen des überdestillierten flüchtigen Lösungsmittels abgelesen werden kann, oder in einem Scheidetrichter aufgefangen; man fügt zur besseren Trennung der wäßrigen Schicht gepulvertes Kochsalz hinzu, läßt ab und mißt das flüchtige Lösungsmittel nach Filtration durch ein trockenes Filter. Ist in dem Lack Alkohol oder Azeton zugegen, die sich in Wasser lösen, so wird die Trennung statt mit Wasserdampf durch vorsichtiges direktes Erhitzen des Lackes bewerkstelligt, indem man z. B. das Produkt aus einem Ölbad bis

¹⁾ M. Bottler, Kunststoffe 5, 157, (1915).

Tabelle

Übersicht über die Eigen-

D. = Dietrich, S. u. E. = Schmidt und Erban (Monatshefte 1886). Kr. = Kremel.
Zahlen sind in Benzol-Alkohol-Lösung ermittelt. Hd. = Holde.

Lauf. Nr.	Art des Harzes	Liebermann-Morawskische Reaktion in Acetanhydridlösung	Säurezahl des Harzes (direkt)	Esterzahl des Harzes	Verseifungszahl des Harzes	Jodzahl ²⁾		
1	Kolophonium (Hauptbestandteil Abietinsäure $C_{20}H_{30}O_2$)	sofort stark blau- oder rotviolett	140—180 D.	S—36 22 S. u. E.	167—194 146,6 S. u. E.	115—117 S. u. E.		
			146 S. u. E.					
			151 Kr.					
2	Schellack (Hauptbestandteil Resinotannolester der Alauritinsäure)	kalt gelöst keine, warm gelöst keine charakteristische Färbung Hd. u. M.	65,5 Kr.	136—163 Williams 50,2 Kr. 150 S. u. E. 138,5—141,6 P. S.	194—212 Williams 208 S. u. E. 201—203,6 P. S.	0—1 S. u. E.		
			63 S. u. E.			8 S.		
			60,8—64,4 P. S. ²⁾			8,2 bis 9,6 P. S.		
3	Bernstein (Hauptbestandteil Bernsteinsäure- Succinoresinolester)	kalt gelöst farblos bis kaum merklich rötlich, warm gelöst violettrot. Erhitzter Bernstein in der Kälte schon lang- sam rosa Färbung Hd. u. M.	15—35 D.	71—91 74,5—91,1 Kr. 106—112 M. u. W.	86—145 145 S. u. E. 127—137 M. u. W.	—		
			33—34 Kr.					
			15,5—33 M. u. W.					
4	Kopale Sansibarkopal Haupt- bestandteil Trachilolsäure	braun Hd.	35—95 D.	12 M. u. W.	91 S. u. E. 83 M. u. W.	—		
			80—85 Kr.					
			71 M. u. W.					
5	Kaurikopal	rötlich	66 M. u. W.	8 M. u. W.	74 M. u. W.	—		
			Manilakopal	braun	136 D.	42 M. u. W.	188 Williams 184 M. u. W.	—
					142 M. u. W.			
52 M. u. W.								
6	Dammar (Hauptbestandteil Dammarsäure und Dammeresen)	rot	31—34 Kr.	15 S. u. E. 9 M. u. W.	42 M. u. W.	—		
			20—35 D.					
			32 S. u. E. 25 M. u. W.					
7	Sandarak (Hauptbestandteil Sandarakolsäure)	braun	95—155 D.	32 S. u. E. 40 M. u. W.	167,5 S. u. E. 178 M. u. W.	64—67 S. u. E.		
			140 S. u. E.					
			144 Kr. 138 M. u. W.					
8	Mastix (Hauptbestandteil Masticin)	bräunlichrot	50—70 D.	55 M. u. W. 23—29 29 S. u. E.	106 M. u. W. 73—93 93 S. u. E.	—		
			64 S. u. E.					
			60 M. u. W. 62 (71) Kr.					
9	Elemi	—	18—24	6—46	25—68	—		

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 sind 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.

112.

schaften von natürlichen Harzen¹⁾.

M. u. W. = Marcusson und Winterfeld. Die von letzteren festgestellten

P. S. = Puran Singh. C. = Coffignier.

Alkohol		Löslichkeit in						Sonstige Beobachtungen
70%	absol.	Äther	Essigsäureanhydrid (Hd.)	Cajeputöl	Azeton	Petroläther	Terpeninöl	
lösli.	lösli.	lösli.	kalt leicht lösli.	—	lösli.	größtenteils lösli.	lösli.	—
	desgl. 0,6—1,1% unl. P. S.	unlösli.	kalt sehr wenig lösli., warm teilweise lösli.	—	fast unlösli.	unlösli.	fast unlösli.	Säuren im Gegensatz zu Nr. 1 sow. 3-7 mit alkohol. Salzsäure esterifizierb.
unlösli.	fast unlösli.	wenig lösli.	kalt kaum lösli., warm wenig lösli.	wenig lösli. ⁴⁾ W.	wenig lösli.	wenig lösli.	teilweise lösli.	Säurezahl der ab- geschiedenen Säuren 93 M. u. W.
desgl.	natürlicher unlösli. geschälter fast lösli.	teilweise lösli.	kalt kaum, warm teilweise lösli.	in der Hitze fast vollständig lösli. ⁵⁾	unlösli.	unlösli.	desgl.	—
		leichter lösli. als Sansibar-kopal	kalt wenig, in der Hitze fast vollständig lösli., nach dem Erkalten fällt ein Teil wieder aus	desgl. ⁵⁾ W.	—	—	leichter lösli. als Sansibar-kopal	—
		desgl.	kalt wenig, warm fast vollständig lösli.	desgl. ⁵⁾ W.	—	—	desgl.	—
	teilweise lösli. 19—45 %	lösli.	kalt wenig, warm teilweise lösli.	—	größtenteils lösli.	lösli.	lösli.	—
	lösli.	desgl.	kalt wenig, warm fast vollständig lösli.	—	lösli.	—	—	In Benzol fast unlösli.
	teilweise lösli.	desgl.	kalt kaum, warm zum großen Teil lösli.	—	teilw. lösli.	unlösli.	teilweise lösli.	—
	lösli.	desgl.	—	—	lösli.	lösli.	lösli.	—

³⁾ Puran Singh, J. Soc. Chem. Ind. 1910, 1435.

⁴⁾ Stark abdestillierter Bernstein (40—45% abgetrieben), in warmem Cajeputöl leicht löslich, wird aus der Lösung durch bis 50° sied. Benzin nicht gefällt.

⁵⁾ Wird aus der Lösung durch bis 50° sied. Benzin gefällt.

gegen 200° destilliert; höheres Erhitzen ist wegen Zersetzung des vorhandenen Leinöls usw. zu vermeiden.

Alkohol wird durch die Jodoformprobe erkannt (s. S. 343). Azeton kann außer durch den Siedepunkt durch die Reaktion mit Hydroxylamin oder mit Phenylhydrazin nachgewiesen werden.

Amylalkohol und Amylazetat verraten sich durch ihren charakteristischen Geruch, Amylazetat durch die Abspaltung von Essigsäure beim Verseifen mit Lauge.

Prüfung auf Terpentinöl und dessen Ersatzmittel, Benzin, Benzol, Kienöl, Harzessenzen u. dgl. s. S. 448 ff.

b) Prüfung der nicht flüchtigen Stoffe. Diese sind entweder die ungelösten Harze (magere Lacke) oder deren Gemisch mit trocknenden fetten Ölen (fette Lacke). Im ersteren Fall wird nach den in der Tabelle 112 auf S. 664 f. zusammengestellten Gesichtspunkten geprüft. Im letzteren Fall sind nach Abdestillieren der Lösungsmittel mittels Wasserdampfes durch geeignete Lösungs- oder Fällungsmittel (s. Tab. 112) die Harze von den fetten Ölen zu trennen. Einzelheiten über die Analyse von Zaponlacken beschreibt H. Wolff¹⁾, von Spirituslacken Zimmer²⁾.

Ist der Rückstand von der Wasserdampfdestillation, nachdem er von kondensiertem Wasser befreit ist, harzartig spröde, so liegt magerer Lack vor. Man prüft auf harzsaure Salze (Blei, Mangan, in neuerer Zeit werden Harze vielfach durch Erhitzen mit Kalk gehärtet), indem man einen Teil der Probe verascht und die Art der in der Asche zurückbleibenden Metalloxyde in bekannter Weise feststellt.

Bei Unterscheidung der Harze nach Tab. 112 ist zu berücksichtigen, daß die Harze häufig nicht im ursprünglichen Zustand für die Lackfabrikation benutzt werden, sondern erst durch Schmelzen, Härten usw. in geeignetere Produkte umgewandelt werden (s. auch S. 668 Kunstharze).

Ein fetter Öllack gibt sich schon bei der Wasserdampfdestillation durch ein dicköliges Aussehen des Rückstandes der Destillation zu erkennen.

Harzsaure oder leinölsaure Salze (Sikkative) werden durch Aschenbestimmung (Pb-Zn-Mn-Co-Ca-O-Oxyde) oder Behandlung des Rückstandes der Dampfdestillation mit Benzin und Salzsäure ermittelt (S. 657). Freies Harz beeinflußt die Säurezahl; ist diese < 1 , so ist Harzzusatz nicht zu vermuten. Der nach Zersetzen etwa vorhandener Sikkative mit Benzin und Salzsäure erhaltene mineralensäurefrei gewaschene Benzinextrakt wird qualitativ auf Verseifbarkeit geprüft, und beim Vorliegen unverseifbarer Stoffe auf Mineralöl und Harzöl geprüft (S. 109, 288 ff.). Der hinterbleibende fette Anteil wird dann nach den S. 540 ff. angegebenen Regeln weiter geprüft, wobei Veränderungen des Leinöls, z. B. beim Einkochen, zu berücksichtigen sind.

1. Natürliche Harze.

Nach Holde (s. Tab. 112) ist Kolophonium durch leichte Löslichkeit in kaltem Essigsäureanhydrid gut von anderen Harzen zu unterscheiden,

¹⁾ Farbenztg. 16, 2056 (1909/10).

²⁾ Farbenztg. 17, 456 (1910/11).

da die kalt bereitete Lösung in Essigsäureanhydrid auf Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure (1,53) im Gegensatz zu allen anderen Harzen die schöne Kolophoniumreaktion (Violett färbung) gibt.

α) Bestimmung der Säurezahl von Harzen. Die für viele Harze charakteristische Säurezahl wurde früher durch Titrieren von Lösungen der Harze mit $n/_{10}$ -Lauge wie bei Fetten bestimmt. Das Verfahren von K. Dieterich, bei dem eine gewogene Menge Harz mit überschüssiger alkohol. Lauge versetzt und der Überschuß der letzteren zurücktitriert wurde, gibt wegen des Gehalts von Anhydriden ¹⁾, Phenolsäuren und Laktonen ²⁾ in verschiedenen Harzen je nach Einwirkungsdauer und Stärke der Lauge wechselnde Resultate. Deshalb benutzten J. Marcusson und G. Winterfeld ³⁾ bei Abwesenheit von Seifen mit Erfolg folgendes Verfahren:

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 Indikator hat sich hierbei Alkaliblauf 6b bewährt.

Die Säurezahl von Sansibarkopal betrug, nach erschöpfendem Ausziehen mit Alkohol bestimmt, 72,8, von Dammarharz 24,8, nach dem Verfahren von M. u. W. 72,4 bzw. 24,8.

β) Bestimmung der freien Säure bei Gegenwart von Seifen.

Ist in Harzen (ebenso wie in wasserlöslichen Harzölen und Mineralölen) Ammoniakseife zugegen, so wird das Ammoniak nach S. 344 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 mit Wasser, so daß der Alkohol 50proz. wird, oder arbeitet von Anfang an nach S. 316.

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 auf Phenolphthalein reagieren. Zur Bestimmung dieser Seifen wird in einer gewogenen Menge Substanz (10–20 g) nach Lösen in 50 cm³ Benzol und Abfiltrieren des Ungelöstes auf Zusatz von 30 cm³ methyloorangehaltigem Wasser durch heiße Titration mit $n/_{2}$ -Salzsäure die in Benzol gelöst bleibende Seifenmenge bzw. die auf diese entfallende Fettsäuremenge ermittelt. Der Umschlag ist schärfer zu sehen, wenn nach Zersetzung der Hauptmenge der Seife nochmals Methyloorange hinzugefügt wird. Nach Abtrennung der wäßrigen Schicht wird die Öllösung durch Waschen mit Wasser von den Resten freier Mineralsäure befreit, mit neutralisiertem absol. 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

¹⁾ Henriques, Z. angew. Chem. **12**, 106 (1899).

²⁾ Fahrion, ebenda **14**, 1197, 1221 (1901).

³⁾ Chem. Umsch. **16**, 104 (1909).

gewesene Seife bzw. deren Fettsäuremenge entfallenden Natronlauge läßt sich der Gehalt an freier Fettsäure berechnen.

Marcusson und Winterfeld beschreiben ¹⁾ die spezielle Prüfung von Bernsteinersatzmitteln. Aus dieser Arbeit seien folgende analytisch wichtige Angaben hervorgehoben:

Bernstein, ein fossiles Harz von *Pinus succinifera* Conv. enthält als Hauptbestandteil Bernsteinsäure-Succinoresinolester, daneben freie Succinoabietinsäure und einen Borneolester dieser Säure ²⁾. Spez. Gew. 1,05—1,096. Härte 2—3, Schm. 250—300°.

Von Ersatzmitteln ist Celluloid durch starke Löslichkeit in Eisessig, hohen N-Gehalt und leichtere Brennbarkeit zu erkennen. Kolophonium läßt sich durch leichte Löslichkeit in 70 %igem Alkohol und Morawskische Reaktion nachweisen.

Am ähnlichsten ist dem Bernstein der Kopal, insbesondere der sehr harte Sansibarkopal, der ein fossiles Harz von Laubhölzern, den Kopalbäumen (Familie der Leguminosen) ist. 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 Menge 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. Domingobernstein, der in Wirklichkeit ein echter Kopal ist.

2. Kunstharze³⁾.

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 (Patente von E. Schaal. Feuerbach) hatten gegenüber dem unveränderten Kolophonium auch den Vorteil, daß sie sich nicht in trocknenden fetten Ölen, Terpentinöl usw. ausschieden und auch mit Metallfarben, hauptsächlich Blei- und

¹⁾ Kunststoffe 1, 281 (1911).

²⁾ Dieterich, Analyse der Harze 1900, S. 95.

³⁾ Seeligmann-Ziecke, 1910, S. 41.

Zinkfarben nicht hartwerdende Verbindungen geben. Die Harzester. aus Kolophonium mit Alkoholen, Phenolen, Naphtholen, Kohlehydraten usw. durch Wasserentziehung hergestellt, lösen sich nicht in Soda und lassen sich je nach Bedarf, auch als Glycerinester. in verschiedenen Härtestufen herstellen; sie geben aber verhältnismäßig schwer trocknende Lacke, die sie z. B. für Gebrauchsgegenstände, vor allem für Sitzmöbel ungeeignet machen. Als Ersatz für Harzkalk sind sie zu teuer und stehen den Kopalen, auch dessen billigeren Typen gegenüber Witterungseinflüssen nach. so daß ihre Verwendung beschränkt ist.

Mit Ausbruch des Krieges sind sowohl das Leinöl wie auch andere früher zur Firnis- und Farbenbereitung benutzte Öle, z. B. Holzöl und auch die aus dem Ausland kommenden zur Lack- und Firnisfabrikation dienenden Harze alsbald durch andere heimische Produkte ersetzt. Die Bewirtschaftung dieser Frage wurde im Kriegsausschuß für Öle und Fette gemäß den Angaben S. 474. 478 u. 518 organisiert.

M. Harzleim.

I. Allgemeines.

Um das Papier für die zum Schreiben oder Bedrucken benutzte Flüssigkeit (Tinte, Tusche oder Farbe) undurchdringlich zu machen, oder um dem nicht zum Beschreiben benutzten Papier größere Widerstandsfähigkeit, besseren Griff und schönere Farbe zu verleihen, wird es geleimt. Man benutzte hierzu vor dem Krieg fast ausschließlich Harzleim, der gewöhnlich ein Gemisch von Harzalkaliseife und freiem Harz ist und durch Kochen von Kolophonium mit einer zur völligen Verseifung nicht genügenden Lösung von Soda oder Natriumhydrat gewonnen wird. Die Leimung des Papiers wird so ausgeführt, daß man dem Papierzeug im Holländer den in Wasser gelösten bzw. emulgierten Harzleim zusetzt und nachher mit einer wässrigen Lösung von Alaun oder Aluminiumsulfat in Wasser unlösliches harzsaures Aluminium ausfällt, das gemeinsam mit dem mitausgefallenen freien Harz die Leimfestigkeit des Papiers bedingt. Während des Krieges sind anstelle von Harzseifen auch verseiftes Montanwachs, ameisensaures Aluminium usw. zum Leimen des Papiers getreten.

II. Analytisches.

Bei normal zusammengesetztem, d. h. nur aus freiem Harz, Harzseife und Wasser bestehendem Harzleim hat sich folgender Prüfungsgang nach Dalén bewährt ¹⁾:

Zur Entnahme einer Durchschnittsprobe wird der Leim vorsichtig bis zur Leichtflüssigkeit erwärmt und gut durchgemischt.

2–3 g Harzleim werden in etwa 20 cm³ heißem Wasser gelöst; die Lösung wird in einem 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 wäßrige Lösung schüttelt man dann noch einmal mit Äther aus, läßt sie in einen Kolben ab und titriert die unverbrauchte 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) · 0,0031 = Gehalt an Alkali, berechnet als Na₂O in Gramm.

(50–n) · 0,0302 = Gehalt an gebundener Harzsäure (Mol. 302), berechnet als Hydrat.

(50–n) · 0,0293 = Gehalt an gebundener Harzsäure, berechnet als Anhydrid.

Behufs Ermittlung der freien Harzsäure und der unverseifbaren Harzbestandteile werden die vereinigten ätherischen Lösungen bei Gegenwart von Phenolphthalein mit alkohol. 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 · 0,034 = Gehalt an Harzsäuren + Unverseifbarem (Gesamtharz).

m · 0,0302 = Gehalt an Harzsäuren.

m · (0,034–0,0302) = m · 0,0038 = Gehalt an unverseifbarem Harz.
0,0302 (m + n – 50) = Gehalt an freier Harzsäure.

Die Gesamtzusammensetzung ergibt dann: Alkali (ber. als Na₂O), Harz gebunden (ber. als Anhydrid), Harz frei (Säure + Unverseifbares), Wasser und Verunreinigungen. Das Wasser kann man entweder aus der Differenz berechnen, oder nach S. 104 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 die Harzbestimmung gewichtsanalytisch nach dem S. 637 angegebenen Verfahren erfolgen.

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), Kasein, Albumin, Stärke, Dextrin,

¹⁾ Chemische Technologie des Papiers, Leipzig 1911.

Gummi arabicum, Viskose, Pflanzenschleim. Nach Marcusson¹⁾ prüft man alsdann die Löslichkeit des Harzleims in Alkohol und verfährt im übrigen, wie folgt:

Normal zusammengesetzter Harzleim löst sich schon in der Kälte in Alkohol glatt auf, die oben genannten Zusatzstoffe sind dagegen sämtlich in Alkohol unlöslich, so daß sie auf diese Weise leicht abgetrennt und quantitativ bestimmt werden können. Das Alkoholunlösliche prüft man zunächst auf Asche, da manchmal auch anorganische Beschwerungsmittel wie Ton, Schwerspat usw. zugesetzt werden. Das aschefreie Material untersucht man qualitativ nach S. 110 auf Gegenwart von Stickstoff; ist es stickstofffrei, so kommen tierischer Leim, Albumin, Kasein nicht in Frage. 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 ($[\alpha]_D = +216^\circ$). Viskose (Alkalizellulosexanthogenat) wird beim Behandeln mit verd. Mineralsäuren unter Abscheidung von Schwefelwasserstoff und Zellulosehydrat 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 5proz. 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. 107). Beim Erwärmen mit alkalischer Bleioxydlösung findet keine Abscheidung von Schwefelblei statt, wie sie für Pflanzenleim, Albumin und Kasein charakteristisch ist. Albumin ist in kaltem Wasser löslich, fällt beim Erhitzen und auf Zusatz von Essigsäure aus. Pflanzenleim (Kleber) und Kasein lösen sich nur als Alkaliverbindung in Wasser und werden auf Zusatz von Essigsäure wieder ausgefällt. Kasein 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⁾ Mitteilungen 31, 457 (1913).

N. Geblasene Öle.

I. Technologisches.

Durch Einblasen von Luft in auf 70—120° erwärmtes Rüböl oder Kottonöl erhält man sehr dickflüssige Produkte, die sich von Rizinusöl durch ihre Löslichkeit in Benzin und Mineralschmieröl, sowie ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol unterscheiden; sie heißen im Handel „Geblasenes Rüböl“, „Lösliches Rizinusöl“, „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 Laktonbildung ein. Daher steigen außer der Zähigkeit auch spez. Gewicht, Reichert-Meißlsche Zahl, Verseifungs- und Azetylzahl um so mehr, je länger und je heißer das Öl geblasen wurde. In gleichem Maße sinkt die Jodzahl (s. Tab. 113).

II. Analytisches.

a) Unterscheidung geblasener Öle voneinander. Geblasene Öle sind beträchtlich schwieriger als die ungeblasenen Öle voneinander zu unterscheiden, da die Konstanten innerhalb außer-

Tabelle 113.

Eigenschaften geblasener und ungeblasener Rüböle und Kottonöle.

Art der Probe	Spez. Gew. bei 15° C × 1000	J.-Z.	V.-Z.	R.-M.- Z.	Oxysäuren unlöslich in Petroläther etwa %
Reine ungeblasene Rüböle	913/917	94/106	170/179	0,3	0
Eingedickte Rüböle (K.M.A.)	968/975	46,9/52,3	109,5/217,6	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	20,74/24,95
Reine ungeblasene Kottonöle	922/925	108/110	191/198	—	0
Eingedickte Kottonöle (Lewkowitsch)	972/979	56,4/65,7	213,7/224,6	—	26,5/29,4

ordentlich weiter Grenzen schwanken und sich z. B. bei Rüböl und Kottonöl sehr nähern (s. Tab. 113). Farbenreaktionen lassen fast völlig im Stich. So geben geblasene Kottonöle die Salpetersäurereaktion, doch weder die Halphensche noch die Milliausche Reaktion. Aber auch geblasenes Rüböl gibt die Salpetersäurereaktion. Zur Unterscheidung des eingedickten Rüböls und Kottonöls dienen:

1. Der Geruch, der dem der ungeblasenen Öle nahekommt.

2. Konsistenz und Löslichkeit der Fettsäuren. Die Säuren des geblasenen Rüböls sind infolge ihres vorwiegend ungesättigten Charakters (Eruksäure, Ölsäure, Rapinsäure neben geringfügigen Mengen Palmitin-, Stearin- und Arachinsäure) ölig und zeigen nur geringe feste Abscheidungen; die aus geblasenem Kottonöl abgeschiedenen Säuren 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, Kottonölbleiseifen nur teilweise. Marcusson¹⁾ unterscheidet hiernach beide Öle, wie folgt:

Die abgeschiedenen Gesamtfettsäuren werden in petrolätherlösliche und petrolätherunlösliche getrennt. Von ersteren werden die Bleiseifen (siehe S. 523) hergestellt; diejenigen von geblasenem Rüböl lösen sich in warmem Äther völlig auf (beim Erkalten scheiden sich nur Spuren aus). War Kottonöl zugegen, so bleiben 14—18 % oder mehr ungelöst.

b) Mischungen von Mineralöl und geblasenen Ölen.

1. Löslichkeit der abgeschiedenen Fettsäuren in Petroläther: Die Fettsäuren aus unveränderten Ölen lösen sich mit Ausnahme der Säuren des leicht zu kennzeichnenden Rizinusöls in Petroläther ganz oder fast gänzlich auf. Säuren aus eingedicktem Öl geben entsprechend ihrem höheren Gehalt an Oxyssäuren (s. Tab. 113) einen mehr oder weniger starken Niederschlag²⁾, je nach der Zeitdauer und der Temperatur, bei welcher das betreffende Öl geblasen wurde.

2. Die Reichert-Meißsche Zahl zeigt die beim Blasen der Öle infolge oxydierender Spaltung gebildeten flüchtigen Säuren an (s. Tab. 113). Über ihre Bestimmung in Mischungen von Mineralöl und fettem Öl s. S. 560.

Außer geblasenen Ölen haben bekanntlich nur einige in Schmierölen sich kaum findende Fette wie Kokosnußöl, Palmkernöl und Butterfett sowie einige Trane höhere Reichert-Meißsche Zahlen (s. Tab. 95—101).

3. Aus der Zähflüssigkeit des Ölgemisches und des nach Spitz und Hönig abcheidbaren reinen Mineralöls kann man Schlüsse auf Gegenwart von eingedicktem fettem Öl ziehen. Die ungeblasenen fetten Öle haben, mit Ausnahme des Rizinusöls, E_{20} höchstens 15—20 (Kottonöl 9—10,

¹⁾ Chem. Umsch. 16, 45 (1909).

²⁾ Derartige Niederschläge erhält man auch bei Fettsäuren spontan oxydierter trocknender Öle wie Leinöl und Tran, doch ist die Anwesenheit dieser Öle meistens leicht festzustellen.

Tabelle
Untersuchung von

Lfde. Nr.	E bei		Spez. Gew. bei 15° × 10 ⁴	Aufstieg im U-Rohr		fp (P.M.)	Bp	Säure- zahl	Verseif- bares Fett- etwa %
	20°	50°		°C	mm				
1	28,2	5,7	9177	-3° -5° Öl klar	19 0	164	255	2,24	26
2	49,0	7,6	9710	-15° -20° Öl klar	20 10	177	252	1,30	15

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.

4. Die Menge des geblasenen Öles in der Mischung wird gewichtsanalytisch nach Spitz und Hönig (S. 286) ermittelt. Die Berechnung aus der Verseifungszahl ist unsicher, da diese Konstante bei geblasenen Ölen in zu weiten Grenzen schwankt.

Tab. 114 zeigt die Eigenschaften zweier Mischungen von Mineralöl und geblasenem Rüböl.

5. Berechnung der Jodzahl des ursprünglichen Öles aus der Jodzahl des durch Einblasen von Luft eingedickten Öles: Nach Shermann und Falk¹⁾ addiert man für das Anwachsen des spez. Gewichtes der ursprünglichen Probe beim Blasen um je 0,001 (bei 15,5°, bezogen auf Wasser von 15,5°) zu der Jodzahl des geblasenen Öls je 0,8. Ist das spez. Gewicht der ursprünglichen Probe unbekannt, so benutzt man das mittlere spez. Gewicht der in Frage kommenden Öart. Im Einzelnen geschieht die Berechnung, wie folgt:

Aus der Jodzahl der wasserunlöslichen Fettsäuren, die aus den Mischungen abgeschieden werden, wird die Jodzahl des in der Probe enthaltenen geblasenen Öles unter der Annahme berechnet, daß die geblasenen Öle etwa 90 % wasserunlösliche Säuren enthalten. Die gefundene Jodzahl der wasserunlöslichen Fettsäuren ist also mit $\frac{9}{10}$ zu multiplizieren, um annähernd genau die Jodzahl des Neutralfettes zu erhalten.

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. 1905, Mai.

114.

zwei Marineölen.

Mineralöl etwa %	Eigenschaften der abgeschiedenen Fettsäuren				Bleisalze der benzinlöslichen Fettsäuren in kaltem Äthyl- äther	Zusammen- setzung
	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

Das unbekanntes spez. Gewicht x des in der Mischung enthaltenen geblasenen Öles wird aus dem bekannten spez. Gewicht a der Mischung und demjenigen des aus ihr abgeschiedenen 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 spez. 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 spez. Gewicht und der gefundenen Jodzahl i des geblasenen fetten Öles findet man die Jodzahl J des ungeblasenen Öles nach der Formel: $J = i + (s - 0,919) \cdot 0,8/0,001$.

Nach Marcusson lagen die nach Shermann und Falk bei Marineöl berechneten Jodzahlen zum Teil um 8—10 Einheiten unter der niedrigsten Jodzahl (96) von Rüböl. Da außerdem die niedrigste Jodzahl von Kottonöl (102) und die höchste von Rüböl (105) nahe beieinander liegen, so lassen sich Entscheidungen bei einer berechneten Jodzahl von über 100, insbesondere auch, wenn Mischungen beider Öle vorliegen, nicht treffen. Das Verfahren von S. und F. ist daher nur bedingt, d. h. zur Bestätigung des Bleiseifenverfahrens bei Marineölen oder zur Feststellung, daß nicht noch andere Öle zugegen sind, brauchbar.

O. Lederfette.

I. Technologisches. Bei der Lederfettung kommt es darauf an, ob gegerbtes rohes Oberleder (sog. Fahlleider), Oberlederspalte, Blankleder usw. oder fertige Lederwaren zu fetten sind. Für die Fettung von Oberleder hat sich nach dem Urteil der Technik

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 (Fahlleider) 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, Zeresin, Paraffin eher in das Leder eindringen und Verwendung finden können.

Außer dem Einfetten des gegerbten Rohleders kommt noch das Nachfetten der unbearbeiteten, das Einfetten des fertigen Blankleders usw., das Fetten der Stiefel, des Geschirrleders usw. mit verschiedenen Ledercremes oder Lederfetten in Betracht. Endlich ist das sog. Einbrennen von Paraffin oder Zeresin bei Ledermanschetten, Patronentaschen usw. zu erwähnen, bei denen die heiße Imprägnierung der geformten Rohware mit den genannten Stoffen eine Steifung derselben für die weitere Verarbeitung bezweckt.

Unter Degras oder Moëllon versteht man die zum Einfetten von lohgarem oder chromgarem Leder verwendeten, aus Tran gewonnenen Fette, welche ursprünglich als Tranabfallfette (Naturdegras) aus den Sämischerbereien kamen, jetzt aber meistens in besonderen Degrasfabriken 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 alkalischen

Laugen 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. enthält.

Bei der franz. 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.

Beide Arten von Degras bilden eine homogene Emulsion von Öl und Wasser. Der emulgierende Körper, sog. Degrasbildner, eine harzartige, braune, in Petroläther unlösliche, in Alkohol und Äthyläther lösliche Säure, ist, wie Fahrion gezeigt hat, ein Gemisch von oxydierten Säuren und ihren Anhydriden. Der Schm. dieser Säuren ist nach Jean 65—67°.

Bei der Degrasbildung steigt das spez. Gewicht der Trane von 0,916/0,938 auf 0,921/0,984 des wasserfreien Degras, der Gehalt an petrolätherunlöslichen Oxysäuren (Degrasbildner) von 0,9/3,4 % bis 1,7—19,4 % beim wasserfreien Degras, die Säurezahl bis auf 28, während die Jodzahl 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. Prüfung. 1. Degras. Ein guter Handelsdegras soll nach Wallenstein über 5 % Degrasbildner und nicht mehr als 20 % Wasser, ein guter Moëllon mehr als 10 % Degrasbildner und ebenfalls höchstens 20 % Wasser enthalten. Wie Procter angibt, ist Moëllon tatsächlich nie unverfälschter Degras, sondern wird immer mit Talg und unbehandelten Ölen vermischt, welche hier, wenn in geringer Menge vorliegend, nicht als Verfälschungen gelten.

Zahlreiche künstliche Degras des Handels sind aber Gemische von unbehandelten Tranen, durch Luftwirkung bei höheren Wärmegraden oxydierten Tranen, Talg, Harz, Ölsäure, Wollfett, Mineralöl usw.

α) Wassergehalt: Wird nach S. 104 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 nach Allen ¹⁾ 10–12 % H₂O.

β) 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.

γ) Auf Unverseifbares wird in der nach β) erhaltenen Fettmasse nach S. 109 geprüft. Verdacht auf fremde unverseifbare Stoffe liegt vor, wenn mehr als 2 % Unverseifbares gefunden werden. Die Kennzeichnung dieser Stoffe erfolgt nach S. 288ff.

δ) Die harzartige Substanz (Degrasbildner) bestimmt man nach Fahrion (S. 569); sie ist von Kolophonium, außer durch den niedrigen Schmelzpunkt, durch ihre Unlöslichkeit in Petroläther zu unterscheiden, ferner dadurch, daß sie nicht die Morawskische Reaktion gibt.

ε) Fremde Fette wie Wollfett, Ölsäure, Talg, können zugegen sein, wenn das spez. Gewicht der nach β) 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. 691 ff., Kolophonium nach S. 272 nachgewiesen.

ζ) Asche wird durch Abbrennen mit Docht aus Filtrierpapier bestimmt (S. 106). Moëllon enthält einige Hundertstel %, Weißgerberdegras bis zu 3 % Asche. Eisenoxydhaltige Degrassorten machen das Leder grau, weshalb stets auf Eisen zu prüfen ist. Nach Maschke und Wallenstein soll ein guter Degras höchstens 0,05 % Eisen enthalten.

2. Sonstige Lederfette. Die Zahl der sonstigen zur Konservierung von Leder benutzten Fette und Schuhcremes ist eine sehr große. Außer Tran werden Mineralöl, Talg, Stearin, Zeresin, Paraffin in Mischung mit Mineralölen, als Schuhcreme eine Auflösung von Montanwachs in Terpentinöl usw. benutzt.

Die Analyse dieser Fette und Öle richtet sich nach den in den vorangehenden Abschnitten dargelegten Gesichtspunkten. Bisweilen kommen, abgesehen von den komplizierten Fettgemischen, welche die Werkmeister der Gerbereien und Lederfabriken für die

¹⁾ Chem. Umsch. 13, 25 (1906).

Einfettung der Leder herstellen, zum Einfetten fertiger Leder waren auch weniger einfach zusammengesetzte Fette in den Handel, wie nachfolgende Analyse eines schwarzen, schmalzartigen Huffettes und Lederfettes zeigen mag:

Ätherunlöslicher Rückstand 0,21 %, rußartig schwarz, leicht verbrennlich, in Alkohol, Säuren und Alkalien unlöslich, erwies sich als zur Färbung des Fettes benutzter Ruß.

Das extrahierte Fett war in Petroläther schwer löslich. Die Lösung ließ in der Kälte ein dickes, gelbliches Öl niederfallen, welches sich in 90proz. Alkohol leicht löste, Verseifungszahl 191 hatte und sich als Rizinusöl erwies. Die schwer löslichen, festen Bestandteile wiesen auf die Gegenwart von Vaseline hin, hatten paraffinartige Konsistenz und waren völlig weiß. Auch durch heißen Alkohol ließ sich das von dem Ruß befreite Fett in einen weißen, schwer schmelzbaren Körper und ein weiches Fett trennen.

Der unverseifbare Bestandteil des Fettes (48,2 %) war vasinartig und gelb gefärbt. An Alkohol gab er eine geringe Menge ölicher braungelber Substanz ab, welche mit konz. alkohol. Kalilauge Violettfärbung (Nitronaphthalinreaktion) gab. 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. Da jedoch der Geruch des Fettes neben Rizinusöl noch ein animalisches Öl vermuten ließ, so wurde zur Kennzeichnung des letzteren zunächst das Rizinusöl aus 5 g des mit Äther extrahierten Huffettes mehrfach mit 90proz. Alkohol (im ganzen mit etwa 30 cm³) ausgezogen, wobei etwa $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{5}$ des Huffettes alkohollösliches Öl erhalten wurde. Der alkoholunlösliche Rückstand wurde mit alkohol. n_2 -Kalilauge gekocht. Die aus der Seife abgeschiedenen Fettsäuren schmolzen bei 38° und rochen nach Knochenfett.

Im ursprünglichen Fett und im alkoholischen Auszug wurde die Gegenwart von Nitronaphthalin durch Überführung in Naphthylamin und durch dessen Verhalten zu Eisenchlorid erkannt (S. 108).

Zusammenfassung: Das untersuchte Fett bestand aus einem mit sehr wenig Ruß gefärbten Gemisch von gleichen Teilen unverseifbaren, vasinartigen Fetts und verseifbaren Fetts (Rizinusöl und an festen Glyceriden reiches Knochenöl). Als Entscheidungsmittel war Nitronaphthalin zugesetzt. 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.

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 Narben- (Haarseite) aufgeschmierte Fett gleichmäßig das Leder bis zur Fleischseite durchdringt und nicht auf der Oberfläche bleibt.

P. Linoleum.

I. Herstellung.

Linoleum ist eine auf Jutegewebe gepreßte elastische Masse, die in Deutschland durch Mischen von stark oxydiertem festen Leinöl mit gemahlenem Kork, Fichtenharz, Kauri-Kopalen u. dgl. hergestellt wurde. Bei Inlaidlinoleum sind die Muster nicht aufgedruckt, sondern selbständige eingelegte Bestandteile der Linoleummasse. Man unterscheidet je nach Verarbeitung Walton-, Taylor-, Granitlinoleum und Inlaidlinoleum, welches letztere z. B. vor dem Krieg aus Walton-Linoleum gewonnen wurde.

Nach dem Waltonverfahren läßt man mit Sikkativen (harzsaures Blei-Mangan) unter Erhitzen in Kesseln behandeltes Leinöl in sehr hohen, geheizten Kammern über vertikal hängende Baumwolltücher herabrieseln. Der Firnis erstarrt dabei durch Oxydation und Polymerisation allmählich zu einer gallertartigen Masse (Linnoxyn) unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe (Ameisensäure, Essigsäure?). Die nach einigen Wochen etwa 1,5 cm starke Schicht wird mit Harz und Kaurikopal zu dem dunkelfarbigem Waltonzement zusammengeschmolzen, zerschnitten, mit Talkum, Kreide u. dgl. bestreut, um Anbacken der Klumpen zu vermeiden, und dann mit gemahlenem Kork und den gewünschten Mustern entsprechenden Farbzusätzen zur eigentlichen Linoleummasse zusammengeschmolzen. Die bei dem Oxydationsprozeß mürbe gewordenen Baumwolltücher werden mitvermahlen. Nach Behandlung in Zerreißmaschinen wird die gleichmäßige, zerkleinerte Masse zwischen Walzen ausgewalzt, die Bahnen zu Blöcken zusammengepreßt und hieraus wieder Platten geschnitten, die zwischen Walzen durch einen flüssigen Leim auf Juteunterlagen gepreßt werden. Das Abbinden des Waltonlinoleumzements dauert eine größere Reihe von Wochen (1—2 Monate) nach seiner Herstellung.

Im Gegensatz dazu erfolgt das Abbinden des Taylorlinoleums, welches mehr zur Herstellung der geringeren bedruckten und unbedruckten Linoleumsorten benutzt wird¹⁾, viel kürzere Zeit nach der Herstellung und schnell hintereinander. Die durch

¹⁾ Die Meinungen darüber, ob nicht das Taylorlinoleum manche Vorzüge vor dem Waltonlinoleum hat, sind noch geteilt.

Erhitzen des Leinöls mit Sikkativen, Bleioxyden usw. unter mäßigem Luftzutritt bei hohen Temperaturen gewonnene Rohmasse wird in kleine Klumpen geschnitten, mit Streupulver (Kreide, Talkum etc.) 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 Linoxyns 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 nicht wie der Waltonzement geeignet, weil der Inlaidprozeß ganz langsames Abbinden erfordert.

II. Chemische Prüfung.

Der Aschengehalt zeigt größere Zusätze anorganischer Füllmittel an, ätherlösliche Anteile deuten auf nicht völlig oxydiertes Leinöl oder fremde Öle hin; das genügend oxydierte „feste“ Leinöl ist in Äthyläther fast unlöslich, ebenso in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Durch Behandeln mit kochender alkoholischer Lauge kann Linoxyn in die löslichen Kalisalze oxydierter Fettsäuren verwandelt werden.

Zur Prüfung auf Abnutzbarkeit wird die Einwirkung von Wasser, verdünnten Säuren, Laugen, Seifenlösungen und Ölen wie Petroleum und Terpentinöl festgestellt.

III. Mechanische Prüfung.

Wichtiger als die noch wenig ausgebildete chemische Prüfung ist die mechanische Untersuchung auf Biegsamkeit, Zugfestigkeit und Dehnung sowie Wasserdurchlässigkeit¹⁾.

Q. Jodfette.

Jodfette werden nach verschiedenen, den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer, Elberfeld, der Firma E. Merck, Darmstadt, der A.-G. für Anilinfabrikation, Berlin, patentierten Verfahren durch Behandeln halbtrocknender Öle mit zur völligen Sättigung ungenügenden Mengen Chlorjod, Jodwasser-

¹⁾ Burchartz, Mitteilungen 17, 285 (1899).

stoff u. dgl. hergestellt. Sie finden als Ersatz für Lebertran, dessen therapeutische Wirkung dem geringen Jodgehalte zugeschrieben wird, hauptsächlich aber gegen Lues, Asthma, Arteriosklerose, Skrofulose usw. Verwendung.

Sajodin, von E. Fischer hergestellt, ist das Kalksalz der Jodbehensäure und stellt eines der am häufigsten benutzten Jodfettpräparate dar. Die Jodfette werden in erster Linie physiologisch geprüft. Die chemische Prüfung erstreckt sich auf Jodgehalt (S. 110) und spontane Abspaltbarkeit von freiem Jod. Der Wert der Fette steigt mit dem Jodgehalt und der Resorbierbarkeit und Ausscheidung des Jods im Körper.

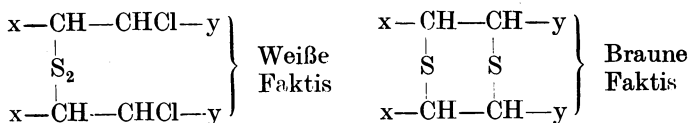
Bestimmung von Chlor neben Jod erfolgt nach den bekannten Verfahren, z. B. durch Überleiten von Chlor über das gewogene Gemisch von Chlor- und Jodsilber und Wägen des so gebildeten Chlorsilbers.

R. Faktis.

I. Herstellung und Eigenschaften.

Unter „Faktis“, caoutchoucs factices = künstlicher Kautschuk, versteht man Kautschuksurrogate, die aus fetten Ölen, insbesondere Leinöl, Rüböl, Kottonöl und Rizinusöl entweder durch Erhitzen mit Schwefel (braune Faktis) oder durch Einwirkung von Chlorschwefel (weiße Faktis) hergestellt werden. Weiße Faktis sind schwach gelbliche, krümelige, elastische, in Äther sehr schwer lösliche Massen; braune Faktis sind dunkelbraun, dem Kautschuk ähnlich, aber leichter als dieser zerreibbar.

Die Bildung weißer Faktis geht unter Chlorschwefeladdition, die der braunen unter bloßer Schwefeladdition vor sich. Die Konstitution der Anlagerungsprodukte denkt man sich etwa folgendermaßen¹⁾:



Nach Ditmar²⁾ erfordert Leinöl 30—35 % S₂Cl₂, Rizinusöl 20 %, Baumwollsaatöl 45 %. Bei weißen und braunen Faktis findet nicht nur Addition von Schwefel statt, sondern auch Sub-

¹⁾ Henriques, Z. angew. Chem. 8, 691 (1895).

²⁾ Seifenfabrikant 1914.

stitution; außerdem bleibt ein Teil des freien Schwefels in kolloidaler Form.

Tabelle 115.

Eigenschaften von weißen und braunen Faktis¹⁾.

	Weißer Faktis	Brauner Faktis
Schwefel %	6,3—6,9	3,2— 12,7
Chlor %	5,0—7,6	0,03—0,22 (7,02)
Asche %	1,6—5,2	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 vollkommen verseifbar unter Bildung geschwefelter Fettsäuren. Bei der Verseifung wird das Chlor aus den weißen Faktis als Chlorwasserstoff unter Bildung einer neuen Doppelbindung abgespalten.

II. Untersuchung.

Viele der im Handel vorkommenden Faktis enthalten außer Schwefel- bzw. Chlorschwefeladditionsprodukten noch anorganische Bestandteile (siehe höheren Aschengehalt der weißen Faktis gegenüber den braunen, wohl auf Bleichmittel zurückzuführen), andere Mineralöle und die meisten nicht-geschwefelte fette Öle. Gute Faktis sollen nach Frank und Marckwald²⁾ höchstens 3 % Asche, nicht mehr als 1 % freien Schwefel und nicht zu große Mengen Mineralöl enthalten. Die äußere Beschaffenheit soll krümelig, nicht schmierig sein. Der Untersuchungsgang ist ähnlich wie beim Kautschuk³⁾. Neben Mineralöl enthalten nach Allen gute Faktis oft Paraffin.

Man bestimmt durch Extraktion mit Azeton im Soxhlet den Gehalt an freiem Schwefel, fettem Öl und Mineralöl. Die eigentlichen Faktis sind in der Hauptsache in Azeton unlöslich. Im Extrakt werden fettes Öl und Mineralöl nach S. 286 quantitativ bestimmt. Der Schwefelgehalt kann sowohl im Extrakt als auch im azetonunlöslichen Anteil nach S. 111 ermittelt werden. Chlor wird nach S. 113 bestimmt.

Die Aschenbestimmung wird in bekannter Weise durch vorsichtiges Verbrennen und Verglühen des Rückstandes ausgeführt.

¹⁾ W. Vaubel, Gummiztg. 27, 1254 (1912/13).

²⁾ Lunge-Berl, 3, 847 (1911).

³⁾ Vgl. Hinrichsen, Materialprüfungswesen S. 506ff.

S. Lösliches Rizinusöl.

Nach einem Patent der Chemischen Fabrik Dr. Hugo Nördlinger-Flörsheim wird ein in Mineralschmieröl lösliches Rizinusöl, sog. Derizinöl als Rückstand der Destillation von Rizinusöl erhalten. Es dient zum Verdicken von Mineralschmierölen. Das Destillat enthält Önanthol, Undezylessäure, Akrolein usw. Als Rückstand werden je nach Bedarf gewonnen: 1. Ein Rohderizinöl, 2. ein fast säurefreies reines Derizinöl, 3. ein Medizinalderizinöl (Oleum dericini medicinale) für Injektionen, z. B. bei Tuberkulose, für Mischung mit ätherischen Ölen usw.

T. Voltolöle.

Unter „Voltolölen“ versteht man die durch Glimmentladungen nach dem Verfahren von de Hemptinne-Gent eingedickten, in der Regel aus Tranen hergestellten, aber auch unter Mitbenutzung von Mineralölen gewonnenen, sehr zähflüssigen und schmierfähigen Öle (s. S. 242).

U. Abfallöle.

(Literatur: Lewkowitsch, 2, S. 730.)

Von Abfallölen sind folgende zu erwähnen: Das schwarze (wiedergewonnene) Öl (Black oil oder recovered oil), das aus fetthaltigen, unter den Kamm- und Streichmaschinen sich sammelnden Wollabfällen, durch Auspressen oder Extraktion mit Lösungsmitteln gewonnen wird; es enthält außer den zum Einfetten der Wolle benutzten Oleinen oder fetten Ölen gewöhnlich noch Mineralöl, das von den Maschinenschmierölen herrührt.

Die aus Putzlappen, Putzwolle in Maschinenwerkstätten usw. gewonnenen Öle enthalten vorwiegend Mineralöle, unter Umständen auch mit fetten Ölen vermischt.

Auch aus Bleicherden, die zur Margarinefabrikation usw. benutzt werden, werden die darin enthaltenen Fettreste durch Extraktion gewonnen; die Prüfung dieser Extrakte wie auch sonstiger Abfallöle und Fette erfolgt nach den in den Kapiteln 1—7 beschriebenen Methoden.

Achtes Kapitel.

Wachse.

I. Zusammensetzung.

Im Gegensatz zu den eigentlichen Fetten und Ölen enthalten die Wachse kein Glycerin (s. S. 482); sie bestehen vielmehr aus Estern höherer Fettsäuren und einwertiger, teils aliphatischer, teils aromatischer Alkohole und enthalten daneben charakteristische Mengen freier Fettsäuren, freier Alkohole und Kohlenwasserstoffe; z. B. enthält Bienenwachs erhebliche Mengen freier Cerotinsäure $C_{26}H_{52}O_2$, als Hauptbestandteil Myricylpalmitat $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{31}H_{63}$ und ferner hochschmelzende Kohlenwasserstoffe. Chinesisches Insektenwachs enthält als Hauptbestandteil Cerylcerotat $C_{26}H_{51}O_2 \cdot C_{26}H_{53}$, das ein Ester der Cerotinsäure $C_{26}H_{52}O_2$ und des Cerylalkohols $C_{26}H_{54}O$ ist.

Auch die in den Wachsen vorkommenden Säuren sind vorzugsweise Säuren mit paarer Kohlenstoffatomzahl. Entgegen der früheren Annahme von $C_{25}H_{50}O_2$ oder $C_{27}H_{54}O_2$ für Cerotinsäure (Marie) hat Henriques ¹⁾ die Formel $C_{26}H_{52}O_2$ als richtig erwiesen. Walrat besteht hauptsächlich aus Cetylpalmitat $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{16}H_{33}$, d. h. dem Ester der Palmitinsäure und des Cetylalkohols (Äthal) $C_{16}H_{34}O$.

Mit Ausnahme der flüssigen Wachse (Spermazetiöl und Döglingtran) geben alle Wachse beim Kochen mit alkohol. Kali (s. S. 110) auf nachherigem Wasserzusatz Trübungen bzw. Niederschläge, da die höheren Alkohole in der entstehenden wäßrigen Seifenlösung schwer löslich sind.

Beim Erhitzen der Wachse tritt, da Glycerin fehlt, kein Akrolein-geruch auf (s. jedoch Spermazetiöl). Die Verseifungszahlen sämtlicher

¹⁾ Z. angew. Chem. 11, 368 (1898).

Tabelle
Konstanten der

Art des Wachses	Spez. Gew. 15°	ep °C	V.-Z.	J.-Z.		Reichert- sche Zahl
				des Öles	der Fett- säuren	
Spermazetiöl, Pott- waltran <i>Huile de spermaceti</i> <i>Sperm Oil</i>	0,8799–0,8835	nahe unter 0	120–137 (150)	81–87 (90)	83–88	1,3
Döglingtran <i>Huile de l'hyperoodon</i> <i>Arctic Sperm Oil</i>	0,8764–0,8808	—	126–130 (136)	67,1 bis 84,5	80–82	1,4

Wachse sind infolge ihres hohen Gehalts an unverseifbaren Alkoholen weit niedriger als diejenigen der Glyceride (s. Tab. 116 u. 117). Die für Fette ausreichende Verseifungszeit von $\frac{1}{4}$ h genügt bei Verwendung von 2 g Wachs nicht, vielmehr ist mindestens 1std. Erhitzen nötig (s. auch S. 693 u. 698).

II. Eigenschaften flüssiger Wachse.

Geruch, Geschmack und einige Farbenreaktionen von flüssigen Wachsen 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. Gewicht 0,875 bis 0,883 gegenüber 0,915 bis 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 $C_nH_{2n}O$ mit ungesättigten Fettsäuren, indessen haben Fendler und Dunlop im Spermazetiöl auch Glycerin gefunden (s. Tab. 116). Die einzigen bisher bekannten flüssigen Wachse sind Spermazetiöl (Walratöl) und Döglingtran. Ersteres wird aus dem Speck und den Kopfhöhlen der Spermwales, Phy-

116.

flüssigen Wachse.

Hehner-Zahl	Schm. der Fettsäuren	ep der Fettsäuren	Bestandteile	Sonstige Eigenschaften
60-64	13,3 bis 21,4	16,1 Titertest 11,1-11,9	Ester von 60-64% Fettsäuren (Ölsäurereihe?) und 36 bis 41,5% höherer einwertiger Alkohole, sofern nicht weitgehende Abpressung stattgefunden hat.	Riecht schwach tranartig. E bei 20° = 5,6-7,05. Schm. der höheren Alkohole nach Lewkowitzsch 25,5-27,5, nach Fendler 32,5. Jodzahl: 64,6-65,8. Die höheren Alkohole sind in Wasser unlöslich, in Alkohol löslich. Fendler ¹⁾ fand 1,32% Glycerin, Dunlop ²⁾ 1,53 bzw. 2,51% Glycerin.
61,7	10,3 bis 10,8 (16,1)	10,1 Titertest 8,3-8,8	Ester von Fettsäuren (Ölsäurereihe) und 32-43% höherer einwertiger Alkohole	Riecht tranartig, neigt zum Verharzen. Schm. der höheren Alkohole: 23,5-26,5°. Jodzahl: 64,8-65,2. Die höheren Alkohole zeigen dieselben Löslichkeitseigenschaften wie diejenigen des Spermazetiöls.

seter macrocephalus, letzteres vom Entenwal, Hyperoodon rostratus, gewonnen. Chemisch sind beide Öle kaum voneinander zu unterscheiden. Im Handel erkennt man Döglingtran vielfach an seinem charakteristischen Geschmack.

Spermazetiöl ist ein wertvolles Schmieröl für Spindeln und leichte Maschinen, weil es nicht leicht ranzig wird, in den Lagern nicht verharzt, und seine Viskosität bei erhöhter Temperatur nur langsam abnimmt. Döglingtran neigt leichter zum Verharzen und ist daher weniger geschätzt.

Nachweis von Verfälschungen. Verfälschung mit fetten Ölen geben sich durch Erhöhung des spez. Gewichts und der Verseifungszahl zu erkennen. Mineralöle werden qualitativ durch die Verseifungsprobe S. 110, quantitativ nach S. 287 durch Behandeln des Unverseifbaren mit Essigsäureanhydrid bestimmt.

¹⁾ Chem.-Ztg. 29, 555 (1905).

²⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1908, 63.

III. Eigenschaften fester Wachse.

Tabelle 117.

Konstanten pflanzlicher und tierischer fester Wachse.

	Art des Wachses	Spez. Gew. 15° × 10 ³	mp ° C	V.-Z.	J.-Z.	Bestandteile	Sonstige Eigenschaften
Pflanzliche Wachse	Carnaubawachs <i>Cire de carnaube</i> <i>Carnaube Wax</i>	990/999	Frisch 80—81, alt 86—87, Schm. je nach Alter 83—91	79/86,5	101/13,5	Myricylalkohol, Myricylcerotat wenig Cerotinsäure, 55% Unverseifbares	Roh grün, gereinigt weiß, Charakteristischer Geruch beim Verbrennen. Mit alkohol. Kali schwer verseifbar
	Flachswachs	907	—	102	9,6	Stearin-, Palmitin-, Ö1-, Linol-, Linolen-, Isolinolensäure, Cerylalkohol und Phytosterin, 55 bis 65% Kohlenwasserstoffe in 81% Unverseifbarem und aldehydartiger Körper	—
	Candelillawachs ¹⁾	936 950/993	63,8/68 Schm. 67/70 (82)	47/65	12/20 Hübl 57,6 Wijs	65—77% (91,2% Unverseifbares; 29,4% (6,6) Fettsäuren; 0,34% Asche; 18—20% harzartiger Stoff, 74—76% Dotriakontan, C ₂ H ₆₆ , oder Hentriakontan, C ₃₀ H ₆₂ , und 5—6% Oxy-laktone, C ₃₀ H ₅₈ O ₂ (Lanocerinsäurelaktone?)	Säurezahl 12—21, Esterzahl 32—82, n _D ²⁰ = 1,4558. In Mexiko an Pedilanthus Pavanis gewonnen, Ersatz für Carnaubawachs
Tierische Wachse	Walrat <i>Spermacet</i> <i>Cetine</i>	945/960 895 ²⁾	42/47 Schm. 42/45 (49)	123/135	3,8	Palmitinsäure-Cetyl-ester, außerdem geringe Mengen Laurinsäure-, Myristinsäure- und Palmitinsäureglyzeride. 53,45% Fettsäure	In heißem Alkohol leicht löslich. Läßt sich in alkohol. Kali leicht ver-seifen. Kristallinische Struktur.
	Wollfett <i>Suint</i> <i>Wool Fat</i>	941/970	der Fettsäuren 40, Schm. 31 u. 42	82/130	15/29 J.-Z. der Fettsäuren 17	s. S. 690. Jodzahl des Unverseifbaren 26,4—36, Schm. 33,5	s. S. 689 ff.
	Bienenwachs <i>Cires des abeilles</i> <i>Bees Wax</i>	958/967 (975)	Schm. 63/64 (70)	91/98	8/11	Gemisch von Cerotinsäure, Myricylpalmitat und festen Kohlenwasserstoffen	S.-Z. 19—21, Ätherzahl 72—76 (81), Verhältnis 3,6—3,8 (v. Hübl) Höhere Alkohole und Kohlenwasserstoffe 52—55%. Kohlenwasserstoffe von d. J.-Z. 22 nach Ahrens u. Hett 12,7—17,5%
	Chinesisches Wachs, Insektenwachs <i>Cire d'insectes</i> <i>Insecte Wax</i>	926/970	80,5/81,0 Schm. 80/83	78/93	1,4	Cerylcerotat und andere Ester, 51,5% Fettsäure	In Alkohol, Äther, Proläther wenig löslich Von gelblichweißer Farbe u. kristallinischer Struktur

¹⁾ Harre und Bjerregaard, Z. angew. Chem. 23, 471 (1910). — Niederstadt, Seifensiederz. 38, 1145 (1911). — Mc. Connell-Sanders, Chem.-Ztg. 35, 1346 (1911). — H. Meyer und L. Brod, Monatsh. 34, 531 (1913). — Ragnar Berg, Chem.-Ztg. 38, 1162 (1914).

²⁾ F. Lucas, Apoth.-Ztg. 28, 570 (1913).

³⁾ S. dem Gesamtunverseifbaren 72—78°, nach dem Azetylieren 52—64°. In Azetanhydrid he-
völlig löslich, kalt fast ganz unlöslich. Paraffin und Zeresin verändern im Gegensatz zu solchen Gemischen mit höheren Alkoholen nach dem Azetylieren ihren Schmelzpunkt nicht!

IV. Spezielle Eigenschaften und Prüfung der Wollfettprodukte.

Unter Mitwirkung von J. Lifschütz-Hamburg.

a) Technologisches über Wollfett.

Wollfett kann durch Extraktion der rohen Schafwolle mit flüchtigen Lösungsmitteln, wie Benzin, Benzol, Schwefelkohlenstoff, oder durch Ausziehen der Rohwolle mit Seifenlösungen, verdünnter Natrium- oder Ammoniumkarbonatlösung und nachfolgendem Ansäuern mit Schwefelsäure gewonnen werden. Die erstere Art hat sich in der Praxis weniger bewährt, weil die Lösungsmittel entweder die Faser angreifen oder sie zu weit entfetten. Verbessert wurde dieses Verfahren durch Anwendung indifferenten Gase beim Extrahieren und Abtreiben des Lösungsmittels. Das fast allgemein gebräuchliche Verfahren ist das Entziehen des Fettes durch verdünnte Seifenlösungen. 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. Im rohen Zustande stellt das Wollfett eine mehr oder minder dunkelbraune, klar schmelzende, unangenehm bockartig riechende zähe Masse dar.

Durch Entfernung der freien Säuren und der Seifen des rohen Fettes nach verschiedenen, z. T. patentierten Verfahren erhält man das gereinigte Wollfett, auch Lanolin, Adeps lanae oder Alapurin genannt. Es ist hell oder lichtgelb, durchscheinend, von salbenartiger Konsistenz, fast geruchlos und nimmt nach O. Braun und Liebreich unter Bildung haltbarer Emulsionen (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.

Lifschütz hat in seinem D. R. P. 167 849 und in einer mit L. Darmstädter ausgeführten Arbeit¹⁾ gezeigt, daß nicht

¹⁾ Ber. 31, 1122 (1898), s. a. P. G. Unna, Über die Hydrophilie des Wollfetts und über Eucerin, eine neue aus dem Wollfett hergestellte Salbengrundlage, Medizinische Klinik, Nr. 42 u. 43 (1907).

die Ester des Wollfetts, sondern die freien Cholesterinalkohole, insbesondere die in bestimmter Weise aus dem Weichfett abge-schiedene, Oxycholesterin enthaltende Alkoholgruppe 2c, welche durch eine Eisessig-Schwefelsäurereaktion ausgezeichnet ist, die Hydrophilie des Wollfetts bedingen. Diese Alkohole, in kleinen Mengen dem Vaseline (Unguentum paraffini) einverleibt, geben nach Unna eine vorzügliche neutrale Kühl-salbe, Eucerinum anhydricum, welches mit 50 % Wasser verrieben, das Eucerin, eine seit 10 Jahren in der Medizin sehr gebräuchliche Salben-grundlage darstellt und vor dem Lanolin nach Unna erhebliche Vorzüge haben soll.

Die zu kosmetischen Zwecken viel benutzte Nivea-Creme der Firma Beiersdorf & Co. Hamburg baut sich auf der Euceringrundlage auf.

b) Zusammensetzung des Wollfetts.

Wollfett ist ein kompliziertes Gemenge von Estern und höheren Alkoholen. Die Fettsäuren bestehen nach G. de Sanctis¹⁾ vornehmlich aus Palmitinsäure und Cerotinsäure, zum geringeren Teil aus Ölsäure, Stearinsäure und flüchtigen Fettsäuren. Nach Darmstädter und Lifschütz²⁾ enthält das Wollfett (namentlich das von Seifenfetten befreite) Stearin- und Palmitinsäure überhaupt nicht und Cerotinsäure nur in geringen Mengen. Die Hauptbestandteile seines sauren Teiles sind: im wachsartig festen Teil (ca. 10% des Wollfettes, die sich mit Amylalkohol oder auch Ätheralkohol vom „Weichfett“ leicht trennen lassen) Lanocerinsäure, Lanopalminsäure, Myristinsäure ($C_{30}H_{60}O_4$; $C_{16}H_{32}O_3$; $C_{14}H_{28}O_2$) und Carnubasäure ($C_{24}H_{48}O_2$)³⁾. Der dickflüssige Rest (90% Weichfett) enthält in weitüberwiegender Menge eine ölige Fettsäure, die aber mit der Oleinsäure des Talges nicht identisch zu sein scheint⁴⁾, und in kleinen Mengen flüchtige Fettsäuren und die obigen festen Wachsfettsäuren. Von Lewkowitsch wie von Darmstädter und Lifschütz sind außerdem auch Laktone (innere Anhydride) der erwähnten Oxysäuren festgestellt worden. Das Vorkommen der letzteren Säuren wird neuerdings zum Teil angezweifelt, jedoch ohne experimentelle Begründung.

¹⁾ Gazz. chim. ital. **24**, 14 (1894).

²⁾ Ber. **29**, 618, 1474, 2890 (1896).

³⁾ Darmstädter und Lifschütz, Ber. **30**, 2898/99 (1897).

⁴⁾ Z. physiol. Chem. **56**, 451 ff. (1908).

Die Alkohole des Wollfettes (gegen 55⁰/₀) bestehen in ihrem kristallinen Teil aus Cerylalkohol $C_{27}H_{56}O$, Karnaubylalkohol $C_{24}H_{50}O$ (der Hauptmenge nach) und Cholesterinen. Eigentliches Cholesterin ist nur in relativ kleinen Mengen darin enthalten, Isocholesterin dagegen zu 15—20⁰/₀¹⁾. Der etwa $\frac{1}{3}$ des unverseifbaren Wollfettes betragende amorphe Anteil enthält Oxycholesterin und weitere Oxydate des Cholesterins und sehr wahrscheinlich auch neutrale Oxydate der Ölsäure. Der sogenannte „Lanolinalkohol“ ist nichts anderes als das Laktone der Lanocerin-säure (Lifschütz). Die gereinigten Wollfette enthalten 3—4⁰/₀ freier und 16—18⁰/₀ gebundener Cholesterinstoffe²⁾.

c) Untersuchung des Wollfettes.

1. Die Farbenreaktionen β u. γ zur Erkennung des Wollfettes werden durch den Gehalt an Cholesterinen bedingt. Da aber auch alle sonstigen Fette kleine Mengen Cholesterin oder Phytosterin (Pflanzencholesterin) enthalten, und letzteres auch die Cholesterinreaktion 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.

α) Das reine Isocholesterin gibt in Azetanhydridlösung mit konz. 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 intensiv blutrot mit starker grünelber Fluoreszenz. 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 beeinflusst³⁾. Sie kann mit rohem Wollfett und dessen Gemischen ebenso zuverlässig ausgeführt werden wie mit reinem Isocholesterin. Bei komplizierten Gemischen ist die Spektralreaktion allein maßgebend³⁾. 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 mit 3 cm³ Azetanhydrid gekocht, filtriert, das Filtrat mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Die anfängliche Rosa- bis

¹⁾ E. Schulze, Ber. 12, 149 (1879).

²⁾ Lifschütz, Bioch. Z. 54, 233 (1913).

³⁾ Lifschütz, aus dessen noch nicht publizierten, brieflich mitgeteilten Befunden.

Braunfärbung geht schnell in Dunkelgrün über. Das Isocholesterin des Wollfetts modifiziert die Farbe der reinen Cholestolreaktion. Diese Reaktion ist nicht mit der zu verwechseln, die Harz und Harzöl geben (S. 272 und 289); bei diesen Stoffen geht die Rotviolett färbung in ein unbestimmtes Braun über.

γ) Hager-Salkowskische Reaktion:

$\frac{1}{4}$ g Wollfett wird in 10 cm³ Chloroform gelöst, mit 10 cm³ konz. Schwefelsäure geschüttelt. Die Säure färbt sich blutrot und zeigt stark grüne Fluoreszenz: die Färbung hält sich tagelang.

δ) Essigschwefelsäure-Reaktion nach Lifschütz:

1 g Wollfett wird mit 2–3 cm³ Eisessig ausgekocht, filtriert, das Filtrat mit 1 cm³ Chloroform vermischt und 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 sec.

2. Wassergehalt nach S. 104 zu ermitteln.

3. Säurezahl nach S. 102 mit etwa 3–5 g Fett zu bestimmen.

4. Quantitative Reaktionen:

α) Verseifungszahl. Nach Henriques und Lifschütz wird Wollfett schon in der Kälte, in benzinöser Lösung mit alkohol. $n/2$ -KOH vermischt total verseift. Daß das Wollfett, namentlich dessen sehr empfindlicher ungesättigter Teil, bei hoher Temperatur und starkem Druck KOH absorbiert, rührt von einer tief greifenden Zersetzung jener empfindlichen Anteile, sowie von Aufschließung der im Wollfett enthaltenen Laktone her, die gewöhnlich z. T. der Verseifung entgehen¹⁾. Unter diesen Bedingungen absorbiert auch die Oleinsäure viel mehr KOH, als ihr theoretisch zukommt²⁾. Das eigentliche Wollfett ist jedoch unter gewöhnlichem Druck verseifbar. Die Verseifungszahl wird nach 3 std. Kochen mit $n/2$ -Kalilauge auf dem Wasserbade bestimmt, sie liegt gemäß Tab. 117 zwischen 82 und 130. Die Titration ist in der Wärme vorzunehmen, da in der Kälte schwerlösliche Kalisalze ausfallen und die Schärfe des Farbumschlages beeinträchtigen.

β) Die Jodzahl ist nach S. 562 mit 0,5 g Substanz zu ermitteln; sie liegt gemäß Tab. 117 zwischen 15 und 29.

5. Unverseifbare Alkohole.

Nach Spitz und Hönig (S. 286) können die höheren Alkohole nicht von den Fettsäuren getrennt werden, da Wollfett-

¹⁾ Dies geschieht namentlich bei zu kurzer Kochung des Saponifikates. In der Kälte vollzieht sich die Verseifung in 24 Stunden und bei häufigem Umrühren, beim Kochen in 3–4 Stunden.

²⁾ Vgl. Lifschütz, Pharm.-Ztg. 1895 u. 1896.

seifen in Benzin erheblich löslich sind. Man verfährt deshalb wie folgt:

Man kocht 2 g Wollfett mit 25 cm³ alkohol. 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 Chlorkalzium (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 cm³ 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 Vakuumexsikkator mindestens 48 h bis zur vollkommenen Entfernung des Wassers getrocknet, dann im Soxhlet mit wasser- und säurefreiem frisch destillierten Azeton extrahiert. Der Extrakt wird 1 h bei 105° getrocknet und gewogen. Er muß neutrale Reaktion geben und aschefrei sein.

Wesentlich einfacher ist das folgende, von Lifschütz bevorzugte Verfahren: 4 g Wollfett werden mit 50—60 cm³ alkohol. n/2-KOH 3 h gekocht. Der Überschuß des Alkalis wird mit HCl neutralisiert und zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird dann für sich, oder besser mit reinem 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 Azetanhydrids nach Erkalten Lösung zunächst klar, nach längerem Stehen kristallinische, nicht ölige Abscheidungen in der Flüssigkeit), und im doppelten Vol. ganz schwach erwärmtem absol. Alkohol, durch Jodzahl (etwa 30), Schm. (ca. 33°) und Farbenreaktionen (α — δ) ev. auch durch Bestimmung der Azetylzahl nach S. 568. 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° C 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.

6. Fremde unverseifbare Zusätze wie Paraffin, Mineralöl, Harzöl werden gleichzeitig mit den höheren Alkoholen in der unter 5 beschriebenen Weise gewonnen. Sie scheiden sich nach dem Kochen mit Essigsäureanhydrid beim Erkalten oben auf dem Azetanhydrid ab.

Quantitativ werden diese Stoffe durch mehrfaches Auskochen mit Azetanhydrid und Wägen des Ungelösten nach völligem Auswaschen des Azetanhydrids bestimmt, freilich nicht ganz genau, da auch geringe Anteile des Mineralöls bzw. Paraffins oder Harzöls im Azetanhydrid gelöst bleiben

(von Mineralöl z. B. bis 8%, von Hartparaffin fast nichts, von Weichparaffin geringe Mengen).

7. Fremde verseifbare Fette sind durch Glyzeringehalt kenntlich. Der Glyzerinnachweis kann nach Benedikt und Zsigmondi S. 617 erfolgen. Etwa von der Fabrikation herrührendes Azeton, das nach diesem Verfahren ebenfalls zu Oxalsäure oxydiert würde, ist vorher mit Wasserdampf abzutreiben, oder die Bestimmung ist nach einem der anderen S. 617 ff. angegebenen Verfahren, z. B. dem Shukoffschen, vorzunehmen.

8. Beimengungen von fremden Fettsäuren lassen sich am sichersten — da sie stets Ölsäure enthalten — durch die Lifschützsche „Spektralreaktion auf Ölsäure“¹⁾ nachweisen. Danach werden ca. 0,2g des Fettes in 4 cm³ Eisessig gelöst, mit 1 Tropfen 10%iger Chrom-Eisessiglösung bis zur echt grünen Farbe gekocht und in die warme Lösung 12—15 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 T. Ölsäure läßt sich in 15 000 Teilen Flüssigkeit noch mit Sicherheit erkennen. (Näheres an der oben zitierten Stelle.) Wollfett und dessen Oleine geben diese Reaktion nicht.

9. Harz ist durch die Morawskische Reaktion nicht nachzuweisen, da Wollfett infolge des Cholesteringehaltes selbst mit Azetanhydrid 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. 273).

d) Wollfettoleine.

1. Technologisches, Eigenschaften und Zusammensetzung.

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 Unverseifbaren, das die Faser verschmiert, und die das weitere Verarbeiten und Reinigen der Wolle sehr erschwert, ja behindert. Es ist Regel in der Wollindustrie, daß das Fett nicht über 2%,

¹⁾ Z. physiol. Chem. 56, 446 (1908).

Unverseifbares enthalten darf. Zu diesem Zweck werden meist Olivenölemulsionen bereitet (sog. „Wollschmalze“), die etwa 25% Ölgehalt enthalten. Die Schmalze 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 Wollfettseifen nicht brauchbar, weil sie wegen des Gehalts an Unverseifbarem geringe Waschkraft haben und letzteres in der Faser verbleibt.

Dagegen werden die Wollfettseife 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 Wollfettseife die Hager-Salkowskische und die Liebermannsche Reaktion (S. 691 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 Wollfettseife, die erstgenannten Reaktionen geben. Isocholesterin gibt, wie oben ausgeführt, weder die Liebermannsche noch die Hager-Salkowskische Reaktion! (Lifschütz.)

Bestandteile der Wollfettseife sind freie Fettsäuren (40 bis 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 bis 53%)¹⁾, geringe Mengen unzersetzter Ester und freier höherer Alkohole.

¹⁾ Nach H. Gill und R. Forrest (J. of the Am. Chem. Soc. **32**, 1071 [1910]), welche die unverseifbaren Kohlenwasserstoffe der Wollfettseife im Vakuum mittels einer Ölpumpe bei 1 mm Druck destillierten, und nach Richards (ebenda **30**, 1282), der dabei mit Draht- und Kohlewiderständen heizte, bestehen die Kohlenwasserstoffe aus Äthylenen, beginnend vom öligen Heptadecylen, $C_{17}H_{34}$ vom Kp. 95—100° bei 1 mm Druck, und endigend mit dem Nonakosylen, $C_{29}H_{58}$. Daneben sind nach Marcusson (Z. angew. Chem. **25**, 2577 [1912]) auch Grenzkohlenwasserstoffe zugegen; so konnte z. B. aus den unverseifbaren Anteilen eines deutschen Wollfettseifs 9% festes Paraffin abgeschieden werden.

2. Prüfung¹⁾. Der Wert eines Wollfettoleins wird, wie oben erwähnt, wesentlich durch unverseifbare Stoffe beeinträchtigt.

α) Bestimmung des Unverseifbaren: 3 g Olein werden mit 30 cm³ 2n-NaOH, wie oben unter 5 beschrieben, verseift. Durch Ausziehen des neutralisierten und eingedampften Saponifikates mit reinem Äther wird das Unverseifbare (S. 286) ausgezogen, der Extrakt mit dem doppelten Vol. Azetanhydrid 2 h am Rückflußkühler behufs Abtrennung der höheren Alkohole gekocht. Die in Azetanhydrid 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 des Wollfettoleins.

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.)

Ein größerer Mineralölgehalt wird sich daher durch Erniedrigung des Drehungsvermögens (unter 18°) und der Jodzahl der unverseifbaren Kohlenwasserstoffe der Wollfettoleine (unter 51) 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 Mecklenburg²⁾ 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 nach Spitz und Hönig abgeschiedenen unverseifbaren Stoffe geprüft. Diese zeigen bei Fehlen von Harzöl den Brechungsexponenten 1,49–1,51 (wie Mineralöle); bei Gegenwart von Harzöl liegt der Brechungsexponent höher. Außerdem erhöht Harzöl das spezifische Gewicht (0,97–0,98, Oleianteile dagegen 0,905–0,912).

γ) Harz, das bisweilen zur Verfälschung zugesetzt wird, wird qualitativ nach Morawski, quantitativ nach S. 273 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.

¹⁾ Marcusson und v. Skopnik, Z. angew. Chem. **25**, 2577 (1912).

²⁾ Mitteilungen **28**, 471 (1910).

e) Salbenartiges Wollfettdestillat¹⁾.

1. Technologisches. Dieses Produkt entsteht, wenn man die bei der Wasserdampfdestillation des Wollfetts zwischen 300 und 310° übergehenden Anteile kristallisieren und das Olein ablaufen läßt; die festen weißen bis hellgelb gefärbten Massen (graisse blanche de suint) haben Erstarrungspunkt $< 45^{\circ}$, sie dienen als Zusatz bei der Seifenfabrikation, zur Herstellung konsistenter Fette und anderer Produkte.

2. Zusammensetzung:

Das salbenartige Wollfettdestillat besteht zu 16—33% aus unverseifbaren Stoffen, die dem aus Wollfettolein erhaltenen Unverseifbaren nahe kommen, jedoch z. T. etwas geringeres Drehungsvermögen und höhere Jodzahl aufweisen ($[\alpha]_D = + 12,5\text{—}20^{\circ}$, J.-Z. 60—74). Außerdem enthält das salbenartige Wollfettdestillat 41—60% feste Säuren vom Schm. 41—47°, J.-Z. 10—15 und vom Molekulargewicht 258—267, sowie 19—25% flüssige Fettsäuren von der J.-Z. 43—48 und dem Molekulargewicht 270—302.

3. 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 $+ 12,5^{\circ}$ herabgehen, und die festen Säuren stören die Löslichkeitsprobe mit Methyl-Äthylalkohol.

f) Wollfettstearin.

Starres Wollfettdestillat²⁾ 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 suint) und wird als Einfettungsmittel in der Leder- und Treibriemenfabrikation, bei wasserdichten Stoffen und Packpapier, zur Herstellung von Schlichtmassen für Webereizwecke und in der Sprengstoffabrikation zum Einfetten der Hülsen benutzt. Es dient aber nicht, wie der Name vermuten läßt, in der Kerzenfabrikation als Ersatz für Stearin. Von diesem 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 $+ 31^{\circ}$, außer-

¹⁾ Marcusson und v. Skopnik, a. a. O.

²⁾ Marcusson und v. Skopnik, a. a. O.

dem etwa 58—68% feste Fettsäuren von Schm. 60—67°, der J.-Z. etwa 10 und dem Molekulargewicht 318—382.

V. Bienenwachs.

a) **Technologisches.** Das rohe, durch Ausschmelzen der Honigwaben gewonnene Bienenwachs ist in der Regel gelb, seltener grau oder rötlichbraun, spröde, von feinkörnigem Bruch, fast geschmacklos und riecht nach Honig.

Zur Herstellung von weißem Wachs wird das Rohwachs wiederholt mit Wasser umgeschmolzen, dann nach Zusatz von 3—5 % Talg oder kleinen Mengen Terpentinöl in Form von Körnern, Fäden oder Bändern an der Sonne gebleicht. Die Zusätze sollen nach Ansicht von C. Engler als Sauerstoffüberträger wirken. Weißes Wachs ist geruchlos, an den Kanten durchscheinend und schwerer als gelbes Wachs.

b) **Untersuchung.** Bienenwachs wird sehr häufig verfälscht, und zwar sowohl mit gepulverten Mineralsubstanzen als auch mit Talg, Stearinsäure, Japanwachs, Karnaubawachs, Harz, Paraffin und Zeresin. Vor der Untersuchung muß die Probe zur Entfernung von Honig mit Wasser ausgekocht und im Heißwassertrichter filtriert werden. Mineralische Verfälschungsmittel bleiben im Heißwassertrichter zurück.

Spez. Gewicht bei	15° = 0,963—0,970
„ „ „	98—100° = 0,818—0,822
Schmelzpunkt	63—64°

1. Die Verhältniszahl nach v. Hübl gibt das Verhältnis der Äther- zur Säurezahl an, sie ist bei normalen einheimischen Wachsen innerhalb enger Grenzen konstant (3,6—3,8 bei gelbem Wachs, 3,0—4,0 bei weißem Wachs) (s. Tab. 117, S. 688).

Bestimmung der Säure-, Äther- und Verhältniszahl nach Ragnar Berg¹⁾, verbessert von Bohrisch und Kürschner²⁾:

4 g Wachs werden in einem neutralisierten Gemisch von 20 cm³ Xylol und 20 cm³ abs. 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 alkoh. n/2-Kalilauge hinzu und erhält 1 h lang im lebhaften Sieden. Nach Zugabe von 50—75 cm³ 96proz. neutralisierten Alkohol erhitzt man

¹⁾ Pharm. Zentralbl. 1906, 230.

²⁾ Ebenda 1910, Nr. 25/26.

ungefähr 5 min und titriert so schnell wie möglich mit $n/2$ -Salzsäure zurück. Nach nochmaligem 5 min langen Aufkochen titriert man endgültig bis zur Entfärbung. Aus den zuerst verbrauchten cm^3 KOH wird die Säurezahl, aus den zuletzt verbrauchten die Äther- oder Esterzahl berechnet.

Tabelle 118.

Verhältniszahlen von Bienenwachs und Zusatzstoffen.

	Säurezahl S	Esterzahl E	Verhältnis- zahl E/S
Bienenwachs	19—21	72—76	3,6— 3,8
Karnaubawachs	4—8	76	9,5—15,5
Paraffin, Zeresin	0	0	0
Japanwachs	20	195	9,75
Talg	10	185	18,5
Harz	130—164	16—36	0,13—0,26
Stearinsäure	200	0	0

v. Hübl zog folgende Schlüsse aus vorstehenden Zahlen:

Liegt die Verseifungszahl eines Waxes unter 92, die Verhältniszahl zwischen 3,6 und 3,8, so muß Paraffin oder Zeresin zugegen sein.

Ist die Verhältniszahl größer als 3,8, so liegt Verdacht auf Japanwachs, Karnaubawachs oder Talg vor. Bei einer Säurezahl weit unter 20 fehlt Japanwachs, bei einer Verhältniszahl unter 3,8 ist Gegenwart von Stearinsäure oder Kolophonium wahrscheinlich.

Bei künstlich gebleichten Wachsen sind obige Normalzahlen für reines Bienenwachs nicht mehr zutreffend. Auch ostasiatisches Bienenwachs hat ganz abweichende Zahlen (s. S. 700).

Vor dem Krieg wurden nach Deutschland in großen Mengen tunesische Wachse eingeführt, die, obwohl unverfälscht, die Verhältniszahl 3,9—4,5 hatten¹⁾. Ferner kann man unschwer wachsartige Gemische herstellen, die, obwohl frei von Bienenwachs, doch dessen normale Verhältniszahl haben. Eine solche Mischung erhält man beispielsweise durch Zusammenschmelzen von 37,5 Tl. Japanwachs, 6,5 Tl. Stearinsäure und 6,5 Tl. Paraffin oder Zeresin. In zweifelhaften Fällen genügt daher die Bestimmung der Verhältniszahl nicht; sie ist dann noch durch eine oder mehrere der weiter unten (S. 701 ff.) beschriebenen Prüfungen zu ergänzen.

¹⁾ Chem.-Ztg. Rep. 22, 235 (1898).

G. Buchner¹⁾ tritt für Toleranz bei Auswertung der Hüblschen Zahlen ein. Im Gegensatz dazu sind nach H. Fischer²⁾ außer beim ostindischen Wachs anormale Zahlen auf absichtliche oder unabsichtliche Verfälschung des Wachses zurückzuführen. Letztere kann z. B. durch den Gebrauch der künstlichen zeresinhaltigen Wabenmittelwände erfolgen.

Indisches Bienenwachs oder Gheddawachs hat zuerst G. Buchner³⁾ als ein echtes, von dem Wachs der *Apis mellifica* verschiedenes Wachs erkannt, es stammt von der Bergbiene *Apis dorsata*, der Baumbiene *Apis indica* und der Blumenbiene *Apis florea*. Nach G. Buchner⁴⁾ und H. Fischer⁵⁾ hat es bei ungefähr gleicher Verseifungszahl weniger freie Säure und größere Menge von Estern, daher erheblich höhere Verhältniszahl als gewöhnliches Bienenwachs. Die festgestellten Werte sind: Säurezahl 5,3—12,2, Esterzahl 75,2—103,1, Verseifungszahl 81,8—110,4, Verhältniszahl 7,4—18,8. Ähnliche Zahlen stellte R. Berg⁶⁾ für ostasiatische Wachse fest. Die von Fischer⁷⁾ mitgeteilten Analysenzahlen indischer Chemiker für das Wachs der genannten Bienenarten, sowie das der Trigonon (Meliponen), die ein manchmal dem Gheddawachs zugesetztes schusterpechähnliches Wachs liefern, seien in folgender Tabelle 119 angegeben. Das Wachs der Trigonon wird häufig als Hummelwachs bezeichnet; es hat zwar äußerlich (braun bis schwarz gefärbt, harzartig, fadenziehend bei geringer Erwärmung)

Tabelle 119.

Konstanten indischer Wachse.

Wachs von	Schm.-punkt	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Jodzahl (nach Hübl)
<i>Apis dorsata</i> . . .	60—67	4,4—10,2	69,5— 97,8	75,6—105,0	4,8— 9,9
<i>Apis florea</i> . . .	63—68	6,1— 8,9	80,8—123,8	88,5—130,5	6,6—11,4
<i>Apis indica</i> . . .	62—64	5,0— 8,8	84,0— 95,9	90,0—102,5	5,3— 9,2
Trigona (Meliponen)	66—76	16,1—22,9	55,2—128,3	73,7—150,0	30,2—49,6

1) Z. öff. Chem. 20, 435 (1914).

2) Ebenda S. 409; 21, 53, 145 (1915).

3) Z. öff. Chem. 3, 570 (1897).

4) Chem.-Ztg. 29, 297 (1905); 30, 30, 43 (1906).

5) Z. öff. Chem. 19, 147, 170, 188, 354 (1913).

6) Chem.-Ztg. 31, 537 (1907).

7) Z. öff. Chem. 20, 315 (1914).

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, Meliponenwachs hat ganz abweichende Zahlen (s. Tab. 119).

Das dem indischen Wachs sehr ähnliche Chinawachs (nicht zu verwechseln mit dem chinesischen Insektenwachs, s. S. 688) hat eine Säurezahl von 5,3—9,7, eine Esterzahl von 76,1—111,5, Verseifungszahl 82,1—120,2 und eine Verhältniszahl 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, stellten A. Lipp und E. Kuhn¹⁾ einen anderen Unterschied in der chemischen Zusammensetzung fest. Bienenwachs enthält als Alkohole hauptsächlich Myricylalkohol und wenig Cerylalkohol, ostindisches Wachs dagegen nur Cerylalkohol; auch in den in Form von Estern vorkommenden Säuren sollen Unterschiede bestehen, die aber noch nicht geklärt sind. Die in beiden Wachssorten vorkommenden Kohlenwasserstoffe sind die gleichen, nämlich $C_{26}H_{54}$ und $C_{30}H_{62}$; das Verhältnis der Menge der Kohlenwasserstoffe und der Alkohole ist aber im indischen Wachs ein anderes als im normalen Bienenwachs, jedoch ist die Summe beider Bestandteile in beiden Fällen die gleiche (s. S. 704).

2. Glyceride wie z. B. Talg werden durch Glycerinbestimmung nach S. 617ff. ermittelt.

3. Stearinsäure weist man durch Auskochen von 3 g Wachs mit 10 cm³ 80proz. Alkohol, Abkühlen unter Rühren, Filtrieren des geklärten Auszuges und Ausfällen des Gelösten mit Wasser nach. Unter diesen Umständen scheidet sich nur Stearinsäure ab, die im Bienenwachs enthaltene freie Cerotinsäure fällt bereits beim Abkühlen der alkohol. Lösung fast vollständig aus. Durch diese Probe soll sich noch 1% Stearinsäure in Wachs nachweisen lassen. Kolophonium verhält sich jedoch ebenso wie Stearinsäure, kann nach 5. nachgewiesen werden.

Der, wie beschrieben, gewonnene alkohol. Auszug wird mit alkohol. Natronlauge neutralisiert, dann mit Benzin aus 50proz. alkohol. Lösung das Unverseifte ausgeschüttelt, aus der Seifenlösung die Fettsäure abgetrennt und durch Molekulargewicht und Schm. als Stearinsäure charakterisiert.

Man beachte, daß es sich hierbei um Handelsstearinsäure

¹⁾ J. prakt. Chem. 86, 184 (1912).

vom ep etwa 53—57^o und Molekulargewicht etwa 276 handelt. Rohe Cerotinsäure hat Molekulargewicht über 396, Schm. 78—82^o.

Schwache Stearinsäurereaktion deutet nach Berg¹⁾ nicht auf Verfälschung, da die in jedem Wachs enthaltene Palmitinsäure ebenso reagiert; 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 Waxes entstehen durch Verseifung der Ester ebenfalls freie Säuren.

4. Karnaubawachs erhöht das spez. Gewicht und Schm. des Waxes, Insektenwachs nur den letzteren (vgl. Tab. 117).

5. Paraffin- und Zeresinzusätze werden a) qualitativ bis zu 5 % herab nach Weinwurm²⁾ durch die Löslichkeit des Unverseifbaren reiner Wachse in Glycerin nachgewiesen:

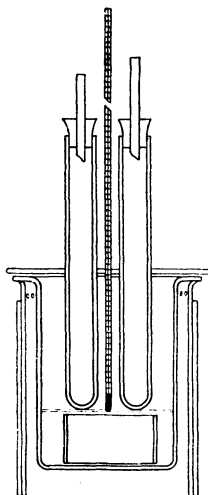


Fig. 136. Apparat zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffe in Wachs.

Man verseift 5 g Wachs mit 25 cm³ alkohol. 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 Zeresin ist die Lösung trübe und der Druck nicht mehr lesbar. Schon bei 8 % erhält man einen Niederschlag. Bei Gegenwart größerer Mengen Karnaubawachs und Insektenwachs entstehen auch bei Abwesenheit von Paraffin und Zeresin Trübungen; ihr Nachweis kann nach 4. erbracht werden.

Die beim Versetzen einer verseiften Wachsprobe mit heißem Wasser auftretenden Ausscheidungen können nach Buchner von Paraffin herrühren, aber auch anderer Natur sein. Die schwammigen Ausscheidungen werden 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 zu einem Kristallbrei erstarrt ohne sichtbare Scheibe auf der Oberfläche, so sind nur

¹⁾ Z. öff. Chem. 22, 100 (1916).

²⁾ Chem.-Ztg. 21, 519 (1897).

Alkohole vorhanden. Beobachtet man eine feste Scheibe auf der Oberfläche der breiartig erstarrten Flüssigkeit, so liegen Paraffine und Alkohole vor.

β) Annähernd quantitativ werden Paraffin oder Zeresin im Wachs nach A. u. P. Buisine bzw. Ahrens und Hett durch Überführung der Fettalkohole in Fettsäuren unter Erhitzen mit Natronkalk ermittelt. Die Kohlenwasserstoffe werden hierbei nicht angegriffen. Bienenwachs selbst enthält nach Ahrens und Hett¹⁾ 12,7—17,5 % Kohlenwasserstoffe. Ein Zusatz von 5 % Zeresin oder Paraffin wird demnach meistens noch zu bestimmen 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.

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—4 g gekörntem, vorher in einer Silberschale entwässertem Ätzkali versetzt (Fig. 136). 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 man dann 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 und wägt den Rückstand.

γ) Trennung der Kohlenwasserstoffe von den Wachsalkoholen nach Leys³⁾: Kohlenwasserstoffe sind in einem Gemisch von rauchender Salzsäure und Amylalkohol unlöslich, Myricylalkohol dagegen löslich. Man erhitzt 10 g Wachs mit 25 cm³ alkohol. n₁-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; der Eindampfungsrückstand

¹⁾ Z. öff. Chem. 5, 91 (1899).

²⁾ J. Chem. Soc. 110, I, 706; Z. angew. Chem. 30, II, 181 (1917).

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 Ablaufbahn.

(Alkohole + Kohlenwasserstoffe) beträgt bei reinem Bienenwachs 48,5 bis 53 %.

Den Rückstand löst man portionsweise in einem hohen Becherglas in je 100 cm³ Amylalkohol und rauchender Salzsäure, erhitzt unter Umrühren zum Sieden und läßt nach einigen min langsam erkalten; die Wachsalkohole scheiden sich in fein kristallinischer Form ab, während die Kohlenwasserstoffe auch in der Hitze sich an der Oberfläche als leicht abziehender Kuchen ansammeln. Dieser ist bei reinem Bienenwachs sehr dünn, wird von den letzten Resten Myricylalkohol in einem kleinen Becherglas nochmals durch gleiche Behandlung mit je 25 cm³ Amylalkohol und Salzsäure befreit. Die Kohlenwasserstoffe und Wachsalkohole werden dann für sich gewogen.

Zur Gewinnung der Alkohole wird der Kristallbrei 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 verd. 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.

Die Methode von Leys wurde von Buchner und Deckert¹⁾ sehr brauchbar befunden.

δ) Die konstante Azetylzahl der Bienenwachsalkohole (122) benutzten Buchner und Deckert, wie folgt, zur quantitativen Ermittlung von Paraffinzusätzen:

Das nach Leys 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, verseift. Aus der erhaltenen Azetylzahl *a* läßt sich unter Zugrundelegen von 122 für Bienenwachsalkohole der Gehalt des Gemisches an letzteren wie folgt berechnen²⁾: $x : a = 100 : 122$.

Buchner erhielt bei normalen Bienenwachsen 38,0 und 39,8 % Alkohole, 11,7 und 11,9 % Kohlenwasserstoffe; bei 2 ostindischen Bienenwachsen betragen die entsprechenden Zahlen 45,9 und 47,6 % bzw. 5,0 und 3,0 %, so daß die Summe also in

¹⁾ Z. öff. Chem. **19**, 447 (1913).

²⁾ Die von Lewkowitsch angegebene und von Ubbelohde übernommene Zahl 99–103 für die Azetylzahl der Wachsalkohole muß auf einem Irrtum beruhen, da die theoretische Azetylzahl des Myricylalkohols 116,7, die des Cerylalkohols 128,1 beträgt.

den beiden letzten Fällen auch innerhalb der oben angegebenen Grenzwerte für reine Wachse fällt.

6. Kolophoniumzusatz ist durch die Morawskische Reaktion in dem mit 70 proz. Alkohol gewonnenen Auszug nach S. 273 qualitativ zu erkennen (quantitativer Nachweis s. S. 637).

VI. Montanwachs¹⁾.

a) Vorkommen, Gewinnung, Verwendung.

In den Braunkohlen findet sich ein wechselnder Bitumengehalt von 3—30 % und darüber, welcher bei Extraktion mit Benzin oder Benzol das Montanwachs beim Schwelen den Braunkohlenteer (S. 420) gibt. Nach Graefe²⁾ hängt die Extraktionswürdigkeit des Materials in ähnlicher Weise wie die Verschwelbarkeit von der Art der Kohle sowie von besonderen örtlichen Verhältnissen ab. 8—10 % Bitumengehalt, auf trockene Kohle und normale Extraktionsweise berechnet, sind etwa die untere, noch wirtschaftliche Grenze für die Extraktion; in günstigen Fällen sind 10—20 %, unter Umständen 20—30 % Bitumen vorhanden. Die Bitumenausbeute ist auch von der Extraktionsweise abhängig; sie wird im Laboratorium im Graefeschen Extraktionsapparate (s. S. 148, Fig. 64) bestimmt. Benzol z. B. extrahiert mehr Bitumen als Benzin, aber aus der von der Grubenfeuchtigkeit bis zu 50 % befreiten Kohle extrahiert auch Benzol nicht das gesamte Bitumen, von dem nach Scheithauer³⁾ 40—50 %, zuweilen bis 70 % in der Kohle zurückbleiben; dieses ist durch nachträgliches Schwelen als Teer zu gewinnen. Nach D.R.P. 305 349 Kl. 23^b v. 9. VIII. 16 der Riebeck'schen Montanwerke wird durch ein Gemisch von Benzol und Alkohol, welches die umhüllenden Wasserschichten löst, die Kohle so weitgehend extrahiert, daß bis zu 50 % höhere Ausbeuten an Bitumen erzielt werden als bei der bloßen Benzolextraktion. Nahezu quantitativ wird das Bitumen nach F. Fischer und Schneider⁴⁾, sowie F. Fischer und W. Glud⁵⁾ mit Benzol bei hohem

¹⁾ Zusammenstellung der Lit.: Marcusson und Smelkus, Chem.-Ztg. 41, 129, 150 (1917).

²⁾ Laboratoriumsbuch S. 27.

³⁾ Braunkohle 3, 99 (1904).

⁴⁾ Braunkohle 15, 235 (1916).

⁵⁾ Ber. 49, 1465 (1916).

Druck, z. B. 6 Atm. und 260°, extrahiert, wodurch die Ausbeute z. B. von 11 auf 25 % steigt. Bei diesem technisch nicht eingeführten Verfahren ist zu bedenken, daß die völlig extrahierte Braunkohle erst durch Zugabe von größeren Mengen Bindemittel wieder in eine brikkettierfähige Form übergeführt werden muß, damit sie bei entsprechendem Preis mit der Steinkohle einigermaßen konkurrieren kann. So hat z. B. Förderkohle (Braunkohle) einen Heizwert von 2450—2550 cal, Briketts von 4800 bis 5200 cal, Steinkohle etwa 7000 cal.

Die früher verwendeten Verfahren von Ramdohr (D.R.P. 2232), Behandeln der Schwelkohle mit Dampf oder von E. v. Boyen (D.R.P. 101 373), Behandeln der grubenfeuchten Braunkohle mit überhitztem Wasserdampf sind durch ein Verfahren desselben Autors, Extraktion der getrockneten Kohle mit Lösungsmitteln, verdrängt worden. Das Montanwachs wird in der Regel, wie oben angegeben, durch Extraktion der getrockneten zerkleinerten Kohle mit Benzol gewonnen; vorübergehend ist auch geschmolzenes Naphthalin als Extraktionsmittel von H. Köhler (D.R.P. 204 256) versucht worden.

Die Reinigung des rohen Montanwachses erfolgt durch Destillieren mit überhitztem Wasserdampf im Vakuum, bzw. in neuerer Zeit durch Behandeln eines Gemisches von Wachs und Paraffin mit Schwefelsäure und Entfärbungspulver, ev. nach Vorbehandlung mit Salpetersäure¹⁾.

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.

b) Entstehung.

Nach Krämer und Spilker²⁾ soll das Montanwachs sich ebenso wie das Seeschlickwachs durch Tätigkeit von Algen gebildet haben; Scheithauer³⁾ dagegen hält die Harzbestandteile von Nadel- und Laubhölzern für das Urmaterial des Montanwachses. Diese Annahme konnte Graefe bei Vergleichung von

¹⁾ E. v. Boyen, Z. angew. Chem. 14, 1110 (1901); D.R.P. 237 012 von J. Schlickum.

²⁾ Ber. 35, 1212 (1902).

³⁾ Braunkohle 3, 98 (1904).

Montanwachs mit Retinit, einem typischen, in Braunkohlenflözen eingesprengten, fossilen Harz nicht bestätigen; er 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 Smelkus¹⁾ sowohl Pflanzenwachs als auch Pflanzenharze für das mögliche Ursprungsmaterial des Bitumens; ein Übergang von Harz in Wachs oder umgekehrt sei nicht anzunehmen.

c) Eigenschaften.

Montanwachs aus sächsisch-thüringischer Braunkohle ist dunkel gefärbt, hart, von muscheligem Bruch, Schm. 80—90°, aus schlesischer Braunkohle Schm. 56°, aus böhmischer Kohle dicksirupartig. Bitumen aus Lausitzer Kohlen ist mehr harzartig, Schm. 115—120°.

Die Konstanten des Montanwachses sind nach Graefe²⁾ $d_{11} = \text{nahe } 1$; S.-Z. = 20—30; V.-Z. = 60—80; J.-Z. = 12—19; $f_p = 300^\circ$; Verbrennungswärme = 9700 cal.

Montanwachs ist, wie Woll- und Bienenwachs, mit alkoholischer Kalilauge in gewöhnlicher Weise nicht völlig verseifbar; zum Ziele führt Erhitzen des in Xylol gelösten Wachses mit alkohol. 2n-Kalilauge nach Bohrisch und Kürschner (S. 698).

Rohes Montanwachs gibt stark die Liebermannsche Cholestolreaktion (S. 691).

Die aus Alkohol kristallisierenden Teile des rohen Montanwachses haben nach Walden³⁾ bei 50° $[\alpha]_D = +10^\circ$; Marcusson und Smelkus⁴⁾ fanden bei den in Benzol löslichen Teilen des Unverseifbaren durch den hohen Harzgehalt bedingte starke Rechtsdrehung ($[\alpha]_D = +56,5^\circ$).

d) Chemische Zusammensetzung.

Nach G. Krämer und A. Spilker⁵⁾ enthält rohes Montanwachs neben schwefelhaltigen Stoffen und schwer definierbaren

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Braunkohle **6**, 218 (1907).

³⁾ Chem.-Ztg. **30**, 1167 (1906).

⁴⁾ a. a. O.

⁵⁾ Ber. **35**, 1216 (1902).

Bestandteilen 50—55 % Säuren, während der Rest unverseifbar ist. Graefe ¹⁾ fand darin außerdem Seifen und Huminsäuren. Der Gehalt des Montanwachses an Säuren beträgt nach H. Meyer und L. Brod ²⁾ 90 %, nach Hell ³⁾ fast 100 %, nach Eisenreich ⁴⁾ 71 %, nach Marcusson und Smelkus ⁵⁾ 61,8 %.

1. Zusammensetzung der Säuren.

Nach Krämer und Spilker bestehen die bei 81—82° schmelzenden Säuren des Montanwachses aus einem Gemisch von Arachin-, Behen- und Lignocerinsäure. Nach Marcusson und Smelkus sind die rohen Säuren braun, sie schmelzen bei 73—77°, haben S.-Z. = 84, V.-Z. = 122, J.-Z = 6,7, mittleres Molekulargewicht = 460; mit heißem Petroläther scheiden sie unlösliche Oxsäuren ab. Die Unterschiede zwischen Säure- und Verseifungszahl weisen auf innere Anhydride oder Disäuren im Sinne Fahrions hin. Die Zusammensetzung der Montansäure bestimmte Hell zu $C_{29}H_{58}O_2$, Schm. 83—84°, Meyer und Brod identifizierten sie als Isosäure $C_{28}H_{56}O_2$ vom Schm. 86°.

2. Zusammensetzung des Unverseifbaren.

Die unverseifbaren Bestandteile des rohen Montanwachses sollten nach Krämer und Spilker aus einem alkoholartigen Körper mit 20—22 Kohlenstoffatomen bestehen; v. Boyen hielt das Unverseifbare erst für einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, später gleichfalls für einen Alkohol. Hübner ⁶⁾ glaubte ein Keton, $C_{16}H_{32}O$ und $C_{12}H_{24}O$, nachgewiesen zu haben, das Marcusson und Smelkus als Ester kennzeichneten. Eisenreich ließ die Frage, ob es sich bei dem Unverseifbaren des Montanwachses um eine äther- oder ketonartige Verbindung handle, noch offen; nach Grün und Ulbrich ⁷⁾ handelt es sich bei destilliertem Montanwachs um Montanon, $(C_{22}H_{55})_2 \cdot CO$, das Keton der Montansäure, das bei der Kristallisation aus Essigester ver-

¹⁾ Braunkohle **6**, 220 (1907).

²⁾ Monatshefte **34**, 1143 (1913).

³⁾ Z. angew. Chem. **13**, 556 (1900).

⁴⁾ Chem. Umsch. **16**, 211 (1909).

⁵⁾ a. a. O.

⁶⁾ Inauguraldissert., Halle 1903, 20.

⁷⁾ Chem. Umsch. **23**, 57 (1916).

filzte Nadelchen vom Schm. 59—60° bildet. Von Easterfield und Taylor¹⁾ wird der Schm. von Montanon zu 97° angegeben; die Differenz gegenüber dem Befund von Grün und Ulbrich ist noch aufzuklären. Bei der Untersuchung einer anderen Probe von destilliertem Montanwachs fanden Grün und Ulbrich neben Montanon einen ungesättigten Körper von braungelbem, wachsartigem Aussehen, durch Behandeln mit Diäthylanilin vom Keton abtrennbar.

Nach Marcusson und Smelkus ist das Unverseifbare (36,4 % des rohen Montanwachses) braun gefärbt, wachsartig, spröde, hat Schm. 68—71°, spez. Gew. > 1 , $n_{100} = 1,476$, J.-Z. = 22, Azetyl-V.-Z. = 118 und gibt die Liebermannsche Cholesterinreaktion. Nachgewiesen wurden gesättigte aliphatische Alkohole vom mittleren Molekulargewicht 356 und der Formel etwa $C_{24}H_{48}O$ (nicht einheitlich), Harzalkohole und Resene, geringe Mengen Sterine und etwa 3 % Kohlenwasserstoffe.

3. Montanharz

schon seit längerer Zeit bekannt, wird dem rohen Montanwachs mit Lösungsmitteln entzogen. Mit 96 proz. Alkohol erhält man z. B. nach Marcusson und Smelkus 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 technisch dem Montanwachs auch durch Benzol, Toluol usw. entzogen; man läßt die Lösungen erkalten, filtriert vom ausgeschiedenen Wachs ab und dampft das Filtrat ein. Am reinsten erhält man das Harz beim Behandeln des Rohwachses nach Fischer und Gluud²⁾ mit flüssiger schwefliger Säure, in welcher ungesättigte Harzkörper leicht löslich, die gesättigten Bestandteile des Wachses unlöslich sind.

e) Destilliertes und raffiniertes Montanwachs.

Beim Destillieren von rohem Montanwachs erhält man nach v. Boyen³⁾ eine talgähnliche, unkristallinische Masse vom Schm. 55—60°. Bei wiederholtem Destillieren entstehen immer mehr ölige Bestandteile und nur wenig Paraffin; letzteres soll nach

¹⁾ J. Chem. Soc. **99**, 2298 (1911).

²⁾ Ber. **49**, 1469 (1916).

³⁾ a. a. O.

Hübner Dokosan, Schm. 52—53°, sein. Beim Destillieren unter Atmosphärendruck erfolgt nach Krämer und Spilker ¹⁾ unter Aufschäumen Abspaltung von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff, dann Zersetzung in Methan, Olefine, Kohlensäure und eine halbflüssige Masse aus Erdölkohlenwasserstoffen. Beim Destillieren unter vermindertem Druck wird die zweite Spaltung vermieden, und man erhält eine gelbweiße, wachsartige Masse vom Schm. 74—78°. Bei der Destillation erfolgt nach Marcusson und Smelkus Zersetzung der Harzstoffe und Schwefelverbindungen, Spaltung der 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, und schließlich Bildung von Pechstoffen. Das sog. Montanpech enthält noch unzersetztes Wachs, freie Säuren, Laktone, Ketone und Asphaltstoffe.

Durch Destillieren des Montanwachses mit Wasserdampf unter Druckverminderung und wiederholtes Pressen des mit Benzin und Entfärbungspulver behandelten Destillates gewinnt man etwa 30 % einer weißen, kristallinischen Masse vom Schm. 70—80°. Die Konstanten des gereinigten Produktes sind in Tab. 120 aufgeführt. Nach S. 708 besteht der saure Anteil aus Montansäure, das Unverseifbare aus Montansäureketon.

Tabelle 120.

Eigenschaften des destillierten und raffinierten Montanwachses.

	Lewko- witsch	Graete			Eisen- reich	Marcusson u. Smelkus
Schmelzpunkt . .	80	80	77	75	77	73—75
Säurezahl	123,0	101,6	71,0	42,4	93,0	65,3
Ätherzahl	3,6	—	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. Mon- tansäure . . . %	93,2	77,0	53,7	32,0	70,4	49,5
Unverseifbares %	6,8	23,0	46,3	68,0	29,6	50,5

Das wechselnde Verhalten des Montanwachses, besonders die hohen Säurezahlen der älteren Muster sind auf die Art ihrer Her-

¹⁾ Ber. 35, 1215 (1902).

stellung zurückzuführen; die jetzt bei niedrigerer Temperatur vorgenommene Pressung ergibt höheren Gehalt an Keton.

f) Prüfung des rohen und gereinigten Montanwachses.

Die Prüfung der Montanwachsprodukte erstreckt sich auf mechanische Verunreinigungen, Schmelz- und Erstarrungspunkt, soweit dies nach den unter c)–e) angegebenen Konstanten möglich ist (s. auch Kerzenmaterialien S. 432).

Besonders zu beachten ist die bereits S. 707 erwähnte schwere Verseifbarkeit des Montanwachses, weshalb die von Bohrisch und Kürschner verbesserte Methode Bergs für Bienenwachs auch hier anzuwenden ist. Erhitzen der Montanwachssäuren auf über 100° ist wegen der dabei eintretenden Kohlensäure- und Wasserabspaltung zu vermeiden; z. B. geht beim 3–4stündg. Erhitzen auf 120–130° die S.-Z. von 84 auf 54, die V.-Z. von 122 auf 115 herunter. Das Verfahren von Spitz und Hönig zur Trennung der Säuren und unverseifbaren Stoffe gibt bei rohem Montanwachs sowohl bei Benutzung von Benzin als auch von Benzol untrennbare Emulsionen. Ganz glatt gelingt die Trennung durch Fällung der Säuren mit Chlorkalzium nach dem Verseifen und Ausziehen der trockenen Kalksalze mit Azeton.

Neuntes Kapitel.

Physikalisch-chemische Tabellen.

I. Thermometerkorrektion
betreffend

die niedrigere Temperatur des herausragenden Quecksilberfadens.

Nach direkten Versuchen. Rimbach, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 10, S. 153 (1890).

Zur Berechnung dient die Formel $c = n(t - t^0)/(6300 - n)$.

Die Korrektionswerte der Tabelle gelten für Instrumente aus Jenaer oder Greiner & Friedrichs-Glas. Es bedeutet

n die Länge des herausragenden Fadens in Thermometergraden, $t - t^0$ die Differenz zwischen abgelesener Temperatur t und der Temperatur der äußeren Luft t^0 .

Letztere ist zu bestimmen durch ein vor Strahlung von der Heizquelle her geschütztes Hilfsinstrument, dessen Kugel sich in der Höhe der halben Länge des herausragenden Quecksilberfadens, in horizontaler Richtung in 1 dm Entfernung vom Hauptthermometer befindet.

Die in der Tabelle enthaltenen Korrektionswerte sind der Ablesung des Hauptthermometers hinzuzufügen (vgl. auch S. 140).

Tabelle 121.

Einschlußthermometer (0–360°). Gradlänge 0,9–1,1 mm.

$t - t^0 =$	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	$= t -$
n = 10	0	0	0,05	0,05	0,05	0,05	0,1	0,1	0,1	0,15	0,15	0,15	0,2	0,2	0,2	0,2	10=
20	0,1	0,1	0,15	0,2	0,25	0,25	0,25	0,3	0,3	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5	0,5	0,55	20
30	0,25	0,3	0,3	0,35	0,4	0,4	0,45	0,5	0,5	0,55	0,6	0,65	0,75	0,8	0,8	0,85	30
40	0,3	0,35	0,4	0,5	0,55	0,6	0,65	0,65	0,7	0,75	0,85	0,9	1,0	1,1	1,1	1,2	40
50	0,4	0,45	0,5	0,6	0,7	0,8	0,85	0,9	0,9	1,0	1,0	1,2	1,3	1,4	1,4	1,5	50
60	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,1	1,1	1,2	1,3	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	60
70	0,65	0,75	0,85	1,0	1,1	1,2	1,3	1,3	1,4	1,4	1,6	1,7	1,8	2,0	2,1	2,2	70
80	0,75	0,85	1,0	1,1	1,3	1,4	1,5	1,5	1,6	1,7	1,8	2,0	2,1	2,3	2,4	2,5	80
90	0,85	1,0	1,1	1,3	1,4	1,6	1,7	1,8	1,9	1,9	2,1	2,2	2,4	2,6	2,7	2,9	90
100	1,0	1,1	1,3	1,5	1,6	1,8	2,0	2,0	2,1	2,2	2,4	2,5	2,7	2,9	3,1	3,2	100
110				1,7	1,9	2,0	2,2	2,3	2,3	2,4	2,6	2,8	3,0	3,2	3,4	3,6	110
120				1,9	2,1	2,3	2,4	2,5	2,5	2,7	2,9	3,1	3,4	3,6	3,8	4,0	120
130					2,3	2,5	2,7	2,7	2,8	2,9	3,2	3,4	3,7	3,9	4,1	4,3	130
140					2,5	2,7	2,9	3,0	3,0	3,2	3,5	3,7	4,0	4,2	4,5	4,7	140
150								3,2	3,3	3,5	3,8	4,1	4,3	4,6	4,8	5,1	150
160								3,3	3,6	3,8	4,1	4,3	4,6	4,9	5,2	5,4	160
170									3,8	4,1	4,4	4,7	5,0	5,3	5,5	5,8	170
180									4,1	4,4	4,7	5,0	5,3	5,6	5,9	6,2	180
190												5,3	5,7	6,0	6,3	6,6	190
200												5,7	6,0	6,3	6,7	7,0	200
210													6,3	6,7	7,0	7,4	210
220														6,6	7,0	7,4	220

Tabelle 122.

Stabthermometer (0–360°). Gradlänge 1–1,6 mm.

$t-t^0=$	70	80	90	100	110	120	130	140	150	160	170	180	190	200	210	220	$=t-t^0$
$n = 10$	0	0,05	0,05	0,05	0,1	0,1	0,1	0,15	0,2	0,2	0,2	0,25	0,3	0,35	0,35	0,4	$10=n$
20	0,15	0,15	0,2	0,2	0,25	0,3	0,3	0,4	0,45	0,45	0,5	0,55	0,55	0,6	0,65	0,65	20
30	0,25	0,3	0,35	0,4	0,45	0,5	0,55	0,6	0,65	0,7	0,75	0,8	0,85	0,9	0,95	0,95	30
40	0,35	0,4	0,5	0,55	0,6	0,7	0,75	0,8	0,9	0,95	1,0	1,0	1,1	1,2	1,2	1,3	40
50	0,45	0,55	0,6	0,7	0,8	0,9	0,95	1,0	1,1	1,2	1,2	1,3	1,4	1,4	1,5	1,6	50
60	0,55	0,65	0,75	0,9	1,0	1,1	1,2	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,7	1,8	1,9	60
70	0,7	0,8	0,9	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	1,9	2,0	2,1	2,2	70
80	0,8	0,9	1,0	1,2	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	80
90	0,9	1,0	1,2	1,4	1,6	1,7	1,9	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,8	2,9	90
100	1,0	1,2	1,3	1,6	1,8	2,0	2,1	2,2	2,3	2,4	2,6	2,7	2,8	2,9	3,1	3,2	100
110				1,8	2,0	2,2	2,3	2,4	2,5	2,7	2,8	3,0	3,1	3,3	3,4	3,6	110
120				2,0	2,2	2,4	2,6	2,7	2,8	2,9	3,1	3,3	3,4	3,6	3,7	3,9	120
130					2,4	2,7	2,8	2,9	3,0	3,2	3,4	3,6	3,7	3,9	4,1	4,3	130
140					2,7	2,9	3,1	3,2	3,3	3,5	3,7	3,9	4,0	4,2	4,4	4,6	140
150									3,5	3,7	4,0	4,1	4,3	4,6	4,8	5,0	150
160									3,7	4,0	4,2	4,5	4,7	4,9	5,1	5,4	160
170									4,0	4,3	4,5	4,8	5,0	5,2	5,5	5,8	170
180									4,3	4,5	4,8	5,1	5,3	5,6	5,9	6,1	180
190												5,4	5,6	5,9	6,2	6,5	190
200												5,7	6,0	6,3	6,6	6,9	200
210													6,3	6,7	7,0	7,3	210
220														6,7	7,0	7,7	220

Tabelle 123.

Sog. Normalthermometer (Stab- und Einschluß-) 0–100° in $\frac{1}{10}^{\circ}$ geteilt. Gradlänge etwa 4 mm.

$t-t^0=$	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	$=t-t^0$
$n = 10$	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,1	0,1	0,1	0,1	$10=n$
20	0,1	0,1	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,2	0,2	0,2	0,2	0,25	20
30	0,2	0,2	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,3	0,3	0,35	0,35	0,35	30
40	0,3	0,2	0,3	0,35	0,35	0,35	0,4	0,4	0,45	0,45	0,5	0,5	40
50	0,35	0,3	0,4	0,4	0,45	0,45	0,5	0,5	0,55	0,55	0,6	0,65	50
60	0,45	0,5	0,5	0,55	0,55	0,55	0,6	0,65	0,65	0,7	0,75	0,8	60
70						0,65	0,7	0,7	0,75	0,8	0,85	0,9	70
80							0,75	0,8	0,85	0,95	1,0	1,1	80
90								0,9	1,0	1,1	1,1	1,2	90
100										1,1	1,2	1,3	100

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 124.

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° (Wasserstoffskala).

Tabelle 125.

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

¹⁾ Landolt-Börnstein-Roth, S. 15.

²⁾ Landolt-Börnstein-Roth, S. 42.

(Fortsetzung der Tabelle 125.)

Grad	Zehntelgrade									
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
15	0,999 126	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
20	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 Gewichtsprozent wäßrigen Alkohols¹⁾.

(v/o = Volumenprozent, g/o = wahre Gewichtsprozent.)

Tabelle 126.

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-Roth, S. 305.

V. Dichte ($d^{15/4}$) von Äthylalkohol-Wassermischungen nach Gewichtsprozenten¹⁾.

g Substanz in 100 g Lösung. Nach Mendel'éef, ber. von der Kaiserl. Normal-Eichungskommission. (g/o = Gewichtsprocente).

Tabelle 127.

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 128.

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
5	0,99196	0,99179	0,99120	0,99034	0,98789
10	0,98558	0,98478	0,98393	0,98283	0,97994

¹⁾ Landolt-Börnstein-Roth, S. 301.

²⁾ Landolt-Börnstein-Roth, S. 303.

³⁾ Umzurechnen auf Wasser von 4° mit dem Faktor 0,99913.

(Fortsetzung der Tabelle 128.)

g/o	d 0/15	d 10/15	d 15/15	d 20/15	d 30/15
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 Säuren und Alkalien.

Tabelle 129.

Kalilauge bei 15° (Lunge ber.).

Spez. Gewicht	Baumé	Twaddell	100 Gew. Tl. enthält.		1 m ³ enthält kg	
			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
1,083	11	16,6	8,5	10,1	92	109
1,091	12	18,2	9,2	10,9	100	119

(Fortsetzung der Tabelle 129.)

Spez. Gewicht	Baumé	Twaddell	100 Gew. Tl. enthält.		1 m ³ enthält kg	
			K ² O	KOH	K ² O	KOH
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 130.
 Natronlauge bei 15° (Lunge ber.).

Spez. Gewicht	Baumé	Twaddell	Proz Na ² O	Proz. NaOH	1 m ³ enthält kg	
					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 131.
Volumgewichte von Salzsäure verschiedener Konzentration (Lunge und Marchlewski).

Volum.-Gew. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (luftl. Raum)	Grad Baume	Grad Twadell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure										1 Liter enthält Kilogramm					
			Proz. HCl	Proz. Säure	Proz. Säure	Proz. Säure	Proz. Säure	Proz. Säure	Proz. Säure	Proz. Säure	Proz. Säure	Proz. Säure	HCl	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	0,0047	0,0045	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	0,034	0,033	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	0,064	0,061	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	0,094	0,089	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	0,125	0,119	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	0,157	0,149	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	0,188	0,179	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	0,220	0,209	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	0,252	0,240	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	0,284	0,270	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	0,317	0,302	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	0,351	0,333	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	0,384	0,365	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	0,418	0,397	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	0,451	0,428	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	0,484	0,460	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	0,518	0,493	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	0,552	0,523	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	0,587	0,558	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	0,620	0,590	0,590	
1,100	13,0	20	20,07	71,11	66,81	62,33	59,46	56,54	0,220	0,782	0,735	0,686	0,654	0,622	0,654	0,622	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	0,689	0,655	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	0,723	0,687	0,687	

Fortsetzung der Tabelle 131.

Volum.-Gew. bei $\frac{15^{\circ}}{4^{\circ}}$ (luftl. Raum)	Grad Baume	Grad Twardell	100 Gewichtsteile entsprechen bei chemisch reiner Säure						1 Liter enthält Kilogramm					
			Proz. HCl	Proz. 18gräd. Säure	Proz. 19gräd. Säure	Proz. 20gräd. Säure	Proz. 21gräd. Säure	Proz. 22gräd. 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	0,767	0,719
1,120	15,0	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		28,14	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		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		32,10	114,07	107,17	100,00	96,55	91,81	0,379	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		33,65	119,53	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. Atomgewichte (1918).

Tabelle 132.

Ag	Silber	107,88	N	Stickstoff	14,01
Al	Aluminium	27,1	Na	Natrium	23,00
Ar	Argon	39,88	Nb	Niobium	93,5
As	Arsen	74,96	Nd	Neodym	144,3
Au	Gold	197,2	Ne	Neon	20,2
B	Bor	11,0	Ni	Nickel	58,68
Ba	Barium	137,37	Nt	Niton	222,4
Be	Beryllium	9,1	O	Sauerstoff	16,00
Bi	Wismut	208,0	Os	Osmium	190,9
Br	Brom	79,92	P	Phosphor	31,04
C	Kohlenstoff	12,005	Pb	Blei	207,20
Ca	Calcium	40,07	Pd	Palladium	106,7
Cd	Cadmium	112,40	Pr	Praseodym	140,9
Ce	Cerium	140,25	Pt	Platin	195,2
Cl	Chlor	35,46	Ra	Radium	226,0
Co	Kobalt	58,97	Rb	Rubidium	85,45
Cr	Chrom	52,0	Rh	Rhodium	102,9
Cs	Caesium	132,81	Ru	Ruthenium	101,7
Cu	Kupfer	63,57	S	Schwefel	32,06
Dy	Dysprosium	162,5	Sb	Antimon	120,2
Er	Erbium	167,7	Sc	Scandium	44,1
Eu	Europium	152,0	Se	Selen	79,2
F	Fluor	19,0	Si	Silicium	28,3
Fe	Eisen	55,84	Sm	Samarium	150,4
Ga	Gallium	69,9	Sn	Zinn	118,7
Gd	Gadolinium	157,3	Sr	Strontium	87,63
Ge	Germanium	72,5	Ta	Tantal	181,5
H	Wasserstoff	1,008	Tb	Terbium	159,2
He	Helium	4,00	Te	Tellur	127,5
Hg	Quecksilber	200,6	Th	Thor	232,4
Ho	Holmium	163,5	Ti	Titan	48,1
In	Indium	114,8	Tl	Thallium	204,0
Ir	Iridium	193,1	Tu	Tulium	168,5
J	Jod	126,92	U	Uran	238,2
K	Kalium	39,10	V	Vanadium	51,0
Kr	Krypton	82,92	W	Wolfram	184,0
La	Lanthan	139,0	X	Xenon	130,2
Li	Lithium	6,94	Y	Yttrium	88,7
Lu	Lutetium	175,00	Yb	Ytterbium	173,5
Mg	Magnesium	24,32	Zn	Zink	65,37
Mn	Mangan	54,93	Zr	Zirkonium	90,6
Mo	Molybdän	96,0			

IX. Siedepunkte und Preise von Heizflüssigkeiten¹⁾.

Tabelle 133.

Namen	Siedepunkt	Änderung	Preis ²⁾
	bei 760 mm °C	für 1 mm Druck °C	für 1 kg Mark
Ameisensäuremethylester	31,75	0,034	13,20
Äthyläther	34,60	0,036	2,20
Äthylbromid	38,40	0,036	6,60
Schwefelkohlenstoff	46,3	0,042	3,50
Azeton	56,1	0,030	1,90
Chloroform	61,20	0,035	2,70
Methylalkohol	64,70	0,030	8,50
Tetrachlorkohlenstoff	76,75	0,044	4,00
Essigsäureäthylester	77,15	0,041	3,60
Äthylalkohol	78,4	0,034	3,15
Benzol	80,2	0,043	3,30
Azetonitril	81,60	0,030	100,00
Propylalkohol	97,20	0,038	19,00
Propionsäureäthylester	99,10	0,040	39,00
Wasser	100,00	0,0375	—
Toluol	110,7	0,042	2,80
Pyridin	115,50	0,044	40,00
Chlorbenzol	132,00	0,049	11,00
m-Xylol	139,2	0,052	15,50
Anisol	153,80	0,048	35,00
Brombenzol	156,15	0,053	19,00
Oxalsäuredimethylester	163,3	0,047	22,80
Phenol	181,5	0,050	1,00
Anilin	184,40	0,051	4,00
Benzonitril	191,30	0,054	88,00
Azetophenon	201,5	0,060	30,30
Nitrobenzol	210,85	0,048	3,40
Naphthalin	217,7	0,059	1,00
Diphenyl	254,9	0,061	150,00
Diphenylmethan	260,5	0,067	140,50
α-Bromnaphthalin	279,6	0,065	16,00
Phthalsäureanhydrid	284,5	0,068	14,00
Benzophenon	305,4	0,065	90,00
Anthrazen	351	0,068	0,30
Triphenylmethan	358	0,069	200,00
Sulfobenzid	377	0,068	88,00
Antrachinon	380	0,075	28,70
Schwefel	444,53	0,082	1,50

¹⁾ Landolt-Börnstein-Roth, S. 327.²⁾ Vor dem Kriege gültig.

Nachträge.

Zur S. 39: Zur Zähigkeitsbestimmung auf dem Metallviskosimeter von Holde ¹⁾: Die Benutzung des Rührers (Fig. 24 bis 26, S. 38 und 39) hat sich nach Versuchen von Schaffer ²⁾ für die Konstanthaltung der Temperatur im Wasserbad und Öl als unnötig erwiesen, da sich die Temperatur bei Anwendung von Wasser als Badflüssigkeit, wie dies von Holde vorgeschrieben ist, schon ohne Rühren genügend konstant hält und in verschiedenen Höhen des Bades bei Temperaturen bis 100° nur Schwankungen bis höchstens 0,2° zeigt.

Zu S. 41: K. Scheel ³⁾ hat nun Tabellen aufgestellt, mittels welcher aus den Ausflußzeiten (s) nach Holde unmittelbar die Englergrade und die absoluten Zähigkeiten $[\eta] \cdot 10^3$ zu entnehmen sind. Die für den Originalapparat von Holde aufgestellten Formeln und Tabellenwerte gelten naturgemäß für weitere nach den gleichen Grundsätzen gearbeitete Apparate nur dann, wenn diese mit dem Originalapparat in allen für die Höhe der Ausflußzahlen wesentlichen Abmessungen übereinstimmen.

Zu S. 130, 4. Zeile, betr. Ursache der optischen Aktivität des Erdöls:

Neuberg führt an der zitierten Stelle aus, daß man noch stärker optisch aktives künstliches Petroleum erhalten würde, wenn man eine so große Menge optisch aktiver Fäulnisfettsäuren der Erdölbildung als Ursprungsmaterial für die optische Aktivität zugrunde legt, wie dies der von Marcusson angenommenen Cholesterinmenge (100 %) entspricht. Er weist ferner darauf hin, daß im Eiweiß bedeutend mehr optisch aktive Substanz zur Verfügung steht als im Cholesterin, und daß man für die Erklärung

¹⁾ Petroleum 13, 505 (1917/18).

²⁾ Ebenda 13, 663 (1917/18).

³⁾ Ebenda 13, 705 (1917/18).

der optischen Aktivität des Erdöls nicht bloß einen Körper, sondern die Gesamtheit der hierbei in Frage kommenden Substanzen in Betracht ziehen muß.

Zu S. 206 b) Nachweis von Ätherschwefelsäuren:

Nach Mandel und Neuberg¹⁾ kann man aus Schwefelsäureestern in Eisessiglösung mit starkem Wasserstoffsperoxyd und etwas Eisenchlorid den Schwefel leicht durch die katalytische Verbrennung zu H_2SO_4 nachweisen.

Zu S. 367: Die Versuche, Petrolasphalte durch Einblasen von Luft oder Erhitzen mit Schwefel den Naturasphalten gleichwertiger zu machen, haben nach Richardson²⁾ 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 halbasphaltische 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.

S. 417: Zu Nachweis von Paraffin in Zeresin: Der beschriebene refraktometrische Nachweis von Paraffinzusätzen in Zeresin nach dem fraktionierten Fällungsverfahren ist ohne weiteres nur für normale Zeresine und Paraffine verschiedener Schmelzpunkte, nicht aber für künstlich mit Öl versetzte Mischungen oder Zusätze ölleicher Paraffine zu benutzen. Das Vorliegen solcher Mischungen verrät sich aber bei der Prüfung nach der S. 417 gegebenen Vorschrift an der starken Erhöhung der Gewichtsmengen und Refraktometerzahlen von r und r' im Vergleich zu reinen Zeresinen und im gleichen Sinne auch im Vergleich zu ölfreien Mischungen von Zeresinen und Paraffinen. Es

¹⁾ Biochem. Zeitschr. 71, 196 (1915); Chem. Zentralbl. 1915, II, 920.

²⁾ J. Ind. Eng. Chem. 5, 462 (1913).

liegen also, soweit dies zunächst bei Ölzusätzen von 5—7 % ermittelt wurde, die Werte solcher Mischungen für $\% r$ und r' , sowie n_r und n_r' , von Zeresin und Öl außerhalb der Grenzwerte für reines Zeresin und ebenso die Werte für Mischungen von 5—7 % Öl und 10—20 % Paraffin ausserhalb der entsprechenden Werte der ölfreien Mischungen (s. Tab. 71, S. 418). Derartige Mischungen können also nicht mit reinem Zeresin oder ölfreien Mischungen mit Paraffin verwechselt werden.

Zu S. 444 Zeile 1 von unten: Kampferöl.

a) Technologisches. Das Öl wird bei der Gewinnung des Japan-Kampfers aus dem Kampferbaum *Cinnamomum Camphora*, einer Lauracee, 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 Kampfers und des Öls geschieht dort in der Weise ¹⁾, dass das zerkleinerte Holz von mindestens 50 Jahre alten Bäumen, mitunter auch Wurzeln, Zweige und Blätter der Destillation mit Wasserdampf unterworfen werden. Das sich in der Vorlage auf dem vorgelegten Wasser abscheidende Öl ist reichlich mit Kampferkristallen durchsetzt, die abfiltriert und abgepreßt werden. Das abgepreßte bzw. filtrierte „Kampferöl“ wurde früher erst in Europa auf die noch in ihm gelösten Mengen Kampfer ²⁾ und Safrol ³⁾ durch Fraktionieren und Ausfrieren verarbeitet; jetzt geschieht dies schon in Japan, so daß das nach Europa gelangende Kampferöl praktisch kampferfrei ist.

b) Analytisches. Im Handel kommen 3 Fraktionen Kampferöl vor: Leichtes, schweres und blaues Öl.

1. Leichtes Kampferöl ist farblos, kampferähnlich 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 Gestehungspreis wird es zum Strecken des Terpentinöls benutzt (sog. Patentöl). Viel verwendet wird es auch zum Auflösen von Harzen, Lacken usw., zur Parfümierung

¹⁾ James W. Davidsohn, „The island of Formosa“ 1903, S. 397/443 und Adolf Fischer, Streifzüge durch Formosa 1900.

²⁾ Bericht v. Schimmel & Co.,

³⁾ Ebenda, 1885, 7. Sept. u. 1902, 16. Okt.

billiger Schmierseifen (Zusatz 2—3 %), zur Reinigung von Druckertypen und Walzen etc.

Spez. Gewicht 0,860/910, Kp. 175/200°, ep 45—60°.

2. Schweres Kampferöl besteht aus Sesquiterpenen $C_{15}H_{24}$ Bisabolen und Cadinen; letzteres gibt, in Eisessig gelöst und mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt, eine schöne Farb-reaktion (erst grün, dann schön blau und schließlich rot)¹⁾, Safrol $C_{10}H_{10}O_2$, Eugenol $C_{10}H_{12}O_2$, Fenchon $C_{10}H_{16}O$, Terpeneol $C_{10}H_{18}O$, hat spez. Gew. 0,950 und Kp. 270/300°.

Benutzt wird das Öl ähnlich wie leichtes Öl, ferner zur Verdeckung des Geruchs von Schuhwischse, Hufschmiere, Mineralöl, Wagenfett usw.

3. Blaues Kampferöl dient ähnlichen Zwecken wie das schwere Öl, hat spez. Gew. 0,950/960.

Zu S. 634 Zeile 3 von unten: F. Goldschmidt²⁾ weist auf einen Vorzug der Huggenbergschen Bürette zur Bestimmung von Fettsäuren hin, der darauf beruht, daß man sich durch die Abnahme eines aliquot n geklärten Teils der ätherischen Lösung der aus der Seife mit Mineralsäure abgeschiedenen Fettsäuren in der Bürette von den störenden Emulsionen unabhängig macht, welche das Arbeiten im Scheidetrichter, besonders bei unreinen Rohstoffen, oft langwierig gestalten.

Zu S. 540: Bestimmung des verseifbaren Gesamtfettes:

In Rücksicht darauf, daß bei der Herstellung von Kernseifen (s. S. 623) mit dem Glycerin auch die schwer aussalzbaren Salze der Oxyfettsäuren in die Unterlage und damit als Seife verloren gehen, hat Stiepel³⁾ für die Bewertung der Ausbeute an Kernseife aus dunklen Abfallfetten die folgende, von der Seifenherstellungs- und Vertriebsgesellschaft vorgeschriebene Bestimmung des verseifbaren Gesamtfettes ausgearbeitet, bei welcher die in dunklen Fetten, z. B. Soapstock (S. 516) vorkommenden petroläther-unlöslichen Oxyfettsäuren ausgeschaltet sind (s. a. S. 569):

5 g Fett werden mit 10 cm³ 50proz. Ätznatronlauge und 30 cm³ Alkohol zur Trockne verdampft und noch etwa 2 h im Trockenschrank bei 120°

¹⁾ Wallach, Lieb. Ann. 238, 87 (1887).

²⁾ Seifenfabrikant, 38, 312 (1918).

³⁾ Seifensiederztg. 40, Nr. 22 (1913).

getrocknet. Die Seife wird mit verd. Schwefelsäure zerlegt und mit Petroläther ausgeschüttelt. Die mineral säurefreie Petrolätherlösung wird von den bei Abfallfetten reichlich vorhandenen unlöslichen Oxyfettsäuren in einem gewogenen Kolben abfiltriert, vom Lösungsmittel befreit und nach dem Trocknen bei 100° gewogen. Man erhält so oxysäurefreie Fettsäure + Unverseifbares, von denen letzteres in üblicher Weise (S. 286) bestimmt wird; die Differenz ergibt den Fettsäuregehalt, von dem man die nach S. 100 bestimmten freien Säuren subtrahiert, um die als Neutralfett vorhandene Fettsäuremenge zu erhalten. Aus deren Neutralisationszahl (bestimmt durch Titration mit alkohol. n/1-Kalilauge) wird der Gehalt an Neutralfett, wie folgt, berechnet:

Ist die Neutralisationszahl der Fettsäuren z. B. 198,2 und, daraus nach S. 556 berechnet, das Molekulargewicht (m) der Fettsäuren = 283,1, der Gehalt an gebundener Gesamtfettsäure (a) = 40,2 %, so ist der Neutralfettgehalt nach der Formel

$$x = a(3m + 38)/3m$$

$$= 42,01 \%$$

Das „verseifbare Gesamtfett“ ergibt sich aus der Summe von Neutralfett und freier Fettsäure.

Bei Vorliegen von Kokos- und Palmfett wird nach Abdestillieren des Petroläthers der Rückstand nicht getrocknet, sondern in Alkohol gelöst nach Hefelmann und Steiner (S. 561) weiter behandelt. Das erhaltene Gewicht ergibt dann Gesamtfettsäure (als Kalisalz) + Unverseifbares; die weitere Berechnung wird, wie vorstehend angegeben, ausgeführt.

Nach Fahrion¹⁾, Davidsohn²⁾ sowie Normann und Hugel³⁾ ist die Stiepelsche Methode nur dort am Platze, wo die Fettsäuren destilliert oder zu Kernseifen verarbeitet werden, weil die Oxyfettsäuren nicht destillierbar, ihre Seifen nicht ausalzbar sind. Für alle anderen Fälle, z. B. bei Bestimmung des Degrasbildners (s. S. 569 u. 677), sind die Oxyfettsäuren in die Bestimmung des Gesamtfettgehaltes einzubeziehen. Seifen von Oxyfettsäuren stehen oft denjenigen von nicht oxydierten Fettsäuren im Schaumvermögen nicht nach. Und auf Verwendung von Oxyfettsäuren beruhen sogar besondere Patente zur Seifenherstellung.

Nach F. Goldschmidt und G. Weiß⁴⁾ müssen zurzeit sämtliche Abfallfette und Fettsäuren auf Unterlagen vorgesotten werden, damit auch die Verunreinigungen der Rohfette mit den Unterlagen entfernt und die letzten Glycerinreste gewonnen werden; dem Seifenfabrikanten gehen so die in der Unterlage löslichen

1) Seifensiederztg. 41, 1150 (1914).

2) Ebenda 43, 165, 189 (1916).

3) Ebenda 43, 456 (1916).

4) Seifenfabrikant 37, 579 (1917).

Salze der Oxyssäuren verloren; diese Säuren müssen daher bei der Bestimmung der Fettsäuren der Rohfette ausgeschaltet werden. Da aber der nach Stiepel erforderliche bis 60° siedende Petroläther zurzeit schwer erhältlich ist, extrahieren die Verf. die mit Schwefelsäure abgeschiedenen Gesamtfettsäuren zunächst mit Äthyläther und lösen aus dem eingedampften Ätherextrakt die nicht oxydierten Fettsäuren mit 50 cm³ beliebig hoch (Maximum 150°) siedendem Petroläther heraus.

Zu S. 296: XXVI. Lieferungsbedingungen für Schmieröle.

Die bisher S. 296ff. mitgeteilten Bedingungen für Schmieröllieferungen beziehen sich, wie dies daselbst angegeben ist, auf die Zeit vor dem Kriege. Während des Krieges sind nun seitens der Verbraucher, Fabrikanten und der beteiligten wissenschaftlichen Kreise mit den zur Verfügung stehenden, den Kriegsbedürfnissen angepaßten Stoffen neue Erfahrungen gesammelt worden, welche am 15. Aug. d. J. von den beteiligten Interessenten in Gemeinschaft mit der Kriegsrohstoffabteilung des Kriegsamtbes und der wissenschaftlich-technischen Abteilung der Kriegsschmierölgesellschaft zu folgender Anleitung zusammengefaßt wurden:

Anleitung für die Einteilung und Beschaffenheitsbedingungen von Schmierölen und -Fetten nebst Richtlinien für die Verwendungsgebiete der einzelnen Klassen:

- A. Klasseneinteilung.
- B. Kennzeichen und Eigenschaften der einzelnen Klassen.
- C. Richtlinien für die Verwendung der verschiedenen Klassen von Schmiermitteln, deren Anforderung beim Lieferanten und Freigabe durch die Kriegsschmieröl-Gesellschaft.

A. Klasseneinteilung.

Die Schmiermittel werden eingeteilt in:

- I. Reine Schmieröle aus Erdöl.
 - a) Mineralöldestillate.
 - b) Mineralölraffinate.
 - c) Mineralrückstandsöle.
- II. Reine Schmieröle aus Braunkohle und Schiefer.
- III. Reine Schmieröle aus Steinkohle (z. B. Teerfettöle).
- IV. Zusammengesetzte Öle.
- V. Reine Starrschmieren.
 - a) Mit Seifengrundlage.
 - b) Ohne Seifengrundlage.
- VI. Gefüllte Starrschmieren:
 - a) mit Graphit und Ruß.

1. Mit Seifengrundlage.
 2. Ohne Seifengrundlage.
- b) Mit anderen Stoffen (der Gehalt an Füllstoffen ist nach Menge und Art anzugeben).
1. Mit Seifengrundlage.
 2. Ohne Seifengrundlage.

B. Kennzeichen und Eigenschaften der Klassen.

- I. a) Mineralölestillate sind Erzeugnisse der Destillation von Erdöl, die durch Verdampfung und Wiederverdichtung gewonnen werden, auch wenn sie durch teilweises Wiederabtreiben verdickt sind.

Sie sind gekennzeichnet durch:

Farbe: hell bis dunkel, jedoch in letzterem Falle in dünner Schicht durchscheinend.

Säuregehalt: Frei von Mineralsäuren.

Wassergehalt: Technisch wasserfrei.

Löslichkeit: In Benzol ohne Rückstand löslich.

Fettfleckprobe: Die Fettfleckprobe soll auf gehärtetem Filtrierpapier ein noch durchscheinendes, gleichmäßiges Bild ergeben und darf keinerlei Ausscheidungen zeigen.

- b) Mineralölraffinate sind ausschließlich Erzeugnisse, die tunlichst durch Behandlung mit Schwefelsäure, schwefliger Säure oder anderen chemischen Mitteln von verharzenden, sauren und basischen Verbindungen befreit sind.

Sie sind gekennzeichnet durch:

Aussehen: Klar, im 15 mm Reagenzglas durchscheinend.

Säuregehalt: Nicht über 0,1 % berechnet als SO_3 .

Wassergehalt: Technisch wasserfrei.

Löslichkeit: In Benzin klar löslich.

- c) Mineralrückstandsöle sind Erzeugnisse, die bei der ersten Destillation des Rohstoffes in der Blase zurückbleiben. Sie können leichtflüssig, schwerflüssig oder salbenförmig sein.

Sie sind gekennzeichnet durch:

Farbe: Dunkel, wenig oder nicht durchscheinend.

Säuregehalt: Frei von Mineralsäuren.

Wassergehalt: Technisch wasserfrei.

Löslichkeit: Technisch benzollöslich.

Fettfleckprobe: Die Fettfleckprobe gibt kein durchscheinend gleichmäßiges Bild.

- II. Reine Schmieröle aus Braunkohle oder Schiefer sind Erzeugnisse der Destillation der Teere aus diesen Stoffen.

Sie sind gekennzeichnet durch:

Spezifisches Gewicht: unter 1.

Geruch: Schwach teerölartig.

Reaktion: Eintreten der Gräfe-Reaktion.

III. Reine Schmieröle aus Steinkohle.

- a) Teerfettöle sind Erzeugnisse aus Steinkohlenteer. Sie müssen von festen Ausscheidungen (Anthracen und seinen Begleitern) möglichst befreit sein.

Sie sind gekennzeichnet durch:

Farbe: Dunkelbraun bis dunkelbraungrün.

Geruch: Nach Steinkohlenteerölen.

Spez. Gewicht: Mindestens 1,1 bei 15° C.

Wassergehalt: Technisch wasserfrei.

Löslichkeit: In Benzol technisch löslich.

- b) Tieftemperaturteeröle. Nähere Definition folgt, sobald eine gewisse Erfahrung über diese Öle sich gebildet hat.

IV. Zusammengesetzte Öle.

Unter zusammengesetzten Ölen sind alle Öle zu verstehen, die durch Mischung von Ölen der verschiedenen Klassen I—III untereinander oder durch Zusätze anderer Art hergestellt sind. Als zusammengesetzte Öle gelten auch solche, die durch Zusatz von Erdölpech, Mineralölweichpech oder -Goudron gewonnen sind. Zusätze von Steinkohlenteer und Steinkohlenteerpech sind nicht zulässig.

Sie müssen bezüglich

Wassergehalt: Technisch wasserfrei.

Löslichkeit: In Benzol technisch löslich sein.

Starrschmierien: Starrschmierien sind Schmiermittel, die bei gewöhnlicher Temperatur fest oder salbenartig sind. Sie sollen eine homogene Masse bilden und sich beim Lagern nicht entmischen. Die Starrschmierien dürfen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht eintrocknen. Sie werden hergestellt entweder mit oder ohne Seifengrundlage.

Es sind zu unterscheiden:

V. Reine Starrschmierien.

- a) Mit Seifengrundlage.

- b) Ohne Seifengrundlage.

Reine Starrschmierien dürfen, wenn sie auf Seifengrundlage hergestellt sind, nicht mehr als 5 % Asche enthalten, wenn sie ohne Seifengrundlage hergestellt sind, nicht über 1 %.

VI. Gefüllte Starrschmierien dürfen über 5 % Asche enthalten.

- a) Gefüllte Starrschmierien dürfen (soweit sie auf Seifengrundlage hergestellt sind) außer den Seifenbasen noch Graphit oder Ruß enthalten.

- b) Sie dürfen andere Stoffe enthalten, doch müssen diese dann nach Menge und Art angegeben werden.

C. Richtlinien für die Verwendung der verschiedenen Klassen von Schmiermitteln, deren Anforderung beim Lieferanten und Freigabe durch die Kriegsschmieröl-Gesellschaft.

I. Eignung der Öle im allgemeinen.

Das erste Bestreben in jedem Betriebe muß sein, möglichst wenig Ölsorten zu verwenden und Öle für verschiedene Verwendungszwecke,

die in ihrer Art und Beschaffenheit ungefähr gleich sind, zusammenzufassen, wie z. B.

Zylinderöl für Luftkompressoren, Großgasmaschinen, Benzin-, Benzol-, und Petrol-Motoren und Kraftwagen, oder auch:

Lagerschmieröl für Kreislaufschmierung an Kraftmaschinen (Dampf-, Gasmaschinen), Luftkompressoren, für Ringschmierlager und Tropföler, an Dynamomaschinen, Dampfmaschinen, Präzisions-Werkzeugmaschinen.

Man verwende die Öle, wie folgt:

- a) Mineralöldestillate sind bei Lagerschmierung tunlichst nur dort zu verwenden, wo Einrichtungen bestehen, die ermöglichen, daß das Öl dauernd im Gebrauch bleibt: Kreislaufschmierungen, Ringschmierlager. Bei anderweitiger Verwendung muß das gebrauchte und ablaufende Öl aufgefangen und nach Reinigung wieder zu demselben Zweck gebraucht werden.

Unter keinen Umständen dürfen in jetziger Zeit an Schmierstellen, an denen das Öl nicht wiedergewonnen werden kann, Mineralöldestillate gebraucht werden, Ausnahmen bilden Zylinderschmierung von Verbrennungskraftmaschinen.

- b) Mineralölraffinate sind nur dort zu verwenden, wo chemische oder physikalische Einflüsse derart auf das Öl einwirken, daß Zersetzungen, Emulsionsbildungen, Oxydationen oder Verharzungen eintreten können, die bei den betr. Verwendungszwecken unbedingt vermieden werden müssen.

Zur Lagerschmierung, mit Ausnahme von Dampfturbinen, Präzisionsarbeitsmaschinen, und schnellaufenden Spindeln in der Textilindustrie kommt kein Mineralölraffinat zur Verwendung, dagegen vorzugsweise

- c) Mineralrückstandsöle, Teerfettöle, Braunkohlen- und Schieferöle und Mischungen aus diesen Stoffen. Farbe und Geruch beeinträchtigen ihre Verwendungsfähigkeit in keiner Weise.

Mineralrückstandsöle auch für Zylinderschmierung.

II. Auswahl der Öle für bestimmte Zwecke.

1. Für Zylinder, Schieber und Stopfbuchsen von Dampfmaschinen: Mineralöldestillat oder Mineralrückstandsöl ohne Zusatz von Asphalt, Hart- oder Weichpech (Gudron).

Flammpunkt je nach Dampftemperatur von 200—270° i. o. T.
Viskosität bei 100°: E über 2.

Dampftemperaturen über 300° sind zu ermäßigen, da die jetzt herstellbaren Öle nicht mit Sicherheit höheren Temperaturen standhalten.

2. für Zylinder, Schieber und Stopfbuchsen von Verbrennungskraftmaschinen (Großgasmaschinen, Benzin-, Benzol-, Gas-, Kraftwagen-, Petrol-, Diesel-, Rohölmotoren), Vakuumpumpen, Gebläsemaschinen: Mineralöldestillat.

Flammpunkt: Nicht unter 180°, für Niederdruckkompressoren nicht unter 160° i. o. T.

- Viskosität: Bei 50° für leichtere Maschinen E etwa 4, für schwerere Maschinen E über 4—6.
3. Für Kreislaufschmierungen schwerer Maschinen (Lagerschmierung), bei denen das Öl durch eine Pumpe stets wieder vom Sammelgefäß durch die Schmierstellen läuft:
 - Mineralöldestillat.
 - Flammpunkt: über 150° i. o. T.
 - Viskosität: E bei 50° etwa 3—4.
 4. Für Ringschmierlager an jeder Art Maschinen: Für empfindliche Lager leichtflüssige Mineralöldestillate, sonst Teerfettöle, Mineralrückstandsöle, zusammengesetzte Öle.
 - Viskosität: E bei 50° nicht über 4.
 5. Für Tropföler an allen Maschinen:
 - Alle nicht zu schwerflüssigen Öle, die keine trocknenden Bestandteile enthalten.
 6. Für Dochtöler und Kissenschmierung:
 - Alle Öle, die keine harzenden Bestandteile absetzen.
 7. Für offene Schmierstellen, welche unmittelbar mit der Kanne geschmiert werden:
 - Mineralrückstandsöle, Teerfettöle, zusammengesetzte Öle.
 8. Für Kugellager:
 - Mineralöldestillat oder Maschinenfett, das keine Beschwerungsmittel oder freie mineralische Bestandteile enthält, ungefüllte Starrschmierer auf Seifengrundlage.
 9. Für Kreislaufschmierungen für Kühl- und Schneidzwecke, wie an Automaten zur Herstellung von Schrauben und sonstigen kleinen Teilen, Bolzen, zum Bohren von Gewehrläufen und ähnlichen Zwecken, zum Ziehen von Drallnuten in Geschütz- und Minenwerferrohren:
 - Mineralöldestillat.
 - Flammpunkt: über 140° i. o. T.
 - Viskosität: bei 50° 2—3 oder zusammengesetzte Öle, Mineralöldestillate mit bis zu 10 % pflanzl. Öl (Rüböl), fälschlich genannt Rübölersatz.
 - Flammpunkt: über 140° i. o. T.
 - Viskosität: E bei 50° etwa 2—3.
 10. Kühlöl zum Bohren, Drehen, Fräsen, Gewindeschneiden, auch für Revolverbänke unter Verwendung größerer Mengen Kühlflüssigkeit: Mit Wasser emulgierbare Öle und Fette, sog. wasserlösliche Öle und Fette, Bohröle und Bohrfett.
 11. Öl zum Einfetten von Stahl, Eisen und Metall, beim Walzen von Bändern, Ziehen von kleinen Rohren, Ziehen von feinem Draht und dünnen, blanken harten Stahlwellen.
 - Mineralöldestillat:
 - Flammpunkt über 140° i. o. T.
 - Viskosität: E bei 50° 2—3 oder

zusammengesetzte Öle, Mineralöldestillat mit bis zu 10 % pflanzl. Öl (Rüböl), falsch benannt Rübölersatz.

Flammpunkt: über 140° i. o. T.

Viskosität: E bei 50° etwa 2—3.

12. Härte- oder Vergüteöl zum Vergüten von Stahl, wie Granaten, Geschützteilen (Rohre und sonstige Teile), Beschlagteilen, Werkzeugen, Wellen usw.:

Schieferöldestillat und Mineralöldestillat.

Flammpunkt: über 170° i. o. T. dem Verbrauchszweck angepaßt.

Viskosität: E etwa 3—4 bei 50°.

Flammpunkt möglichst hoch, Viskosität möglichst niedrig, um sparsamsten Verbrauch zu erzielen.

13. Für Kompressoren:

a) Luftkompressoren:

für Niederdruck bis 12 Atm.: Destillat, Flammpunkt nicht unter 160° C i. o. T.

für Hochdruck 12 Atm. und höher, ferner Turbokompressoren: Raffinat, Flammpunkt über 180° C und höher je nach Kompressionsdruck und Stufenzahl im offenen Tiegel, für Hochdruckkompressoren auch wasserlösliche Öle.

b) für Sauerstoff- und Wasserstoffkompressoren: wasserlösliche Öle.

c) für Eismaschinen: Raffinat, kältebeständig bis mindestens — 15° C. Viskosität bei 50° E nicht über 2.

14. Für Dampfturbinen:

Mineralölraffinat.

Flammpunkt: über 160° C i. o. T.

Aschegehalt: tunlichst nicht über 0,03 %.

Säuregehalt: tunlichst nicht mehr als 0,02 % auf SO₃ berechnet.

Emulsionsprobe: Sie dürfen nicht emulgieren.

15. Für Schalter:

Destillat, Stockpunkt je nach Aufstellungsart:

Viskosität: nicht über 10° Engler bei 20° C.

Flammpunkt: im offenen Tiegel nicht unter 140° C.

16. Für Transformatoren: Vorläufige Sonderbedingungen festgelegt im Einverständnis mit den Elektrizitätsfirmen in der Sitzung am 4. Mai 1918.

Raffinat

Spez. Gewicht: nicht unter 0,85 und nicht über 0,92 bei 15°.

Viskosität: E nicht über 10 bei 20°.

Flammpunkt: nicht unter 140° i. o. T.

Stockpunkt: nicht über + 5°.

Das Öl muß frei sein von Salzen, Säuren, Alkali und Schwefel und darf höchstens 0,02 % Säure, berechnet als SO₃ enthalten. Es muß frei sein von mechanischen Beimengungen, darf also keine suspendierten Bestandteile, Fasern, Sand oder dgl. enthalten. Die Teerzahl darf nach 70stündiger Erwärmung auf 120° unter Durchleitung von reinem Sauerstoff höchstens etwa 0,8 % betragen.

17. Für Spindelschmierung: an Spinn- und Zwirnmaschinen:
Raffinat, Viskosität bei 20° 3—8 Engler, Flammpunkt mindestens 130° i. o. T.
18. Starrschmierem für Maschinenschmierung, für Förderwagen, die auf Schienen oder Seilen laufen.
Starrschmierem Gruppe V und VIa.
Wagenfette, Starrschmierem Gruppe Vb, VIa 2 und VIb.

Nicht genannte Verwendungszwecke.

Spezialöle, die für besondere, hier nicht angeführte Zwecke erforderlich sind, können auf den Freigabeanträgen unter Angabe ihrer Verwendung beantragt werden. Die Klassenzugehörigkeit ist anzugeben und unterliegt der Einzelprüfung durch die K.S.G.

Pflichtmäßige Klassen-Kennzeichnung.

Auf den Rechnungen hat der Verkäufer neben der ihm gebräuchlichen Sortenbezeichnung (z. B. Kriegsmarke 2, Grünliches Maschinenöl, Dynamoöl, Elektromotorenöl usw.) die im vorhergehenden genannte Klasse (I bis VI), zu der das berechnete Öl gehört, anzugeben.

Beispiel:

Dynamoöl, welches reines Mineralöldestillat ist.

Klasse Ia.

Grünliches Maschinenöl, welches Mineralrückstandsöl ist:

Klasse Ic

Härteöl, Marke Hindenburg, welches Schieferöldestillat ist:

Klasse II

usw.

Berlin, den 15. August 1918.

Kriegschmieröl-Gesellschaft mit beschränkter Haftung.

Namenregister.

- Abbe 86.
 Abderhalden 494.
 Abel 58, 59, 166, 197, 198.
 Abraham, H. 371, 372.
 Acheson 328.
 Adams 445.
 Adler 543, 544, 629.
 Ahrens 688, 703.
 Aisinmann, S. 195, 208.
 Albert, K. 479.
 Albitzki 496.
 Albrecht, E. 148, 157.
 Albrecht, M. 211.
 Allen 143, 147, 289, 303, 678, 683.
 Allen, J. C. 234.
 Allihn 543.
 Amagat 587.
 Amend 82.
 Amthor 499, 500, 584, 585.
 Angerhausen 492.
 Archbutt 542, 574, 579.
 Arndt, K. 15, 16, 19, 43, 47, 49, 324.
 Arnold 545, 567.
 Arons, L. 174.
 Aronson 508.
 Arragon 216.
 Aschan 119.
 Asher, L. 48.
 Atack 599.
 Avenarius 471.
 Bach 580.
 Bækeland 478.
 v. Baeyer 478.
 Bain, Mc. 627, 628, 631.
- Balbiano 510, 511.
 Bänninger 636.
 Barta 370.
 Bartels 593.
 Baruch 494, 495.
 Baskerville 514.
 Bates 445.
 Battelli 182.
 Baudouin 548, 549, 579.
 Bauer 536.
 Baumann 437, 438.
 Beam 559.
 Bechhold 338, 520, 632.
 Bechi 579, 581, 598.
 Beckmann 85.
 Bedford 530, 531, 593.
 Beer 486, 532, 574.
 Beetz 508.
 Beilby 435.
 Beilstein 119, 451.
 Bel, Le 186.
 Bell, J. 483.
 Benedikt 527, 559, 562, 568, 592, 617, 651, 694.
 Benger 550.
 Benjamin 331.
 Berend, L. 479.
 Berg, R. 492, 688, 698, 700, 702, 711.
 Bergel 508, 509.
 Bergius 515.
 Bergo 625.
 Bergström 446.
 Berguer 207.
 Berl 211, 455, 462, 464, 620.
 Berlinerblau 415.
 Bernstein, F. 439.
 Berthelot 72, 493.
- Besson 550, 578.
 Bettendorf 452, 549.
 Beyschlag 126.
 Beythin 549.
 Bibra 508.
 Bieber 576, 581.
 Biol 125.
 Bjerregaard 688.
 Björklund 577.
 Blyth 483.
 Boës 474.
 Böhm 150, 360, 361, 362, 369.
 Bohrich 698, 707, 711.
 Bokorny 509.
 Boleg 341.
 Bömer, A. 483, 485, 489, 490, 492, 534, 545, 548, 553, 598.
 Börnstein, E. 439, 456.
 Börnstein, R. 539, 714, 715, 716.
 Boßhard 594, 636.
 Botazzi, F. 46, 47.
 Böttcher, W. 120, 145, 184, 207.
 Böttger 546.
 Bottler 474, 479, 663.
 Bouis 511.
 Bouvier 456.
 Bovermann 520.
 v. Boyen 414, 706, 709.
 Brauen 228, 229, 289.
 Braun, H. 180.
 Braun, O. 507, 689.
 Breth 231, 359.
 Brod, L. 498, 688, 708.
 Brodhun 208, 210.
 v. Brüche 562.

- Bruchhausen 183.
 Brühn 286.
 Brummer 50.
 Bryson 435.
 Buchner, G. 700, 704.
 Buchta 579.
 Budde 293.
 Budowski 441.
 Buisine, A. und P. 703.
 Bull 511, 586, 587.
 Bunbury 627.
 Bunte 164, 167.
 Burchartz 681.
 Burger 524.
 Burmeister 581.
 Burton 161, 449.
 Byerly 121.

 Camerman, H. 268.
 Caminnecki 587.
 Cantor 50.
 Caro, N. 439.
 Caroselli 552.
 Ceccherelli 611.
 Champeaux 435.
 Chapman 492, 581.
 Charitschkoff 121, 128,
 206, 345, 395, 399.
 Chevreur 482, 485.
 Chwolles 576.
 Cloëz 540.
 Cohn, G. 480.
 Colemann 292.
 Connstein 499, 600.
 Conradson, P. H. 205, 273.
 Constam 232, 233.
 Corelli 511.
 Couette 241.

 Daeschner 149, 391.
 Dahle 579.
 Dalén 670.
 Dalican 352, 353, 537,
 539.
 Daniel 571.
 Darmstädter 689, 690.
 David 581.
 Davidsohn 102, 345, 541,
 547, 600, 603, 616, 636.
 Davidsohn, J. W. 727,
 729.
 Day 130.
 Debatin, O. 434.
 Dedichen, H. 446.

 Deckert 704.
 Del Monte 456.
 Demski 83.
 Dennstedt 206, 647.
 Dettmar 263.
 Diedrichs 545, 578, 580.
 Dierbach 309.
 Dieterich, K. 161, 162,
 163, 183, 664, 667, 668.
 Dietz 499.
 Dillon 703.
 Ditmar 682.
 Dolezalek, F. 172, 173,
 178, 179, 182.
 Donath 320, 328, 378,
 380, 381, 567.
 Donk, 445.
 Donnan 631.
 Doria 524, 543.
 Döschler 112.
 Douzard 587.
 Dow 373.
 Doyen 506.
 Drescher 545.
 Dubowitz 567, 649.
 Duffy, P. 485.
 Dulong 81.
 Dunlop, H. 110, 586, 686,
 687.
 Dutoit 50.
 Duyk 585.

 Easterfield 709.
 Ebstein, W. 158.
 Edeleanu 28, 30, 118,
 121, 123, 155, 184.
 Eckert 498.
 Eger 211, 267.
 Eibner, A. 517, 570.
 Eichwald 494.
 Eickmann 271, 380, 383,
 384, 385, 386, 387, 388,
 398, 403.
 Eisenlohr 357, 421, 427.
 Eisenreich 708.
 Eisenstein 150.
 Eller, K. 479.
 Ellis 308, 592, 594.
 Ellmer 587.
 Elsdon 574, 576.
 Enderli, M. 73.
 Engler, C. 23, 24, 27, 30,
 33, 114, 121, 123, 125,
 126, 127, 128, 129, 136,
 137, 138, 141, 145, 148,
 150, 152, 157, 184, 190,
 193, 195, 197, 202, 203,
 204, 205, 238, 357, 358,
 360, 361, 362, 364, 394,
 409, 427, 436, 444, 501,
 655, 698.
 Ephraim 562.
 Erban 650, 664.
 Erdmann, E. 497, 530,
 531, 593, 596.
 Eschka 113.
 Eucken 91, 98, 99.

 Faber, G. 434, 436.
 Fabris 548, 564.
 Fachini 524, 543.
 Fahrion 495, 500, 503,
 504, 505, 562, 564, 569,
 575, 581, 584, 586, 587,
 592, 638, 649, 667, 677,
 678, 708, 729.
 Falk 564, 674, 675.
 Fanto 510, 619.
 Farnsteiner 524, 529, 530,
 532, 585.
 Fehling 639.
 Fein 263.
 Fels 577.
 Fenaroli 216.
 Fendler 492, 541, 549,
 561, 580, 686, 687.
 Ferié 523.
 Filemonowicz 150.
 Filsinger 471.
 Fink 527, 579.
 Finkener 352, 353, 354,
 495, 538, 539.
 Fischer 352, 456, 509,
 545.
 Fischer, Ad. 727.
 Fischer, E. 682.
 Fischer, F. 705, 709.
 Fischer, H. 700.
 Fischli 594.
 Fitz 575.
 Fokin 503, 594.
 Fonrobert 424.
 Formanek 161, 184.
 Forrest 695.
 Fortini 599.
 Frank, A. 439, 468, 561.
 Frank, F. 683.
 Frank, H. H. 416, 506.

Frankenstein 50.
 French 445.
 Frerichs 594.
 Fresenius 362.
 Freund 522.
 Freundlich 44, 45, 330,
 339.
 Friederich 50.
 Friedmann 145.
 Friese 473.
 Friesdorf 282.
 Fritsch 422.
 Fritsche 553.
 Fritz 501, 502.
 Fritzweiler 483, 533.
 Frühling 584.
 Fuchs 593.

Gaede 533.
 Gans 30, 389.
 Gary 372, 375.
 Gastaldi 550, 563, 568.
 Gautter 562.
 Geitel 510.
 Genthe 502.
 Gérard 486.
 Germain 463.
 Geßler, A. 16.
 Gheorgiu, V. 64.
 Gildemeister 444, 446.
 Gill 695.
 Gintl 6, 361.
 Gladding 637, 638.
 Glover 457.
 Gluud 456, 705, 709.
 Göckel 3, 9.
 Gody 197.
 Goldberg, A. 308.
 Goldschmidt, F. 600, 621,
 626, 630, 634, 728.
 Goldsobel 498.
 Goldstein 131.
 Götze, R. 333.
 Goulden 459.
 Graefe 7, 63, 64, 68, 69,
 112, 148, 160, 182, 187,
 188, 203, 206, 214, 216,
 218, 222, 291, 308, 350,
 353, 354, 355, 356, 359,
 371, 374, 381, 383, 384,
 386, 387, 388, 390, 397,
 402, 420, 423, 427, 428,
 429, 430, 431, 432, 433,

434, 474, 479, 539, 705,
 706, 707, 708.
 Graf 520.
 Granichstädten 593.
 Gray 42.
 Grempe 520.
 Grimaldi 452.
 Grimme 577, 579, 598.
 Groschuff 103.
 Großmann 521.
 Grotowski 150, 421.
 Grün, A. 485, 489, 493,
 494, 498, 511, 512, 547,
 641, 648, 708.
 Grunmach, L. 44, 50.
 Guggiari 641.
 Gumbel 241, 243, 248,
 331.
 Gurwitsch 268.
 Gusserow 577.
 Guth 485, 493.
 Hafner, A. 483, 486, 494,
 526, 534.
 Hagenbach 23.
 Hager 443, 489, 692, 695,
 696.
 de Hain, E. 632.
 Haller 512.
 Halphen 546, 549, 550,
 551, 579, 598, 673.
 Halse, O. M. 446.
 Hämmelmann 581.
 Hammerschlag 42, 508.
 Hansen 483, 506.
 Hanus 562.
 Harkort 445.
 Harre 688.
 Harries 424, 496, 522, 531.
 Haupt 552.
 Hausding, A. 438.
 Hawley 574.
 Hazura 527, 528, 564,
 570, 574.
 Hebert 576.
 Heermann 641.
 Hefelmann 561, 634, 729.
 Hefner 213.
 Hehner 525, 526, 528,
 529, 561, 570, 574, 577,
 578, 579, 585, 615, 616,
 633, 634.
 Heiduschka 524.
 Heimann 520.

Heintz, W. 485, 486, 531.
 Heise, R. 237, 483.
 Heizmann 269.
 Hell 708.
 Heller 621.
 Hellige 193.
 Helmholtz 45.
 Hempel 112, 220, 224,
 278.
 de Hemptinne 517, 684.
 Henderson 435.
 Henninger 186.
 Henriot 506.
 Henriques 483, 506, 511,
 556, 567, 578, 667, 682,
 685, 692.
 Herbig 650, 651, 652.
 Hermann 407, 408.
 Herr 153, 154.
 Hertkorn 502.
 Hertz, H. 174.
 Herz 543.
 Herzfeld 444, 451.
 Herzog 621.
 Hett 688, 703.
 Heußler 157, 203, 206,
 423, 427, 435.
 Heyerdahl 587.
 Higgins 593.
 Hilton 445.
 Hinrichsen, F. W. 72, 77,
 82, 293, 683.
 Hirsch, R. 630.
 Hirschsohn 442.
 Hoepfner 581.
 v. Höfer, H. 125, 193,
 204, 238, 364, 409.
 van't Hoff 70.
 Hoffmann 158, 160, 444.
 Hofmann 104, 462, 468.
 Hofmeister 52.
 Hofsäb 168, 169, 226.
 Höland 150.
 Holde 7, 8, 11, 12, 17 21,
 24, 27, 28, 29, 30, 33,
 38, 91, 98, 101, 104,
 109, 127, 138, 145, 148,
 149, 150, 152, 169, 173,
 177, 183, 187, 197, 208,
 214, 228, 229, 238, 247,
 258, 266, 268, 270; 271,
 277, 281, 288, 289, 290,
 297, 306, 309, 310, 311,
 314, 317, 323, 324, 329,

- 331, 338, 339, 341, 347,
 349, 357, 358, 359, 360,
 367, 382, 387, 394, 398,
 400, 403, 416, 417, 456,
 471, 484, 486, 497, 533,
 535, 542, 544, 562, 565,
 581, 629, 630, 631, 637,
 638, 663, 664, 666, 725.
 Holland 533, 568.
 Holm 232.
 Holmes 581.
 Holtz 578, 579.
 Hönig 285, 286, 287, 317,
 318, 344, 391, 397, 512,
 541, 560, 573, 603, 604,
 657, 673, 674, 692, 696,
 711.
 Hooker 509.
 Hopf, W. 81, 82.
 Hoppe 127.
 Höring, P. 438, 439.
 Horn 660.
 Hoyer 499, 600.
 Hrzizan 583.
 Hubbard 370, 373.
 v. Huber 152, 357, 546,
 547.
 v. Hübl 524, 562, 565,
 566, 567, 688, 698, 699,
 700, 701.
 Hübner 708, 710.
 Hugel 543, 597, 598, 616,
 729.
 Huggenberg 634, 636,
 728.
 Huhn 340.
 Hundeshagen 489.

 Ihlder 423.
 Mc. Ihiney 547.
 Ingle 562, 646.
 Ipatiew 126, 593.
 Iuon, E. 441.

 Jacobs 143.
 Jachzel 400.
 Jaffe 547, 598.
 Jaffé, G. 98, 309, 310.
 Janko 498, 547.
 Jean 586.
 Jeanrenaud 533.
 Jegorow 498.
 Jensen 580.

 Jorissen 498, 585.
 Joussonfrian 512.
 Juckenack 585.
 Juillard 649.
 Jung 409.
 Jungmann 641.
 Jurgens 596.
 Just, G. 170.

 Kaas 451.
 Kade, F. 489.
 Kahlbaum 16.
 Kahlenberg 628.
 Kaiser 456.
 Kalmann 585.
 Kameka a 488.
 Kammerer 268.
 Kan tz 628, 629.
 Kantorowicz, H. 149, 277.
 Kapff 263.
 Karawajew, N. 65, 132.
 Karplus, H. 329, 337.
 Karsch 585.
 Kast 412.
 Kastle 506.
 Kayser 146, 593.
 Keimatsu 579.
 Keller 160.
 Kellner 510, 511.
 Kempf, R. 70.
 Kerl, B. 81, 82, 510.
 Kertész 446.
 Kind 509.
 Kindscher 293.
 Kingzett 444.
 Kirsch 263.
 Kishner 119.
 Kißling 161, 164, 205,
 246, 275, 276, 314, 349,
 364.
 Kjeldahl 541.
 Klar, M. 440, 441.
 Klarfeld 130.
 Klarson 441, 446.
 Klaudy 19.
 Kleeberg 478.
 Klein 484, 575.
 Klever 341.
 Klimont 486, 592.
 Klinga, J. 453.
 Klostermann 160, 491,
 554.
 Knautsch 662.
 Knoevenagel 485.

 Knop 161, 184.
 Koch 508.
 Kochs 582.
 Koetschau 424.
 Koettnitz 149.
 Köhler, H. 455, 456, 460,
 461, 462, 464, 465, 469,
 470, 473, 706.
 Kohlrausch 43, 46, 64, 66,
 70, 97, 165.
 König 45, 507, 541, 600.
 Konowaloff 124.
 Konsuloff 553.
 Korber 161, 184.
 Kossel 511.
 Köttstorfer 555.
 Kozicki 70, 354.
 Krafft 423, 493, 497, 532,
 533, 629.
 Krämer, G. 120, 121, 126,
 130, 145, 184, 207, 369,
 370, 379, 456, 466, 467,
 469, 474, 475, 476, 477,
 706, 707, 708, 710.
 Krause 581.
 Krebitz 601, 607, 622.
 Kreis, H. 483, 486, 494,
 526, 534, 542, 543, 544,
 598.
 Kreiß 471.
 Kremann 484, 510.
 Kremel 664.
 Krey 292, 421, 423, 424,
 429, 430.
 Krist, F. C. 237, 238.
 Kroeker 72.
 Kronstein 504, 581.
 Krumbhaar 474, 504, 505.
 Kubierschky 423.
 Kühl 478.
 Kühn 550.
 Kühn, E. 701.
 Künkler 127, 248.
 Künne 483.
 Kurbatoff 119.
 Kurrein 241, 242, 259.
 Kürschner 698, 707, 711.
 Kurzman 626.
 Kurtzbach 232.
 Kwjatkowski 193.

 Lach 414.
 Lamansky 33.
 Lampart 577.

- Landolt 83, 84, 85, 539,
714, 715, 716.
Landsberger, F. 416.
Landsberger, W. 617.
Lang, A. 320.
Langbein 63, 236.
Laurent 83, 85.
Leather 220, 226.
Lebach 478.
Lebedeff 506.
Leffmann 559.
Lehmann 594, 597.
Leindörfer 624.
Lenard 44, 50.
Lenz 620.
Lepenau 292.
Leprince 593.
Levene, P. A. 487, 498.
Lewin, L. 158, 159, 195.
Lewkowitsch 546, 569,
575, 586, 601, 619, 651,
672, 684, 687, 690, 704.
Leys 703, 704.
Lidoff 235, 391, 394.
Liebermann 289, 382,
468, 489, 495, 562, 581,
691, 695, 696, 707, 709.
Liebreich, C., 432, 689.
Lifschütz 490, 554, 689,
690, 691, 692, 693, 694,
695.
Limmer 660.
Lindenberg 400.
Lindner 494, 522.
Linser 508.
Lipp, A. 701.
Lippert 573, 653.
Lippich 83, 84.
Lissenko 119, 195.
Litterscheid 577.
Livache 573.
Ljbarski 587.
Lobry de Bruyn 110.
Loebell 101, 370, 383.
Loevenhart 506.
Löfl 345.
Lohmann 111, 164, 385.
Longobardi 115.
Luck 382.
Ludwig 552.
Lüdy 437, 438.
Lührig 507.
Luhn 577.
Lummer 208, 210.
Lunge 455, 457, 459, 460,
461, 462, 464, 465, 469,
470, 620, 717, 719, 720.
Lungwitz 562.
Lux 109, 394.
Mabery 115, 120, 121,
131, 331.
Mackey 646.
Madinaveitia 619.
Magie 50.
Mahler, P. 72, 82.
Majima 503.
Malatesta 463.
Malencovič 379, 403.
Mandel 318, 608, 726.
Mannich 595.
Marane 497.
Marchlewski 720.
Marcusson 59, 60, 61,
103, 104, 109, 112, 119,
120, 123, 126, 127, 128,
129, 130, 154, 157, 184,
271, 276, 282, 285, 310,
316, 318, 344, 345, 346,
367, 370, 379, 380, 383,
384, 385, 386, 387, 388,
393, 394, 395, 397, 399,
401, 404, 406, 407, 409,
412, 413, 416, 429, 444,
449, 451, 462, 484, 489,
490, 491, 492, 497, 500,
511, 544, 546, 547, 553,
560, 595, 598, 605, 633,
637, 638, 653, 664, 667,
668, 671, 673, 675, 695,
696, 697, 705, 707, 708,
709, 710, 725.
Margosches 380, 381, 595.
Markownikoff 119.
Marre 575.
Martens 57, 62, 242, 243,
260, 292.
Martin 627.
Mascarelli 495.
Maschke 678.
Mastbaum 492, 587.
Mathes 528, 578, 579.
Mathews 459.
Matthiessen, L. 44.
Mayer 486.
Mecklenburg, W. 77, 696.
Meigen 563, 587, 593,
596.
Meister 387, 579, 580.
Meißl 486, 555, 558, 672,
673.
Meißner, W. 22, 37.
Mendelëef 716.
Mendel jeff, D. 124, 163,
195, 253.
Merklen 625.
Merkling 548, 562.
Meyer 174, 175, 486, 498,
532, 574.
Meyer, H. 688, 708.
Meyerheim 145, 148, 149,
258, 398, 412, 429, 489,
490, 491, 492, 581, 595,
598.
Michaelis 519.
Milliau 550, 551, 579, 581,
673.
Millon 644.
Minkowski 506.
Mitchell 525, 526, 528,
529, 570, 574, 577, 578,
579, 585.
Mohr 6, 214, 361.
Molinari 216, 496.
Mollerup 249.
Monke 126.
Morawski 83, 271, 273,
344, 345, 379, 381, 475,
657, 658, 678, 696, 705.
Morell 503, 506.
Morelli 533.
Muck 412.
Muesmann 577.
Muggenthaler 570.
Mühle 581.
Mulder 530, 564.
Müller 506, 509, 593, 597.
Munk, J. 506, 509.
Munson 527.
Murschauer 506.
Muspratt 468, 470, 510.
Napoli 262.
Nastjukoff 124, 153.
de Negri 564, 581.
Nernst, W. 328.
Neuberg, C. 46, 47, 48,
85, 128, 129, 318, 342,
608, 725, 726.
Newton 240.
Nickels 468.
Nicolas, H. 268.

- Niederstadt 688.
 Niegemann 580.
 Nitsch 349.
 Nobel 33.
 Nördlinger 341, 486, 552, 684.
 Norman 537.
 Normann, W. 510, 519, 543, 592, 593, 594, 596, 597, 598, 616, 729.
 Nußberger 584.

 Obermüller 511.
 Oehler 423.
 Offermann 30, 116.
 Olig 553.
 Olsen 502.
 Opitz 491, 554.
 Orlow 502.
 Öttinger 579.
 Otto, C. F. 320.
 Östermann 500.
 Ostwald, Wa. 161, 330.
 Ostwald, Wi. 11, 330.
 Oudemanns 577.

 Paal 594, 600.
 Pagnielo 565.
 Paolini 469.
 Parry 446.
 Partheil 493, 523.
 Pasternack 585.
 Paulmann 520.
 Pawlewsky 150.
 Pechmann 660.
 Pénard 435.
 Pensky 57, 58, 62, 197.
 Pergami 556, 557.
 Peters, J. 72.
 Petroff 23, 240, 241, 257, 600.
 Pfeleiderer, G. 91, 95, 98.
 Pflüger 506.
 Philippe 578.
 Philippide, St. 224.
 Pick 627.
 Pietet 457.
 Piest 452.
 v. Pilat, St. 70, 354.
 Pilcher 464.
 Plateau 631.
 Plucker 577.
 Poda 578.
 Poisseuille 10.

 Polenske 559, 560, 585.
 Pommeranz 650.
 Poncio 563, 568.
 Popesco 500.
 Popoff 553.
 Porges 347, 348.
 Potemšil 468.
 Potonié 126.
 Potts 631.
 Power 577.
 Prall 597.
 Prettner 384, 388.
 Procter 677.
 Pröbldorf 211, 213.
 Pulfrich 90.
 Pumphrey, J. 228.
 Pungs 594.
 Putz, F. H. 331, 332.
 Putz, H. 331, 332.
 Pyhälä 393, 394.

 Quincke 46, 50, 631.
 Quitka 193.

 Räber 16.
 Raikow 550.
 Rakusin 121, 125, 128, 130, 193, 200, 289.
 Ramdohr 706.
 Ramsay 50.
 Raoult 431.
 Raschig 237.
 Raspe 531.
 Rath 528.
 Rathje 574.
 Ratner 502.
 Rebs 664.
 Redwood 35, 359.
 Reeve 370, 373.
 Reichert 555, 558, 672, 673.
 Reimann 499.
 Reimer 484, 510.
 Renard 542.
 Reyhler 631.
 Reynolds 240, 241.
 Richards 695.
 Richardson 120, 121, 371, 372, 374, 396, 397, 399, 726.
 Richert 625.
 Richter, M. M. 169, 170, 171, 172, 174, 179.
 Riebeck 421.

 Riehn 520.
 Rieppel 232.
 Rimbach 712.
 Robertson 483.
 Röhm 509.
 Röhmman 508.
 Rolle 421.
 van Romburgh 493.
 Roptala 126.
 Rosauer 604.
 Rosenfeld 506.
 Rosenthal 104, 423, 425, 580.
 Rosenthaler 399.
 Roß 220, 226.
 Roth 539, 542, 543, 544, 598, 714, 715, 716.
 Rothe 111, 113, 205, 427, 449.
 Rubner 520.
 Rudeloff, M. 248, 323.
 Ruggeri 542, 543, 574.
 Ruhemann 109.
 Runge 439.
 Ryan 703.

 Sabatier 124, 125, 530, 592.
 Salkowski 489, 500, 692, 695, 696.
 Saliway 501, 577.
 de Sanctis 690.
 Sanna 495.
 Sarnow 369, 370, 474, 476, 477.
 Sasserath 574.
 Saybolt 36, 190.
 Saytzeff 331.
 Sburlati 581.
 Schaal, E. 668.
 Schacht 494, 506.
 Schädler 578, 586.
 Schäfer 457.
 Schaffer 725.
 v. Schapringner 503, 504, 630, 631.
 Scheel, K. 19, 22, 30, 41, 725.
 Scheffer 334.
 Scheibler 437.
 Scheithauer 420, 422, 426, 428, 460, 705, 706.
 Scheller, A. 64, 152, 164.
 Schestakoff 617.

Schicht 483, 484.
 Schiewe 640.
 Schiff 50.
 Schimmel 444, 445, 446, 727.
 Schilling 520, 553.
 Schläpfer 232, 233.
 Schlesinger, G. 241, 242, 243, 259, 324.
 Schlickum 706.
 Schlüter, H. 140, 297, 305, 306, 409, 412, 416.
 Schmatolla 630.
 Schmidt 407, 408, 664.
 Schmidt, A. 499.
 v. Schmidt 592.
 Schmidt, E. 640.
 Schmitz 268.
 Schneider 705.
 Scholta 160.
 Scholze 637.
 Schönfeld 494.
 v. Schönthan 600.
 Schotten 437, 438.
 Schoulz 484.
 Schrauth 625.
 Schreiber 268, 449.
 Schreiner 628.
 Schrettenseger 522.
 Schröter, G. 162, 437.
 Schultz 468.
 Schulz, F. 42, 115, 204.
 Schulze 489.
 Schulze, E. 691.
 Schulze, F. 619.
 Schwalbe 469.
 Schwarz, F. 62, 109, 152, 188, 272, 276, 305, 357, 376, 382, 391, 393, 394, 421.
 Schwedhelm 127.
 Schweißinger 562.
 Schweitzer 562.
 Seeligmann 504, 668.
 Seidner 412.
 Semmler 448.
 Senderens 124, 125, 530.
 Senkowsky 500.
 Serger 551.
 Severin 153.
 Seyewitz 468.
 Seyler 127.
 Sherman 42, 82, 564, 674, 675.

Shields 50.
 Shukoff 55, 352, 353, 354, 538, 539, 593, 617, 694.
 Sieg 50.
 Siegfeld 549.
 Siegmund 594.
 Siemens 93, 230.
 Silbermann 469.
 Singer 7, 28, 33, 137, 238, 239, 248, 254, 257, 346, 347, 348, 350, 351, 352, 355, 357, 359.
 Singh Puran 665.
 Siveke 593.
 Skita 594.
 v. Skopnik 493, 696, 697.
 Smelkus 417, 705, 707, 708, 709, 710.
 Smith 459.
 Soltsien 548, 549.
 Sommer 7, 356, 415.
 Sommerfeld 241.
 Soncini 496.
 Soyka, W. 498.
 Spanier 157.
 Spiegel 220.
 Spilker 121, 126, 130, 459, 466, 467, 469, 474, 475, 706, 707, 708, 710.
 Spitz 285, 286, 287, 317, 318, 344, 391, 397, 512, 541, 560, 573, 603, 604, 640, 657, 673, 674, 692, 711.
 Sprengel 5, 361.
 Sprinckmeyer 545, 578, 580.
 Spring 632.
 Stahl 126.
 Stammer 190.
 Stange 13, 484, 533, 654, 655, 656.
 Steenbuch 586.
 Steffan 600.
 Steimmig 330.
 Steiner 561, 634, 729.
 Steinfels 319, 605, 615, 616, 617, 640.
 Steinitz, K. 323, 329, 337, 338, 340.
 Steinschneider 347.
 Stepanoff, A. J. 195, 196, 211.
 Stephan 451.

Stiepel 506, 546, 632, 636, 640, 728, 729, 730.
 Stöckle 50.
 Stohmann, F. 81, 82, 510.
 Stolzberg 303.
 Storch 289, 290, 475.
 Störmer 474.
 Striebeck 240.
 Stuckert, L. 73.
 Sudfeld 515, 600.
 Suida 594.
 v. Syniewsky 67.
 Taczak, S. 72, 77, 82.
 Tanasuc 121.
 Tate 537.
 Taverne 502.
 Taylor 627, 628, 680, 709.
 Theimer, E. 494.
 Thiele 594.
 Thiem 496.
 Thoms 492, 509, 519, 580, 597.
 Thomson 586, 629.
 Thorpe 409.
 Thurston 240, 260, 320, 330.
 Tolman 527.
 Tortelli 542, 543, 547, 556, 557, 574, 598, 611.
 Tower 240.
 Traube, J. 11, 33, 47.
 v. Traubenberg 128.
 Trouton 68.
 Tschilikin 648, 649.
 Tschirch 286.
 Tschugajeff 125, 128.
 Tsujimoto 488, 492, 498, 515, 575, 579, 586, 587.
 v. Tubeuf 517.
 Twitchell 273, 600, 602, 604, 607, 622, 637, 638.
 Ubbelohde 11, 19, 21, 27, 28, 30, 31, 32, 43, 55, 138, 147, 162, 164, 169, 193, 195, 196, 202, 224, 241, 242, 243, 247, 258, 310, 326, 331, 332, 334, 354, 370, 474, 533, 536, 548, 573, 621, 625, 704.
 Uferbäumer 519.
 Uhlenhuth 552.
 Ulbrich 708, 709.

- Ulzer 416, 527, 559, 568, 575.
 Unna 689, 690.
 Utz 214, 452, 508, 519.
 Wenta 290, 291, 470, 556.
 Wrentrapp 523, 524, 525, 592, 605.
 Welsen 493.
 Weth 445.
 Wirth 135.
 Woltz 119.
 Wlavecchia 548.
 Wntlesco 500.
 Wnhard 565.
 Wolkmann 50.
 Wollhard 647.
 Wotček 468.
 Waele 524.
 Wagnaar 608.
 Wagner 497, 498, 500, 577.
 Waiden 125, 127, 707.
 Walker 500.
 Wallach 728.
 Wallenstein 527, 578, 677, 678.
 Waller 562, 563, 565, 567, 568, 696.
 Walton 680.
 Warburg, E. 175, 177, 180, 241.
 Wartenberg 499, 600.
 Wassermann 509.
 Weber 66, 636.
 Wegelin 338.
 Weger, M. 207, 214, 332, 573.
 Weidanz 552.
 Weidinger 662.
 Weisner 702.
 Weiser 567.
 Weiß 586, 619, 729.
 Weißberg, J. 444.
 Weismann 626.
 Welwart 552.
 Wendt, P. 359.
 Wendriner, M. 175.
 Wernecke 222, 421, 422, 427.
 West, C. J. 487, 493.
 Westphal 6.
 Wewerinke 545.
 Weyl, Th. 158, 508.
 Whitaker 445.
 Wiebe 140, 143.
 Wieland 439.
 Wielezynski 104.
 Wiglow 629.
 Wijs 534, 562, 563, 566, 567.
 Wilbuschewitsch 594, 598.
 Wilhelmly 45.
 Wilkens 263.
 Will 484, 510.
 Willstätter 594, 619.
 Wilson 192.
 Wimmer 593.
 Windaus 489, 490, 553, 554.
 Winfield 578.
 Winkler 567, 568.
 Winogradoff 563.
 Winterfeld 664, 667, 668, 696.
 Winterstein 349.
 Wischin 33, 119.
 Withrow 445.
 Witt 130.
 Wittels 552.
 Wolfbauer 352, 353, 537, 538.
 Wolff, H. 159, 160, 452, 475, 504, 637, 666.
 Wüllner 174.
 Wurl 520.
 Würth 460.
 Wreden 119.
 Wright 510, 629.
 Young 435.
 Zaloziecki 130, 145, 150, 235, 347, 389, 396, 413, 413, 428.
 Zehnder 43.
 Zeisel 618, 619.
 Zei 88.
 Zellner 160.
 Zerewitinoff 569.
 Zetsche 449, 555.
 Ziecke 668.
 Ziegler 421.
 Zielinsky 120, 395.
 Ziffer 150.
 Zimmer 666.
 Zink 584, 585.
 Zsigmondi 617, 694.
 Zschimmer 308.
 Zumpfe 575.
 Zune 453.
 Zuntz 507.
 Zwingauer, N. 437.

Sachregister

- Abbesches Refraktometer 86.
Abel'scher Petroleumprober 166, 198.
Abfallharz 392.
Abfallaugen 393.
Abfallöle 684.
Abfallsäuren 391, 392.
Abietinsäure 442.
Abkleben 502.
Abrahams Konsistenzmesser 372.
Absetztee 441.
Absolute Zähigkeit 13, 20.
— — — Umrechnung auf spezifische 15, 258.
— — — aus Englergrad 258.
— — — von Holdeviskosität 41.
Abwässerfett 520.
Aceton, Oberflächenspannung 50.
Achesongraphit 328.
Achsenlagerfett 319.
Aderwachs 411, 412.
Adhäsion 241.
Adhäsionsfette 313.
Akroleinprobe 377.
Aktiver Sauerstoff in Seifenpulvern 641.
Aktivität, optische 125, 127.
— der Erdöle 128, 129, 725.
Albertit 399.
Albertol 479.
Alkali, freies, Prüfung 99.
— — in Schmierölen 270.
— — in Transformatorenölen 232.
Alkalien, spezifisches Gewicht 717.
Alkaliseife 107.
— in Bohrölen 344.
— in Schmierölen 282, 295.
Alkohol, Ausdehnung von Äthylalkohol-Wassermischungen 716.
— Volumen und Gewichtsprocente, wässrigen -s 715, 716.
Alkohol Äther-unlöslicher Asphalt 147.
Alkohole, höhere, in Wollfett und flüssigen Wachsen 287.
Alkoholgehalt 343.
Alkoholkerzen 431.
Alkohollöslichkeit von Benzin 185.
— von Gasöl 220.
— von Leuchtpetroleum 208.
— von Putzöl 218.
Alkoholschwimmethode 5.
Alkoholyse von Fetten 511, 512.
Ameisensäure 99.
Ammoniak in Schwelwasser 440.
Ammoniakseife in Bohrölen 344.
— in Mineralölen 283.
Ammoniakwasser 434, 435.
Amylalkoholunlöslicher Asphalt 149.
Anstrichdesinfektionsöle 470.
Anthrachinonprobe 382.
Anthrazen 462.
Anthrazenöl 464.
— Leitfähigkeit 98, 310.
Antibenzinpyrin 169.
Aquadag 328, 337.
Äquivalentleitvermögen 92.
Arachinsäure 487.
— Abscheidung 542.
— in Montanwachs 708.
Arachisöl s. Erdnußöl.
Aräometer 2.
— kleine 3.
Aromatische Kohlenwasserstoffe 118, 123, 153, 154, 155.
— — Prüfung von Benzin auf 183.
Aschengehalt 106.
— von Erdölpech 385.
— von Graphit 324.
— von Leuchtpetroleum 207.
— von Naturasphalt 385.

- Aschengehalt von Treibölen 234.
 Asphalt 367, s. Naturasphalt, Erdöl-
 rückstände etc.
 — Bildung 145.
 — Gehalt der Erdöle 145.
 — — der Treiböle 233.
 — Schwefelbestimmung 112.
 Asphaltene 120, 124, 144, 270, 397,
 398.
 — -gehalt der Mineralöle 245.
 — qualitativer Nachweis 146.
 — quantitative Bestimmung 147.
 — — — mit Alkoholäther 147.
 — — — mit Amylalkohol 149.
 — — — mit Benzin 147.
 — — — mit Essigester 149.
 — suspendierte 147, 294.
 Asphaltcharze s. Asphaltene.
 Asphaltite 386, 399.
 Asphaltklebemassen 403.
 — Harzgehalt 387.
 Asphaltmastix 384, 402, 408.
 Asphaltmaterialien, Normen für 406.
 Asphaltogensäure 397, 399.
 Asphaltpulver 388.
 — anorganische Bestandteile 388.
 — Art des Bitumens 388.
 — Bitumengehalt 388.
 Asphaltsteine 388, 396, 402.
 Asphaltstoffe s. Asphaltene.
 Ätherische Öle 540.
 Ätherschwefelsäuren, Nachweis 726.
 Ätherzahl 557.
 Äthylalkohol, Dielektrizitätskon-
 stante 99.
 — Oberflächenspannung 50.
 — Zähigkeit 17.
 Äthyläther, Dielektrizitätskonstante
 99.
 — Leitfähigkeit 98.
 — Oberflächenspannung 50.
 — Zähigkeit 17.
 Atomgewichte (Tabelle) 722.
 Ausdehnungskoeffizient 7 ff.
 — Berechnung 9.
 — durch spezifische Gewichtsbe-
 stimmung 7.
 — volumetrische Bestimmung 8.
 — von Erdöl 131.
 — von Fetten 536.
 — von Mineralschmieröl 254.
 — von Terpentinöl 448.
 Automobilbenzin 161, 162, 163, 187.
 Automobilöl 257.
 Automobilöl, Anforderungen 300.
 Autoxydation von Fetten 502.
 Azetinverfahren 611.
 Azetylene 123.
 Azetylierung 568.
 Azetylzahl von Bienenwachs 704.
 Bakelit 478.
 Bakterien, Fettgehalt 508.
 Balsamterpentinöl 443.
 Bariöl 574.
 Bärlappöl 574.
 Barometerstand, Berücksichtigung
 bei Destillation 464.
 Basen, freie 99.
 Baudouinsche Reaktion 548.
 Baumöl 516, 574.
 — Lieferungsbedingungen 591.
 — Zähigkeit 17.
 Baumwollsaatöl 491, 514, 536, 540,
 557, 572, 573, 578, 647.
 — Faktis aus 682.
 — geblasenes 672.
 — Gewinnung 516.
 — Prüfung auf 549.
 — Sauerstoffaufnahme 278.
 Baumwollstearin 602.
 Beharrungstemperatur von Ölen 230.
 Behensäure 487.
 — in Montanwachs 708.
 Benetzen der Schmieröle 242.
 Benzin 136, 141, 142, 161.
 — Alkohollöslichkeit 185.
 — Anforderungen 161.
 — Bestimmung in Erdöl 135.
 — in Bohrölen 343.
 — Brandgefahr 169.
 — — beim Strömen 171.
 — — beim Waschen 169.
 — Dampfdruck 165.
 — Definition 161.
 — Destillationsprobe 164.
 — Eigenschaften 447.
 — elektrische Erregbarkeit 169, 181.
 — — Abhängigkeit von Zähigkeit
 172.
 — — Entladezeiten 177, 179.
 — — Leitfähigkeit, Einfluß von Zu-
 sätzen 181.
 — — Verschwinden der Ladung 174.
 — Explosionsgefahr 167.
 — Heizwert 183, 236.
 — Luckbenzin, Unterscheidung von
 Leuchtöl 187.

- Benzin, Leitfähigkeit 98.
 — Lieferungsbedingungen 186.
 — Nachweis in Terpentinöl 449.
 — Normalbenzin 185.
 — physiologische Eigenschaften 159, 160.
 — Prüfung auf aromatische Kohlenwasserstoffe 183.
 — — — Terpentinöl und Kienöl 184.
 — Raffinationsgrad 185.
 — spez. Gewicht 2, 163.
 — Verbrennungswärme 182.
 — Verdampfungsprobe 163.
 — Verdampfungswärme 513.
 — spez. Wärme 64, 182, 513.
 Benzinbrände, Ursachen 169.
 Benzinknochenfett 513.
 Benzinunlöslicher Asphalt 146, 147.
 Benzol 465, s. auch aromatische KW.
 — Destillationsprobe 467.
 — Dielektrizitätskonstante 99.
 — Explosionsgefahr 168.
 — Flammpunkt 167.
 — Indophenylreaktion 469.
 — Leitfähigkeit 98.
 — Nachweis in Terpentinöl 451.
 — Oberflächenspannung 50.
 — Paraffinkohlenwasserstoffe 469.
 — physiologische Eigenschaften 159, 160.
 — Schwefelkohlenstoff 468.
 — Siedegrenzen 466.
 — spez. Gewicht 466.
 — spez. Wärme 64, 513.
 — thiophenfrei 466.
 — Thiophengehalt 469.
 — Ungesättigte Verbindungen 469.
 — Unterscheidung von Terpentinöl 447.
 — Verbrennungswärme 183.
 — Verdampfungsprobe 163.
 — Verdampfungswärme 513.
 — Wärmeleitung 66.
 — Wasserlösungsvermögen 103.
 — Zähigkeit 17.
 — Zusammensetzung 466.
 Bergteer 114, 396.
 Bernstein, Eigenschaften 664.
 — Ersatzmittel, Prüfung von -n 668.
 Berthelot-Mahlersche Bombe 72.
 Beschwerungsmittel in kons. Fett 319.
 Bichromatverfahren 613.
 Biebers Reagens 576.
 Biegeprobe 433.
 Bienenwachs 536.
 — Eigenschaften 688.
 — indisches 700.
 — Technologisches 698.
 — Untersuchung 698.
 — Verhältniszahl 698.
 Biologische Fettgewinnung 522.
 — — Nachweis von Fett 552.
 Birkenteer 442, 443.
 Bitumen 114, 367, 368.
 — Art des 388.
 — Extraktion 405.
 — -gehalt 388, 705.
 Black oil 684.
 Blasenteer 441.
 Bleicherde, Fettgehalt 534.
 Bleichung von Fetten 515.
 Blown Oil 672.
 Bodensätze in Ölen 540.
 Bogheadkohle 435.
 Bohöl 247, 337, 340.
 — Alkoholgehalt 343.
 — Benzingehtalt 343.
 — Emulgierbarkeit 343.
 — Erstarrungspunkt 342.
 — Flüchtige Stoffe 343.
 — Kennzeichnung der Säuren 344.
 — Leimgehalt 346.
 — Neutralstoffe 344.
 — Rostschutzvermögen 342.
 — Säuregehalt 343.
 — Seifengehalt 344.
 — Technologisches 340.
 — Untersuchung 342.
 — Wasserlöslichkeit 343.
 — Zusammensetzung 343.
 Bohrölersatzstoffe 345.
 Brassidinsäure 487, 495.
 Brauerpech 288, 313.
 Braunkohle 421, 422.
 — Bitumen 421.
 — Koks 425.
 — Schwelgas 424.
 — Schwelversuch 425.
 — Schwelwasser 425.
 — Teerausbeute 422, 425.
 — Teeruntersuchung 426 ff.
 — Verbrennungswärme 183.
 Braunkohlenbenzin 428.
 Braunkohlenteer 420 ff.
 — Chemische Zusammensetzung 423.

- Braunkohlenteer, Destillationsprobe 426.
 — Erstarrungspunkt 426.
 — Koks 425.
 — Nachweis 426.
 — Ozonisierung 424.
 — Paraffin- und Kompositionskerzen 430.
 — Paraffinmasse 429.
 — physikalische Eigenschaften 423.
 — Prüfungsmethoden 425.
 — Schwelgas 424.
 — Schwelversuch 425.
 — Schwelwasser 425.
 — Spez. Gewicht 426.
 — Technische Prüfungsmethoden 425.
 — Technologisches 420.
 — Teerdestillate 426.
 Braunkohlenteeröl 291, 311, 421.
 — Brechungsexponent 428.
 — Destillationsprobe 427, 428.
 — Eignung als Transformatorenöl 229.
 — Flammpunkt 428.
 — Flüssigkeitsgrad 428.
 — Jodzahl 428, 429.
 — Kreosotgehalt 427, 428.
 — Molekulargewicht 69.
 — Nachweis in fettem Öl 110.
 — — in Mineralöl 291.
 — — in Pechen 384.
 — Ozonisierung 424.
 — Phenolgehalt 428.
 — physiologische Eigenschaften 160.
 — Prüfung 426 ff.
 — Schwefelgehalt 427, 428, 429.
 — schwere Kohlenwasserstoffe 427.
 — Spez. Gewicht 2, 422, 428, 429.
 — Spez. Wärme 64.
 — Verbrennungswärme 183.
 — Weichparaffingehalt 427.
 Braunkohlenteerpech 383, 384, 386.
 — Destillationsprobe 377.
 — Diazobenzolreaktion 383.
 — Verseifungszahl 379.
 Brechen der fetten Öle 541.
 — des Leuchtpetroleums 207.
 — der Mineralöle 107.
 Brechungsexponent 86.
 — -koeffizient s. Exponent.
 — Änderung beim Trocknen von Ölen 505.
 Brechungsexponent, Beziehung zu Butterrefraktometerzahlen 89.
 — Temperaturkorrektur 87.
 — von Braunkohlenteerölen 428.
 — von Harzölen 269.
 — von Mineralölen 269.
 — von Terpentinöl 448.
 Brennöl 516.
 Brennprobe von Leuchtpetroleum 208.
 — Flammenhöhe 211.
 — Lampenkonstruktion 211.
 — Lichteinheit 213.
 — Lichtstärke 211.
 — Ölverbrauch 212.
 Brennpunkt 62.
 — Einfluß auf Verdampfbarkeit 266.
 — von Benzin 166.
 — von Leuchtpetroleum 200.
 Brikettpech 465.
 Bromadditionsprodukte von flüssigen Säuren 528.
 Bromierung von Fettsäuren 529, 571.
 Bromlösung, Halphensche 546.
 Bromzahl 448.
 — von Leuchtpetroleum 214.
 Brotöl 160.
 Brunnenkressenöl 578.
 Bucheckernöl 578.
 Buchenholzteer 313, 442, 443.
 Buchenholzteeröl 292.
 Burnus 509.
 Butanonmethode zum Paraffinnachweis 152.
 Butterfett 483, 491, 535, 536, 545, 562, 584.
 — Unterschied von Margarine 548.
 — Verfälschungen 558.
 Butterrefraktometer 88.
 — Umrechnung der Skalenteile in Brechungsexponenten 89.
 Buttersäure 487, 539.
 — Oberflächenspannung 50.
 — in Wollfett 695.
 Campher 727.
 Candelillawachs 688.
 Candelite 595.
 Caprinsäure 487, 539.
 Capronsäure 487.
 Caprylsäure 487, 539, 695.
 Carbene 397.
 Cardamomfett 509.
 Cerotinsäure 487, 539, 685.

- Cerylalkohol 685, 701.
 Cerylpulmitat 685.
 Cetylpalmitat 685, 691.
 Chaulmugrafett 509, 576.
 Chaulmugrasäure 488.
 Chinawachs 701.
 Chin. Holzöl 580.
 Chin. Insektenwachs 685.
 — Konstanten 688.
 Chin. Talg 576, 599, 602.
 Chlor, Nachweis 110, 111, 113.
 Chloroform, Oberflächenspannung 50.
 Cholesterin 128, 489, 554, 598, 691.
 Cineol 727.
 Coccerinsäure 488.
 Colzaöl 363.
 Coprosterin 490.
 Coryphol 595.
 Cottonöl s. Baumwollsaatöl.
 Cruciferenöle, Nachweis 544.
 Cumaronharz 474.
 — Beimengungen, Prüfung auf 478.
 — Eigenschaften 474.
 — Farbe 476.
 — Härte und Konsistenzprobe 477.
 — Herstellung 474.
 — Nageltauchprobe 477.
 — Prüfung 476.
 — Rückstände 478.
 — Verwendung 475.
 Cumol 466.

Dachkitt 660.
 Dachpappen, Normen 410.
 Dammar 664.
 Dampfdruck, Bestimmung 165.
 — — explosibler Mischungen 168.
 Dampfmaschinenöl 257.
 — Anforderungen 298.
 Dampfspannung des Wasserdampfes 281.
 Dampfturbinenöle 273.
 — Anforderungen 298.
 — Seifengehalt 283.
 Dampfzylinderöle, Anforderungen 304.
 — Angriffsvermögen auf Metalle 279.
 — Asphaltgehalt 294.
 — Emulgierungsprobe 283.
 — Verdampfbarkeit 268.
 Daturaöl 532.
 Daturasäure 532.
 Decalin 162.
 Dégras 676, 677.

 Dégrasbildner 678.
 Del-Monte-Schwelprozeß 456.
 Delphintran 535, 562, 586.
 Derizinöl 684.
 Desinfektionsöl 470.
 Desodorisierung von Fetten 515.
 Destillation, Berücksichtigung des Barometerstandes 164.
 — Fadenkorrektion 140.
 — nach Allen und Jacobs 143.
 — von Erdöl 135.
 — — für fabrikatorische Zwecke 135.
 — — für Handelszwecke 138.
 — von Benzin 164.
 — von Braunkohlenteer 426, 427.
 — von Braunkohlenteerölen 428.
 — von Fettsäuren 532.
 — von Leuchtpetroleum 202.
 — von Pechen 377.
 — von Steinkohlenteerölen 467.
 — von Treibölen 234.
 — zolltechnische 142.
 Destillationsabfälle 389.
 — Unterscheidung von Raffinationsabfällen 390.
 Destillationsaufsatz 186.
 Destillatolein 601, 604.
 Destillatstearin 601.
 Diazobenzolreaktion 291, 383.
 Dichte des Wassers 714.
 Dicköl 653.
 Dielektrizitätskonstante 91, 98.
 — von Transformatorenöl 228.
 Dieselmotoröle 232, 233.
 — Anforderungen 300.
 Digitoninreaktion 489, 490, 553, 554.
 Diglyzeride 484, 510, 568.
 — Synthese 493.
 Dikafett 576.
 Dilatomter 8.
 Dioxystearinsäure 488, 527.
 Dipenten 727.
 Dispersion 87.
 Dochtöle 248.
 Dochtverkohlung 206.
 Dörlingtran 685, 686.
 Dokosan 710.
 Dorschlebertran 586.
 Drachenblutharz 183.
 Dracorubinprobe 183.
 Drehung, optische s. Polarisation.
 Dreschmaschinenöl 257.
 Druckapparat nach Holdo 12.
 — nach Napoli 262.

Duktilität von Pechen 374.
 Dulongsche Formel 81.
 Durchströmungsapparat von Dolezal-Holde 173.
 Durchwirbelungstheorie 174, 179.
 Durutol 595.
 Dynamoöl 257.
 — Anforderungen 298.

Edeleanu-Verfahren 155.
 Effektzahl von Gasöl 220.
 Eichung von Ausflußkapillaren 11ff.
 Eieröl 489.
 Einfüllpipette für Kälteprüfung 265.
 Eintrocknen von Fetten 501.
 Eintrocknungsvermögen 572.
 Eisenbahnwagenöle, Flammpunkt 59.
 — Anforderungen 302.
 Eisenseife 294.
 Eismaschinenöl 257.
 — Lieferungsbedingungen 298.
 Eiweißdifferenzierungsverfahren 552.
 Eiweißstoffe in Fetten 540.
 Elacomargarinsäure 488.
 Elaeostearinsäure 503.
 Elaidinsäure 487, 494.
 Elektrische Prüfungen 90.
 — Dielektrizitätskonstante 91.
 — Durchschlagsfestigkeit 230.
 — Erregbarkeit 91, 169.
 — Isoliervermögen 230.
 — Leitfähigkeit 90, 91.
 Elektromotoröl 257.
 Elemi 664.
 Emanationshypothese 125.
 Emulgierbare Öle 341.
 Emulgierbarkeit, Prüfung auf 343.
 Emulgierungsprobe 283.
 Englergrad 21, 24.
 — Bestimmung auf Kapillarviskosimeter 31.
 — Einteilung der Schmieröle nach 257.
 — Umrechnung in absolute und spezifische Zähigkeit 21, 258.
 — — von Holdegrad 41.
 — — von Lamansky-Nobel 35.
 — — von Redwood- und Sayboltgrad 37.
 Engler-Höfersche Theorie 125.
 Englerkolben 138.
 Englersches Viskosimeter 23.
 — — vierfaches 28.

Englersches Viskosimeter, Zehntelgefäß 30.
 Entflammbarkeit s. Flammpunkt.
 Entlademethode, Siemenssche 93.
 Entladezeiten elektrisch erregten Benzins 177, 179.
 Entscheidungstoffe 107, 237, 319.
 Entwässerung von Ölen 103.
 Entzündungsgeschwindigkeit 168, 169.
 Erbsenöl 489, 578.
 Erdbeersamenöl 582.
 Erdgas 114.
 Erdnußöl 491, 525, 536, 557, 573, 574, 647.
 — gehärtetes 596.
 — Gewinnung 516.
 — Prüfung auf 542.
 — — auf in Olivenöl 543.
 Erdöl 114 ff.
 — Abfälle der Verarbeitung 389.
 — Abfallaugen 393.
 — Abfallsäuren 391.
 — Asphaltengehalt 144.
 — Ausbeute an Benzin usw. 135.
 — Ausdehnungskoeffizient 131.
 — chemische Prüfungen 134 ff.
 — Destillationsabfälle 389.
 — Destillationsanalyse 135, 138.
 — Drehungsvermögen 128.
 — Eddeleanu-Verfahren 155.
 — Entflammbarkeit 133.
 — Entstehung 124.
 — — anorganische Hypothese 124.
 — — Emanationshypothese 125.
 — — Engler-Höfersche Theorie 125.
 — Feuergefährlichkeit 134.
 — Formolitreaktion 153.
 — Gase 390.
 — Heizwert 133.
 — Koks 389.
 — Naphthensäuren 393.
 — Nastjukoffsche Probe 153.
 — neutrale Peche 391.
 — optische Eigenschaften 134.
 — Paraffingehalt 150.
 — paraffinhaltiges 364.
 — physikalische Eigenschaften 130f.
 — physiologische Eigenschaften 158.
 — Picenfraktion 389.
 — Raffination 138.
 — Raffinationsabfälle 390.
 — rohes 114.

- Erdöl, rohes, chemische Zusammen-**
 setzung 118.
 — — deutsches 115 ff.
 — — Elementaranalysen 121.
 — — Verarbeitung 114.
 — — Verwendung 114.
 — — Vorkommen 114.
 — — Weltproduktion 116, 118.
 — Säureharze 390.
 — Schwefelgehalt 157.
 — Seifenöle 393.
 — spezifisches Gewicht 130.
 — spezifische Wärme 64, 65, 131.
 — Trennung nach Engler 157.
 — Verdampfungswärme 132.
 — Verunreinigungen 134.
 — Wassergehalt 103, 134.
 — zolltechnische Klassifizierung 142.
Erdölharze 120, 124, 270, 397, 398.
 — Abscheidung 271.
Erdölpech s. Erdölrückstände.
Erdölrückstände 313.
 — Aschengehalt 106, 385.
 — Begriffsbestimmung 367.
 — Braunkohlenteerpechnachweis 383.
 — chemische Prüfungen 376.
 — Destillationsprobe 377.
 — Duktilität 374.
 — Esterzahlen 379.
 — Fließpunkt 370.
 — Härte 372.
 — Harzgehalt 379, 387.
 — Holzteer und -pechnachweis 381.
 — Kienteer und -pechnachweis 381.
 — Leitfähigkeit 310.
 — mechanische Beimengungen 376.
 — — Prüfungen 371.
 — Nachweis fremder Teere und Pech 377.
 — — von Fettpech 377.
 — — in Zeresin 419.
 — Naturasphaltpechnachweis 384, 403.
 — ölige Anteile 386.
 — Paraffingehalt 376.
 — Säurezahl 385.
 — Schmelzpunkt 368.
 — Schwefelgehalt 385.
 — spez. Gewicht 368.
 — Steinkohlenteer und -pechnachweis 381.
 — Streckbarkeit 374.
 — Sulfurierbarkeit 382.
 — Tropfpunkt 370.
Erdölrückstände, Verseifungszahl 379.
 — Verwendung 367.
 — Weichheit 372.
Erdwachs 411, s. a. Zeresin.
 — Brechungszahl 415.
 — chemischer Charakter 413.
 — Entstehung 411.
 — Erdölrückstand, Gehalt an 419.
 — mineralische Zusätze 419.
 — Ölgehalt 418.
 — Paraffinnachweis 415.
 — Untersuchung 414.
 — Verarbeitung auf Zeresin 414.
 — Verwendung 414.
 — Vorkommen 411.
 — Zeresinausbeute 414.
Ergosterin 490.
Erregbarkeit, elektrische 91.
Erstarrungseigenschaften von Ölen 51.
Erstarrungskurven 54.
Erstarrungspunkt 54.
 — Einheitsmethode 353.
 — galizische Methode 353.
 — Hallesche Methode 352.
 — nach Dalican 537.
 — nach Finkener 539.
 — nach Shukoff 55.
 — nach Wolfbauer 537.
 — Vergleich nach verschiedenen Verfahren 354, 538 ff.
 — von Braunkohlenteer 426.
 — von Fetten 537.
 — von Leuchtpetroleum 196.
 — von Paraffin 352.
 — von wasserlöslichen Ölen 342.
Erucasäure 487, 495, 498, 524, 527.
 — Abscheidung 544.
Erythol 337.
Espenteer 443.
Essigesterunlöslicher Asphalt 149.
Essigsäure 487.
 — Bestimmung in Schwelwasser 440.
 — Oberflächenspannung 50.
Esterzahl von Pechen 379.
Eucerin 690.
Eupolin 632.
Explosionsbereich 167.
Explosionsgefahr 167, 197.
Explosionsmotoröle, Anforderungen 300.
Explosionspipette 168.
Extraktionsapparat nach Graefe 148.
Extraktionsbenzin 161, 162, 163.

- Fadenkorrektur 140.
 Fahrradöl 257.
 Fäkal Fett 507.
 Faktis, Herstellung und Eigenschaften 682, 683.
 — Untersuchung von 683.
 Farbprüfung von Cumaronharz 476.
 — von Leuchtpetroleum 189.
 — von Paraffin 350.
 — von Schmierölen 251.
 Farbstoffe in kons. Fetten 319.
 Faulschlamm 126.
 Feldbahnöl, Lieferungsbedingungen 296.
 Fermentative Fettspaltung 600.
 Fette 481 ff.
 — Alkoholyse 511.
 — analytisch-technische Prüfungen 534.
 — Angriffsvermögen auf Zement 281.
 — Art des 287.
 — Ätherische Öle-Nachweis 540.
 — Ätherzahl 557.
 — Ausdehnungskoeffizient 536.
 — Ausnutzung im Tierkörper 506.
 — Autoxydation 502.
 — Azetylzahl 568.
 — biologischer Nachweis 552.
 — biologische Synthese 494.
 — Bleichung 515.
 — Bodensätze 540.
 — chemische Prüfungen 540.
 — Desodorisierung 515.
 — Eintrocknen 501.
 — Eintrocknungsvermögen 572.
 — Ersatzstoffe 517.
 — Erstarrungspunkt 537.
 — feste Beschaffenheit, Ursachen der 509.
 — Fettgehalt 534.
 — Fettsäuren, Art der 485.
 — — Tabellen der 487.
 — gehärtete 592.
 — Gesamtfett 540.
 — Gesamtunverseifbares 490.
 — Gewinnung 512, 516.
 — Giftigkeit 509.
 — Glycerin, Bindung des 482.
 — halbtrocknende 562, 578.
 — Hehnerzahl 561.
 — Hexabromidzahl 570.
 — Hydrolyse 512.
 — Jodzahl 562.
 — Konstitutionsforschung 494.
 Fette, Lezithingehalt 486.
 — Lieferungsbedingungen 588.
 — Löslichkeit 535.
 — Lösungsmittel 513, 535.
 — Mineralölnachweis 109, 492.
 — Molekulargewicht 556.
 — Nachweis in Mineralöl 109, 285.
 — Nebenbestandteile 486.
 — nichttrocknende 562, 574, 576.
 — optisch-aktive 494.
 — Oxydation 501.
 — Peroxydgehalt 500.
 — pflanzliche 574, 576, 578, 580.
 — physikalische Prüfungen 535.
 — Physiologie 505.
 — Polenskezahl 559, 560.
 — Polymerisation 501.
 — Prüfung auf Baumwollsaatöl 549.
 — — auf Cruciferenöl 544.
 — — auf Erdnußöl 542.
 — — auf Holzöl 547.
 — — auf Kokosfett 552.
 — — auf Rizinusöl 552.
 — — auf rohe 551.
 — — auf Rüßöl 544.
 — — auf Sesamöl 548.
 — — auf Talg und gehärtete Fette 545.
 — — auf Tran 545.
 — Prüfungsgang 573.
 — quantitatve Konstanten 555.
 — Raffination 514.
 — Ranzidität 499.
 — Realisation auf pflanzliche 551.
 — Reichert-Meißl-Zahl 558.
 — Resorbierbarkeit 506.
 — riechende Stoffe 514.
 — Sauerstoffaufnahme 572.
 — Säurebestimmung 102.
 — Säuregehalt 514.
 — Säurezahl 555.
 — Schmelzpunkt 484.
 — für Schmierzwecke 246.
 — Spaltung der s. Fettspaltung.
 — spezifisches Gewicht 536.
 — spezifische Wärme 539.
 — Steringehalt 491.
 — Synthese 493, 522.
 — tierische 584, 586.
 — Titertest 537.
 — Trennung fester und flüssiger Säuren 523.
 — Trockenprozeß 501.
 — trocknende 562.

- Fette**, Übersichten über Eigenschaften 574 ff.
 — Umwandlungsprodukte der 592.
 — Unterscheidung von pflanzlichen und tierischen 553.
 — Unverseifbare Stoffe 489, 541.
 — Veränderungen im menschlichen Körper 507.
 — — spontane 499.
 — Verarbeitung 512.
 — Verdaulichkeit 507.
 — Verseifung, Theorie der 510.
 — Verseifungszahl 555.
 — Verunreinigungen 540.
 — Verwendung 515.
 — Zerlegung in einzelne Bestandteile 523.
 — Zusammensetzung 481.
Fettgasteer 460.
Fettgehalt in Samen usw. 534.
Fetthefe 494, 508, 522.
Fettöl 472.
 — Zähigkeit 17.
Fettpech 377.
 — Destillationsprobe 377.
 — Kupfergehalt 380.
 — Unterscheidung von Stearin- und Wollpech 380.
 — Verseifungszahl 379.
Fettsäuren 485, 487, s. a. Säuren.
 — Abscheidung 570.
 — — präparative 525.
 — Änderung beim Erhitzen 505.
 — Bestimmung 100.
 — aus Braunkohlenteeröl 424.
 — Bromadditionsprodukte 528, 529.
 — Bromierung 571.
 — Einfluß auf Koagulation von Graphit 330.
 — Entfernung aus Fetten 514.
 — Erstarrungspunkt 601.
 — feste, Trennung 531.
 — flüchtige 558.
 — flüssige, Untersuchung der 526.
 — Giftigkeit 509.
 — Jodzahl 527.
 — Konstitutionserforschung 494.
 — Molekulargewicht 317, 556.
 — Oxydation 528.
 — petrolätherunlösliche 569.
 — Siedpunkte 533.
 — spezifische Wärme 539.
 — Stearinsäure, Bestimmung in 525.
Fettsäuren, Trennung 527.
 — — fester von flüssigen 523.
 — Unterscheidung von Naphthensäuren 102, 345.
 — Wasserstoffzahl 530.
 — wasserunlösliche 561.
Fettsaure Alkalisalze, Äquivalentleitfähigkeit von 626—627.
Fettsäureester, Ausnützung der 506.
Fettschwefelsäuren 341, 344.
Fettspaltung durch Wasser, konz. Schwefelsäure 599.
 — gespannter Dampf, Twitchells Reagens, Pfeilringspalter, Kontaktpalter, fermentative 600.
 — nach Krebitz 601.
Feueregefährlichkeit 133, 165, 179, 197, 572.
Fichtenharz s. Harz.
Fichtensamenöl 517.
Firnis 572, 652, 653.
 — freie Säure im 657.
 — Hexabromidzahl 571.
 — Jodzahl von 656.
 — Messung der Zähigkeit von 655.
 — ozonisierter Lithographen-, gebrannter 653.
 — Prüfung auf Mineralöl 109.
 — Siccativgehalt von 657.
 — Trockenprobe von 654.
 — Untersuchung von 653.
 — Unverseifbares in 657.
 — Verseifungszahl von 657.
Fischleberöl 492.
Flachswachs, Konstanten 688.
Flammpunkt 56.
 — Abhängigkeit vom Luftdruck 200.
 — Einfluß auf Verdampfbarkeit 266.
 — Einteilung der Öle nach 257.
 — nach Abel 198.
 — nach Pensky-Martens 57.
 — offener Tiegel nach Marcusson 59.
 — scheinbarer 200.
 — Unterschiede im Pensky- und offenen Tiegel 62.
 — Vergleichung von Abel- und Pensky-Martensapparat 200.
 — von Alkohol 166.
 — von Benzin 165.
 — von Benzol 167.
 — von Braunkohlenteerölen 428.
 — von Eisenbahnwagenölen 59.
 — von Erdöl 133.
 — von Leuchtpetroleum 197.

- Flammpunkt von Maschinen- und Zylinderölen 61.
 — von Ölgemischen 58.
 — von Paraffin 351.
 — von Terpentinöl 167.
 — von Treibölen 234.
 Flammpunktsthermometer 59.
 Fließbeginn 56, 314.
 Fließpunkt 370.
 Flockengraphit 335.
 Flüchtige Stoffe in Kerzen 431.
 Flugzeugmotoröle 246.
 Fluoreszenz 107.
 — von Schmierölen 251.
 Flüssigkeitsgrad s. Zähigkeit.
 Formenöl 247.
 Formolit 153.
 — Abscheidung bei Ölen 154.
 — — bei Paraffin 356.
 Formolitreaktion 153.
 Formolitzahl 153.
 Fraktionssschmelzpunkt 544.
 Fullererde 515.
 Fußbodenöle 236.
- Galipoliöl 574.
 Gänsefett 491.
 Gas 390.
 Gaskraftmaschinenöl, Anforderungen 298.
 Gasmotoröl, Anforderungen 300.
 Gasöl, Alkohollöslichkeit 220.
 — aus Braunkohlenteer 427.
 — Destillationsprobe 427.
 — Effektzahl 220.
 — Eigenschaften und Bewertung 219.
 — aus Erdöl 219.
 — Heizwert 82.
 — Kreosotgehalt 427.
 — Lieferungsbedingungen 227.
 — Molekulargewicht 69.
 — Prüfungen 220.
 — relativer Wert 226.
 — Schwefelgehalt 220, 427.
 — spezifische Wärme 64.
 — Technologisches 219.
 — schwere Kohlenwasserstoffe 427.
 — Vergasungswert 220, 427.
 — — Bestimmung nach Roß und Leather 226.
 — Vergasungswert, Bestimmung nach Ubbelohde u. Philippide 224.
- Gasöl, Vergasungswert, Bestimmung in Versuchsgasanstalt 221.
 — — — nach Wernecke 222.
 — Weichparaffingehalt 427.
 Gasolin 161, 162, 163.
 Gasteer 455, 457.
 Gasteerpech 383.
 Gatsch 347, 348.
 Geblasene Öle 287, 672.
 — Analyse 672.
 — Mischungen mit Mineralöl 673.
 Gebrauchte Schmieröle 297.
 Gehärtete Fette 592.
 — chemischer Verlauf der Hydrierung 595.
 — Cholesterinprobe 598.
 — Eigenschaften 594.
 — Farbenreaktionen 598.
 — Jodzahl 597.
 — Kennzahlen 595.
 — Nachweis in Schweinefett 545.
 — — von Erdnußöl 542.
 — — von Nickel 599.
 — Prüfung 597.
 — Schmelzpunkt 597.
 — Technologisches 592.
 — Wertbeurteilung 596.
 Gelböl 428.
 Generatorsteer 421.
 Geruch von Paraffin 350.
 — von Schmieröl 252.
 — von Tran 515.
 Gesamtfett 318, 540, 728.
 Getreideentkeimung 519.
 Gewähröle 247, 310.
 Gheddawachs 700.
 Giftigkeit von Fetten 509.
 Gilsonit 399.
 Glanzpeche 399.
 Glas, Leitfähigkeit 98.
 Glaserkitte 660.
 Gleitflächen, Korrosion der 324, 335.
 Gleitkontaktschmierung 309.
 Gleitöl 247, 337, 340, s. a. Bohröl.
 Glyceride 481.
 — Diglyceride 484.
 — doppelter Schmelzpunkt 485.
 — gemischte 483, 494, 533.
 — Gewinnung reiner 533.
 — Molekulargewicht 558.
 — Synthese 493.
 — Verseifungszahlen 558.
 Glycerin, als Karbonat vorhandenes Alkali in 610.

- Glyzerin, an organische Säuren gebundenes Alkali in 610.
 — Bestimmung des freien Ätzalkalis in 609.
 — — in Rohfetten 602.
 — — von Asche und Gesamtalkali in 609.
 — Bindung in Fetten 482.
 — destilliertes 607.
 — Feuchtigkeit in 611.
 — Gesamtückstand von — bei 160° 610.
 — in konsistentem Fett 318.
 — Lieferungsbedingungen für 621.
 — Nachweis kleiner Mengen von 608.
 — — durch Akroleinprobe 608.
 — Oberflächenspannung 50.
 — organischer Rückstand in 611.
 — -pech 608.
 — physikalische Konstanten von reinem 620.
 — Probeentnahme von Roh- 609.
 — Probenitrierung von 621.
 — qualitative Prüfung 608.
 — raffiniertes 607.
 — Säurebestimmung in 610.
 — Technologisches 607.
 — Unterlaugen-, Autoklaven-, Twit-
 chell-, Ferment-, Krebitz- 607.
 — Wärmeleitung 66.
 — -wasser 607.
- Glyzerinbestimmung, Azetinverfahren 611.
 — nach Benedikt und Zsigmondi,
 Shukoff und Schestakoff 617.
 — Bichromatverfahren 613.
 — nach Willstädter und Madinaveitia,
 Zeisel und Fanto 619.
- Graefescher Extraktionsapparat 148.
 Grahamit 399.
 Granugenol 159.
- Graphit 249, 309, 313, 319, 320.
 — Äschengehalt 324, 335.
 — Flocken- 335.
 — -Gehalt 337, 339.
 — hygroskopische Feuchtigkeit 335.
 — Koagulation kolloidaler 330.
 — Kohlenstoffgehalt 337.
 — kolloidale 328, 335.
 — Leitfähigkeit elektrische 98.
 — mikroskopische Prüfung 329, 335.
 — Niederfallen in Ölen 326.
- Graphit, Ölersparnis durch 321, 326,
 331, 334.
 — Ölmischung 325.
 — -Oleosome s. koll. Graphite.
 — praktische Erfahrungen 332.
 — Puder- 335.
 — Reibungserhöhung 326, 332.
 — reibungstheoretische Untersuchungen 330.
 — -Schmiermittel 320.
 — Schwebefähigkeit 338.
 — Stabilitätsprüfungen 338.
 — suspendierte 337.
 — Technologisches 320.
 — trockener 334.
 — Unterscheidung von kolloidalen
 und nichtkolloidalen 337.
 — Untersuchung 334.
 — Verwendung bei Heißläufern 320,
 321.
 — Wärmeleitung 66.
 — Zusatzmenge zu Öl 322, 323.
- Graphitstifte 328.
 Grenzflächen, feste 45.
 — Flüssigkeit/Gas 44.
 Grenzlauge 626.
 Gudron 367, 396.
 — Asphalt- 408.
 Gummiöl 580.
 Gußasphalt 401, 409.
 Guttapercha, Dielektrizitätskon-
 stante 99.
 Gynocardiaöl 577.
- Haare, Fettgehalt 508.
 Hagebuttensamenöl 582.
 Hager-Salkowskische Reaktion 603,
 692, 695, 696.
 Haifischleberöl 492.
 Halbschattenapparat 83.
 Halbtrocknende Fette 562, 578.
 Halphensche Bromlösung 546.
 — Reaktion 549, 603.
 Hammeltalg 483, 491, 539, 584, 602.
 Hämoglobin-Guajakreaktion 500.
 Handelsbenzin 162.
 Handelsbenzole 465.
 Handelsoleine 604.
 Hanföl 551, 580.
 Härte von Cumaronharz 477.
 — von Pechen 372.
 Hartgummi, Leitfähigkeit 98.
 Hartparaffin s. Paraffin.
 Hartpech 465.

- Harz 311, 341, s. a. Erdölharze, Kolophonium.
 — als Verfälschung von Rohfett 602.
 — Eigenschaften von natürlichen -en 665.
 — in Bienenwachs 698, 704.
 — in Erdölpech 379, 387.
 — in Mineralölen 270.
 — in Wollfett-Olein 696.
 — in Wollschmälzölen 645.
 — Nachweis in Firnis 658.
 — natürliche -e 666.
 — qualitative Prüfung 273.
 — quantitative Prüfung 273.
 — Säurezahl von -en 666.
 — Verhältniszahl 699.
 Harzessenz 447, 452.
 Harzleim 669.
 — Analyse 670.
 Harzsäuren 344, 345, 399.
 — künstliche 480.
 Harzsaure Salze 666.
 Harzseifen 341.
 Harzöl 288, 311, 341, 645.
 — Brechungsquotient 269, 289.
 — Eignung als Transformatorenöl 229.
 — Farbenreaktion 288.
 — in Firnis 653.
 — Herstellung 288.
 — Jodzahl 289.
 — Löslichkeit 289.
 — Nachweis in Mineralöl und umgekehrt 290.
 — optische Drehung 270.
 — optisches Drehungsvermögen 289.
 — schweres, spez. Gewicht 2.
 — spez. Gewicht 289.
 — Verdampfbarkeit 288, 289.
 — Verwendung 288.
 — Zusammensetzung 288.
 Harzspiritus 288.
 Hautreizende Stoffe, Prüfung auf 218.
 Hederichöl 544.
 Hefepilzfett 522.
 Hefnerlampe 213.
 Hefnerzahl 561.
 Heißdampfzylinderöle s. Dampfzylinderöle.
 Heißwalzenfett 312.
 Heizflüssigkeiten, Siedepunkte und Preise 723.
 Heizöl 235.
 Heizöl, Elementaranalysen 236.
 — Lieferungsbedingungen 236.
 Heizwert 70, 82, 236.
 — Berechnung 75, 81.
 — — Beispiel 79.
 — Korrekturen 77.
 — oberer 71.
 — Prüfung 235.
 — theoretischer 81.
 — unterer 71.
 — von Benzin usw. 183.
 — von Erdöl 133.
 — von Gasöl 220.
 — von leichtflüssigen Brennstoffen 236.
 — von Leuchtpetroleum 214.
 — von Treibölen 233, 234.
 Hellige-Kolorimeter 193.
 — -Zahl 194.
 Heptadecylsäure 487, 532.
 Heptan, Zähigkeit 17.
 Hexabromidzahl 570.
 Hexan, Leitfähigkeit 98.
 — Oberflächenspannung 50.
 — Zähigkeit 17.
 Himbeerkernöl 582.
 Hochofenteer 459.
 Hochofenteerpech 383.
 Hochvakuumparaffin 349, 416.
 Hofmannsche Reaktion 468.
 Holde-Viskosimeter 38, 258.
 — Vergleich mit Englergrad und abs. Zähigkeit 41.
 Holdesche Bürette 101.
 — Meßkolben 382.
 — Raffinationsapparat 138.
 Holzöl 572, 580.
 — Prüfung auf 547.
 — Trockenprozeß 503.
 Holzteer 441.
 — Eigenschaften 442.
 — Nachweis 381.
 — Technologisches 441.
 — Unterscheidung durch Löslichkeit 443.
 — Zusammensetzung 441.
 Holzteerpech 381, 386.
 Holzterpentinöl 445 ff., 453.
 Holzzement 473.
 Huffett 679.
 Hummelwachs 700.
 Humin-säuren 708.
 Hydraulische Pressenöle 257.
 Hydrierte Fette s. gehärtete.

- Hydrierung 592.
 — chemischer Verlauf der 595.
 Hydrochinolinbasen 120.
 Hydrolyse von Fetten 512.
 Hydroxamsäuren 533.
 Hygroskopische Feuchtigkeit, Be-
 stimmung in Graphit 335.
 Hypogäasäure 527.
- Ichthyol 436.
 — Begriffserklärung 436.
 — Eigenschaften 438.
 — — des Rohöls 437.
 — Prüfung 438.
 — Zusammensetzung 437.
- Illipetalg 599.
 Imprägnieröl 464, 471.
 Indanthrenblauprobe 184.
 Indopheninreaktion 469.
 Isobutylessigsäure 487.
 Isocholesterin 489, 691.
 Isolierfilze, Normen 410.
 Isolierpappen, Normen 410.
 Isolinolensäure 488, 527, 529.
 Isolinusinsäure 527.
 Isoölsäure 487, 496, 524, 527.
 Isoparaffine 119, 124, 413.
 Isopolymorphismus 495.
- Japanisches Holzöl 580.
 Japansäure 488.
 Japanwachs 536, 576.
 — in Bienenwachs 698, 699.
 Jodoformprobe 343.
 Jodzahl 562 ff.
 — analytische Bedeutung 562.
 — Bestimmung nach v. Hübl 566.
 — — nach Waller 565.
 — — nach Wijs 566.
 — — nach Winkler 567.
 — Definition 562.
 — eingedickter Öle 564.
 — innere 527, 546.
 — Schwankungen 563.
 — Struktureinfluß 563.
 — Theorie 562.
 — von Braunkohlenteerölen 428,
 429.
 — von Fettsäuren 527.
 — von Leuchtpetroleum 214, 216.
 — wirkliche 527.
- Johannisbeersamenöl 582.
 Joulesches Gesetz 64.
 Jungfernöl 516.
- Kakaobutter 536, 576.
 — gehärtete 596.
 Kalimineralfett 311.
 Kalk, freier in kons. Fett 319.
 Kalorimeterbombe 72.
 — Abkühlungskonstante 77.
 — Wasserwert 75.
 Kältelösungen 52.
 Kälteprüfung 51.
 — von Schmierölen 263.
 Kältetrichter 151.
 Kalysolfett 313, 316.
 Kammradschmiere 313.
 Kampferöl, Analytisches 727.
 — Technologisches 727.
 Kanalisationsabwässerfett 520.
 Kanyabutter 576.
 Kapillare nach Ubbelohde 11.
 Kapillaritätskonstante 48, 196.
 Kapillare Steighöhe 49.
 Kapillarrohrmethode (Schm.) 54.
 Kapillarviskosimeter Ubbelohde-
 Holde 10.
 — Bestimmung der Englergrade 31.
- Kapoköl 550, 578.
 Karagheenschleim 345.
 Karbolineum 470.
 Karbolöl 464.
 Karbolsäure 464.
 Karbonstifte 328.
 Karbüre 120.
 — in Leuchtpetroleum 207.
 Karnaubasäure 487, 690.
 Karnaubawachs, Ätherzahl 433.
 — als Verfälschung 602.
 — Eigenschaften von 688.
 — in Bienenwachs 698, 702.
 — in Stearin 604.
 — Prüfung von Kerzen auf 432.
 — Säurezahl 433.
 — Verhältniszahl 699.
 — Verseifungszahl 433.
- Karnaubylalkohol 691.
 Kaurikopal, Eigenschaften 664.
 — in Linoleum 680.
 Katalysatoren 593.
 Katalytische Hydrierung 592.
 Kautschuk, Dielektrizitätskonstante
 99.
 — in Schmieröl 292.
 — quantitative Bestimmung 293.
- Kernseifen 623.
 Kerosin 189.
 Kerzen s. Paraffinkerzen.

- Kerzenfette 538.
 Kerzenmassen 603.
 Kettenschmiere 313.
 Kienöl 341, 442, 445, 446, 447.
 — Lieferungsbedingungen 453, 455.
 — Nachweis in Benzin 184.
 — — in Terpentinöl 451.
 — spez. Gewicht 2.
 Kienteer 381, 441.
 Kienteerpech 381.
 Kindebal 412.
 Kirschkernelöl 519.
 Kißlings Konsistenzmesser 314.
 Kiton 237.
 Kitte 660.
 — Analyse von 661.
 — aus Glycerinpech 608.
 — aus Glykol 661.
 Klärbeckenschlammfett 520.
 Klauenfett 536, 564, 584.
 — Lieferungsbedingungen 591.
 — spez. Gewicht 2.
 Kleinbahnöle, Lieferungsbedingungen 296.
 Klupanodonsäure 488, 498, 527, 529, 546.
 Knochenfett 521, 539, 540, 546, 557, 564, 584, 599, 602, 645.
 — Lieferungsbedingungen 591.
 — spez. Gewicht 2.
 Kohle, freie, in Treibölen 234.
 — Leitfähigkeit 98.
 Kohlenstoff, freier, in Teer 461.
 Kohlenwasserstoffe s. aromatische, Naphthene, Olefine, Paraffine, Terpene usw.
 — in Ölein 604.
 — schwere 427.
 Kohlezahl des Teers 462.
 Kokosfett 483, 512, 535, 536, 545, 551, 555, 562, 576, 602.
 — Nachweis in Butter 558.
 — Prüfung auf 552.
 Kokosnußöl s. Kokosfett.
 Kokrückstand in Treibölen 234.
 Koks 141, 389.
 — aus Braunkohlen 425.
 — Leitfähigkeit 389.
 Koksofenteer 455, 457, 459.
 Kokzahl 275.
 Kollag 329, 335, 337.
 Kollodor 632.
 Kolophonium 272, 288, 664, s. Harz.
 — in Zeresin 418.
 Kolophonium, qualitativer Nachweis 272.
 Kolorimetrische Prüfung 189.
 — nach Hellige 193.
 — nach Saybolt 190.
 — nach Stammer 190.
 — nach Wilson 192.
 Kolzaöl s. Rüböl.
 Kompositionskerzen 430.
 Kompoundfett 312.
 Kompoundmaschinenöl 300.
 Kompressoröl 257.
 — freier Sauerstoff in 279.
 Kondenswasser 308.
 Konstente Fette 311.
 — äußere Erscheinungen 314.
 — Beschaffenheit, physikalische 311, 312.
 — Beschwerungsmittel 319.
 — Fließbeginn 314.
 — freie Säure 316.
 — Gesamtfett 318.
 — Glycerin 318.
 — Graphit in 323.
 — Herstellung 311.
 — Kalk, freier 319.
 — Konsistenzprüfung 314.
 — Lieferungsbedingungen 319, 320.
 — Nebenbestandteile 319.
 — Neutralfett 318.
 — Tropfpunkt 312, 314.
 — Untersuchungsgang 313.
 — unverseifbares Fett 318.
 — Verwendung der verschiedenen 312.
 — Vorprüfung auf Zusammensetzung 315.
 — Zusammensetzung 311.
 Konsistentes Schmieröl 364.
 Konsistenz von Ölen 251.
 — von Cumaronharz 477.
 — von Pechen 372.
 — von Schmierfetten 314.
 Konsistenzmesser nach Abraham 372.
 — nach Kißling 314.
 Konstitutionserforschung der Fette 494.
 Kontaktpalter 600.
 Kontraktion 354.
 Korrosion von Gleitflächen 324, 335.
 Kosmosbrenner 211, 213.
 Kottonöl s. Baumwollsaatöl.
 Krahnschmiere 313.
 Kriebitzverfahren 601, 622.

- Kreosot, Bestimmung in Putzöl 218.
 — Braunkohlenteeröle, Gehalt an 428.
 — Treiböle — an 234.
 Kreosotgehalt von Braunkohlenteeröl 427.
 Kreosotöl 464, 471.
 Kugelfallapparat 13.
 Kugellager 249.
 Kuhbutter s. Butterfett.
 Kühlöl 247.
 Kunstasphalt 367, 368.
 Kunstharze 668.
 Kürbiskernöl 578.
 Kurkasöl 574.

 Lackbenzin 161, 165, 185.
 — Alkohollöslichkeit 188.
 — Siedeprobe 187.
 — Unterscheidung von Leuchtöl 187.
 Lacke 662.
 — mechanische Prüfung 662.
 — Prüfung auf Alkalibeständigkeit 663.
 — — auf Zusammensetzung 663.
 Lackprüfer von Clemen 662.
 Legeröl, Anforderungen 298.
 Lamansky-Nobelsches Viskosimeter 33.
 Landtierfette 584.
 Lanocerinsäure 690.
 Lanolinalkohol 691.
 Lanopalminsäure 488, 690.
 Lardöl 546.
 Laternenöl 287.
 Laubholzteer 441.
 Laugen, Abfall- 393.
 Laurinsäure 487, 533, 539.
 Lavalöl 516.
 Lavendelöl 540.
 Leberöl 492.
 Lebertran 491, 536.
 — gehärteter 596.
 Lederfette, Prüfung 677.
 — Technologisches 675.
 Leichenwachs 125, 127, 508.
 Leichtbenzin 163.
 — spez. Gewicht 2.
 Leichtöl 462.
 Leim in Bohrerölen 346.
 — in Ölen 107.
 Leindotteröl 578.
 Leinöl 483, 491, 536, 551, 557, 572, 573, 580.

 Leinöl, Abkleben 502.
 — Faktis aus 682.
 — gehärtetes 596.
 — Hexabromidzahl 571, 572.
 — Lieferungsbedingungen 588, 590.
 — Oxydation 501.
 — Polymerisation 503.
 Leinölsäuren 530, 531.
 Leinölfirnisse, Technologisches 652.
 — Untersuchung 653.
 Leinölfirnisersatzstoffe, Bedingungen für 658.
 Leinölsäuren 530, 531.
 Leinsamenschleim 345.
 Leitfähigkeit (-vermögen) 90, 91, 309.
 — Äquivalent- 92.
 — Berechnung 95.
 — — Entlademethode 93.
 — — (Spiegelgalvanometer) 96, 97.
 — Bestimmung 92.
 — Definition 91.
 — Einfluß von Zusätzen auf 181.
 — von Anthrazenöl 310.
 — von Erdölrückständen 310.
 — von K. W.-Ölen 172, 181, 309.
 — von Schmieröl 309.
 — spezifische 97.
 — Werte 98.
 Leitfähige Schmiermittel 309.
 Leolin 337.
 Lepwachs 412.
 Leuchtöl 136, 141, 142, 189 ff., 287.
 — Alkohollöslichkeit 208.
 — Aschengehalt 106, 207.
 — Ausbeute an L. in Erdöl 135.
 — Brechen des 207.
 — Brennpunkt 208.
 — Brennpunkt 200.
 — Bromzahl 214.
 — Definition 189.
 — Destillationsprobe 202, 212.
 — Dielektrizitätskonstante 99.
 — Dochtverkohlung 206.
 — Erstarrungspunkt 196.
 — Flammpunkt 197.
 — Heizwert 214, 236.
 — Jodzahl 214, 216.
 — Karbürgehalt 207.
 — kolorimetrische Prüfung 189.
 — Leuchtpetroleum s. Leuchtöl.
 — Leuchtwertbestimmung 208.
 — Lieferungsbedingungen 215.
 — Nachweis in fettem Öl 110.

- Leuchtöl, Nachweis von Solaröl 206.
 — Natronprobe 206.
 — Oberflächenspannung 50, 195.
 — Ozonprobe 216.
 — physiologische Eigenschaften 159.
 — Raffinationsgrad 203.
 — Salpetersäureprobe 216.
 — Säurebestimmung 206.
 — Schwefelgehalt 203.
 — spez. Gew. 2, 195.
 — — — Umrechnungsfaktor 195.
 — — — Wärme 64.
 — Unterscheidung der Herkunft 214.
 — — von Lackbenzin 187.
 — Verbrennungswärme 183.
 — Wärmeleitung 66.
 — Wasserlösungsvermögen 103.
 — Zähflüssigkeit 195.
 Leuchtwertbestimmung s. Brennprobe.
 Lecithin 486, 488.
 Lichtbeständigkeit von Paraffin 355.
 Lichteinheit 213.
 Liebermannsche Reaktion 603, 691, 695, 696, 707, 709.
 Lieferungsbedingungen für Automobilbenzin 187.
 — für Automobilöl 300.
 — für Baumöl 591.
 — für Dampfturbinenöle 298.
 — für Dieselmotoröle 235, 300.
 — für Dynamool 298.
 — für Eisenbahnwagenöle 302.
 — für Eismaschinenöle 298.
 — für Explosionsmotoröl 300.
 — für Firnisse 659.
 — für Gaskraftmaschinenöl 298.
 — für Gasmotoröl 300.
 — für Gasöl 227.
 — für Glycerin 621.
 — für Heißdampfzylinderöl 304.
 — für Heizöle 236.
 — für Kerzen 606.
 — für Kienöl 453.
 — für Klauenöl 591.
 — für Kleinbahnöle 296.
 — für Compoundmaschinenöl 300.
 — für konsistente Fette 319.
 — für Lageröle 298.
 — für Linöl 588, 590.
 — für Leuchtpetroleum 215.
 — für Luftkompressoröle 298.
 — für Marineschmieröl 296, 730.
 — für Maschinenfett 319, 320.
 Lieferungsbedingungen für Maschinenöle 298.
 — für Mineralöle 244.
 — für Motoröl 300.
 — für Naßdampfzylinderöl 304.
 — für Putzöl 217.
 — für Rüböl 588.
 — für Schalter- und Transformatorenöle 231.
 — für Seifen 642.
 — für Seilschmiere 320.
 — für Sikkative 659.
 — für Sommeröl 302.
 — für Spindelöle 298.
 — für Stellwerksöle 298.
 — für Talg 606.
 — für Terpentinöl 453.
 — für Torpedoschmieröl 590.
 — für Winteröl 302.
 — für Zentrifugalluftpumpenöl 300.
 — für Zentrifugalwasserpumpenöl 300.
 — für Zylinderöl 304.
 Lifschützische Reaktion auf Wollfett 692.
 Lignocerinsäure 487, 498.
 — Abscheidung 542.
 — in Montanwachs 708.
 Ligroin 142, 163.
 Limonen 727.
 Linoleum 680.
 — Prüfung 681.
 Linolensäure 488, 497, 501, 527, 529.
 — Bestimmung als Hexabromid 570.
 — Trennung von Ölsäure 530.
 Linolsäure 488, 497, 527, 529.
 — Trennung von Ölsäure 530.
 Linoxyn 501.
 — in Linoleum 680.
 Linolensäure 527.
 Lipoide 481.
 Lithographenfirnis 653.
 Lokomobilöl 257.
 Lokomotivöl, Lieferungsbedingungen 296.
 Lorbeerfett 576.
 Lösungsmittel für Fette 513, 535.
 Lötfett 317.
 Lucigenöl 472.
 Luftkompressorzylinderöl, Anforderungen 298.
 Lupinenöl 519, 578.
 Luzidol 515.
 Lykopodiumöl 574.

- Mahlersche Kalorimeterbombe 72.
 Maisentkeimung 519.
 Maisöl 578.
 Malabartalz 599.
 Malthehe 397.
 Mandelöl 557, **576**.
 — gehärtetes 596.
 Manihotfett 509, 580.
 Manilakopal 664.
 Mankettinußöl 580.
 Marattifett 509, 577.
 Marcussonscher Flammpunktsprüfer 59.
 Margarine, Nachweis in Butter 548.
 Margarinsäure 485, 531.
 Marincöle 672.
 — Untersuchung von 674.
 Mineschmieröl, Lieferungsbedingungen 296.
 — Reichert-Meißl-Zahl 560.
 Marmorwachs 411, 414.
 Maschinenfett, kons. 319, 320.
 Maschinenöl 239, 257.
 — Angriffsvermögen auf Lagermetall 279.
 — Aschengehalt 283.
 — Brechungsexponent 289.
 — Emulgierungsprobe 284.
 — Flammpunktsbestimmung 61.
 — Lieferungsbedingungen 298.
 — spez. Gew. 2.
 — Verdampfbarkeit 289.
 — Verharzungskonstanten 276.
 Mastix 384, 402, 408, 664.
 Matschparaffin 346.
 Maueranstrich 410.
 Mechanische Prüfungen von Pechen 371.
 — Verunreinigungen s. Verunreinigungen.
 Medizinische Seifen 624.
 Meerschweintran 535, 555, 558, **586**.
 Meiderol 472.
 Melissinsäure 487.
 Melissylalkohol 703.
 Menhadentran 536, **586**.
 Menschenfett 491, 508.
 Merkaptan 120.
 Meßkolben für Viskosimeter 26.
 — nach Holde 382.
 Meßmaschinenspindelöl 298.
 Metallseife 294.
 Methylalkohol, Dielektrizitätskonstante 99.
 Methylalkohol, Bestimmung in Schwelwasser 440.
 Milchigwerden von Paraffin 359.
 Milliausche Reaktion 551.
 Mineral-Colzaöl 363.
 Mineralfett 311.
 Mineralgummi 375.
 Mineralöl s. Erdöl, Mineralschmieröl usw.
 Mineralölharze s. Erdölharze.
 Mineralsäuren, freie **99**, 245.
 — Bestimmung in Leuchtpetroleum 206.
 Mineralschmieröl **238**, s. a. fette Öle, Fette usw.
 — Alkaliseife 295.
 — Anforderungen, allgemeine 240.
 — Angriffsvermögen auf Metalle, Zement 279.
 — anorganische Salze 295.
 — Aschengehalt 283.
 — Asphaltgehalt 245, 294.
 — Ausdehnungskoeffizient 254.
 — Benetzung 242.
 — Braunkohlenteerölgehalt 291.
 — Brechen des 107.
 — Brechungsquotient 269, 289.
 — Buchenholzteerölgerhalt 292.
 — chemische Prüfungen 270.
 — Durchsichtigkeit 251.
 — Eignung als Transformatorenöl 228.
 — Einteilung nach Zähigkeit und Flammpunkt 257.
 — Emulgierungsprobe 283.
 — Erscheinungen, äußere 251.
 — Ersparnis an 248.
 — Farbe 251.
 — fettes Öl in 285.
 — Fluoreszenz 251.
 — fremde unverseifbare Öle 288.
 — gebrauchts 297.
 — Gebrauchswert 243.
 — Geruch 252.
 — Harzgehalt 270.
 — Harzölgehalt 288.
 — Herstellung 238.
 — Kälteprüfung 263.
 — Kautschuk, gelöst 292.
 — in konsistentem Fett 318.
 — Konsistenz 251.
 — künstliches 128.
 — Leitfähigkeit **98**, 309.
 — Lieferungsbedingungen 244, **296**.

- Mineralschmieröl, Löslichkeit 246, 289.
 — mechanische Prüfung auf Ölpro-
 biermaschine 259.
 — Metallseifengehalt 294.
 — Nachweis in fettem Öl 109, 110,
 492.
 — Oberflächenspannung 50, 242,
 243.
 — optische Drehung 270.
 — — Eigenschaften 269.
 — Paraffingehalt 294.
 — physiologische Eigenschaften 160.
 — Raffination 239.
 — Raffinationsgrad 295.
 — Reibungskoeffizienten 242, 243,
 259.
 — Reibungsverminderung 240.
 — Rückstandsbildung 245, 297.
 — Sauerstoffaufnahme 277.
 — Säuregehalt 245, 270.
 — Schmierfette 246.
 — Schmieröle 241, 257.
 — Seifengehalt 283, 294.
 — spez. Gewicht 253, 289.
 — Steinkohlenteerölgehalt 291.
 — suspendierte Stoffe 294.
 — Temperaturbeständigkeit 244.
 — Temperaturkorrektur des spez.
 Gewichtes 253, 254.
 — Theorie der Reibung 241.
 — Trübungen 252.
 — Unveränderlichkeit, chemische
 245.
 — unverseifbares, Bestimmung des
 286.
 — Vaselingehalt 294.
 — Verdampfbarkeit 266.
 — Verharzungsvermögen 273.
 — Verharzungszahl 246.
 — Verseifungszahl 285.
 — Verunreinigungen mechanische
 253, 294.
 — Wassergehalt 281.
 — Zähigkeit 242, 257.
 — Zähigkeitswerte 16.
 — Zeresingehalt 295.
 Mittelbenzin 163.
 Mittelöl 463.
 Mkanifett 483.
 Moëllon 676.
 — Prüfung von 677.
 Mohnöl 491, 536, 572, 573, 580.
 — gehärtetes 596.
 Mohrsche Wage 6.
 Molekulargewicht von Braunkohlen-
 teerölen 69.
 — von Fettsäuren 317, 556.
 — von Paraffin 355.
 Mollerup-Apparat 249.
 Monoglyzeride 493, 510, 568.
 Monopoleife 650.
 Montanharz 709.
 Montanon 708.
 Montanpech 710.
 Montansäure 708.
 Montanwachs 311, 353, 421, 705.
 — Ätherzahl 433.
 — chemische Zusammensetzung 707.
 — destilliertes und raffiniertes 709,
 710.
 — Eigenschaften 707.
 — Prüfung von 711.
 — — in Schuhcreme 678.
 — — von Kerzen auf 432.
 — Säurezahl 433.
 — Verseifungszahl 433.
 — Vorkommen, Gewinnung, Ver-
 wendung 705.
 Morawskische Reaktion 273, 603, 696.
 Motorbetriebsstoffe 162, 163.
 Motoröle für Explosionsmotore 300.
 — für Flugzeugmotore 246.
 Motorzylinderöle 306.
 Motol 162.
 Mowrahfett 492, 576.
 Muskatbutter 576.
 Myristinsäure 487, 533, 539, 690.
 — in Wollfettolein 695.
 Myricylalkohol 701.
 Myricylpalmitat 685.
 Nachmühlenöl 516.
 Nachwirkung, dielektrische 174.
 Nadelholzteer 441, 442.
 Nadelöl 248.
 Nageltauchprobe 477.
 Nähmaschinenöl 257.
 Naphtha 161.
 Naphthalan 158.
 Naphthalin 462.
 — Wärmeleitung 66.
 Naphthalinöl 464.
 Naphthene 119, 124, 126, 153, 155.
 Naphthensäuren 100, 109, 123, 393,
 536.
 — Eigenschaften 394.
 — Einfluß auf Koagulation von
 koll. Graphit 330.

- Naphthensäuren in Leuchtpetroleum 206.
 — Unterscheidung von fettem Öl 394.
 — — von Fettsäure 102, 345.
 Naphtensulfosäure 341.
 Naßdampfzylinderöle s. Dampfzylinderöle.
 Nastjukoffsche Probe 153.
 Natronlauge, Vol. Gewicht 719.
 Natronprobe 206.
 Natronzellstoffablauge 345.
 Naturasphalt 114, 368, 384, 395.
 — Aschengehalt 106, 385, 396.
 — Asphaltite 399.
 — Aussehen 396.
 — Bestimmung neben Steinkohlenpech 403.
 — Bildung 395.
 — chemischer Aufbau 397.
 — Destillationsprobe 378.
 — eingedickter 401.
 — Elementaranalysen 404.
 — Gewinnung 400.
 — Glanzpeche 399.
 — Harzgehalt 387.
 — Normen für Asphaltmaterialien 406.
 — ölige Anteile 386.
 — Säurezahl 385.
 — Schwefelgehalt 385.
 — Schwefelung, künstliche 385.
 — Unterscheidung von Erdölpech 403.
 — — von Surrogaten 386.
 — Verarbeitung 400, 401.
 — Verseifungszahl 379.
 — Vorkommen 395.
 — Zusammensetzung 396.
 Naturgas 114.
 Neutralfett in Bohrölen 344.
 — in konsistentem Fett 318.
 — in Olein 605.
 Nichttrocknende Fette 562, 574, 576.
 Nickel, Nachweis in gehärteten Fetten 599.
 Nigerol 337.
 Nitrobenzol 108.
 — Dielektrizitätskonstante 99.
 Nitronaphthalin 108, 319.
 Nizzaöl 516.
 Normalbenzin 146, 185.
 — Leitfähigkeit 95.
 Normalkerze 213.
 Normen für Asphaltmaterialien 406.
 Nußöl 573, 580.
 Oberflächenenergie 43.
 Oberflächenkrümmung 45.
 Oberflächenspannung 43, 195, 242.
 — Bestimmung 44.
 — Werte 50.
 Oildag 329, 337.
 Oktan, Zähigkeit 17.
 Oktobromidprobe 546.
 Olefine 123, 153, 157.
 Olein 599, 601, 604, 605.
 — Destillat 601.
 — feste Fettsäuren in 605.
 — Kohlenwasserstoffe in 605.
 — Neutralfett in 605.
 — Prüfung der Verseifbarkeit 605.
 — Saponifikat 601.
 Oleomargarin 491, 585.
 Öl s. Fette, Mineralöle usw.
 — Erstarrungseigenschaften 51.
 — Flammpunkt 58.
 — Gehalt an Paraffin 358.
 — Mischungen, Zähigkeit 42.
 Ölersparnis 321, 326, 331, 334.
 Ölfarben 660.
 Ölgas 219.
 Ölgasteer 460.
 Olivenkernöl 574.
 Olivenöl 484, 491, 495, 533, 536, 539, 551, 557, 564, 573, 574.
 — gehärtetes 596.
 — Gewinnung 516.
 — in Wollschmälze 645.
 — Nachweis von Erdnußöl 543.
 — — von Rüböl 544.
 — Oberflächenspannung 50.
 — Sauerstoffaufnahme 278.
 — Türkischrotöl aus 647.
 — Wärmeleitung 66.
 Ölprobiermaschine 259.
 — nach Martens 260.
 — sonstige 263.
 Ölsäure 100, 487, 494, 495, 496, 497, 500, 527, 529, 600, 601.
 — Bestimmung in Rohfetten 602.
 — Gehalt in Rohfetten 602.
 — Jodzahl, Struktureinfluß 563.
 — Lösung in aromat. Kohlenwasserstoffen 600.

- Ölsäure, technische 345.
 — Trennung von Linol- und Linolensäure 530.
 — Untersuchung nach Farnsteiner 524.
 Omunkwttinußöl 580.
 Opakes Paraffin 356, 358.
 Optische Prüfungen 82.
 — Aktivivität s. Aktivität.
 — Brechungskoeffizient 86.
 — Dispersion 87.
 — Drehung 82.
 — Eigenschaften von Erdölen 134.
 Organische Säuren, Bestimmung 100.
 — — in Leuchtpetroleum 206.
 Oxycholesterin 490, 691.
 Oxydation, Einfluß der Luftfeuchtigkeit 502.
 — von Fetten 501.
 — von Fettsäuren 528.
 — Rolle bei Asphaltbildung 145.
 Oxyäuren 287, 501.
 — Bestimmung durch Azetylierung 568.
 — — durch magnesium-organische Verbindung 570.
 — — durch Petroläther 569, 729.
 Oxytearinschwefelsäure 649.
 Ozokerit 411, 413.
 — Erdölrückstand, Gehalt an 419.
 — mineralische Zusätze 419.
 — Ölgehalt 418.
 — Prüfung auf fremde Zusätze 414ff.
 — Zeresinausbeute 414.
 Ozonisierung von Braunkohlenteeröl 424.
 — von Fettsäuren 496, 531.
 Ozonprobe von Leuchtpetroleum 216.
 Palmfett 499, 535, 536, 576, 599, 602.
 Palmin 491.
 Palmitinsäure 487, 533, 539.
 Palmkernöl 536, 545, 555, 558, 562, 576, 602.
 Paraffin 346, 429.
 — Abpressen des 348.
 — als Verfälschung 602, 699.
 — äußere Erscheinungen 350.
 — in Benzol 469.
 — Beständigkeit gegen Licht und Wärme 355.
 — Bestimmung nach Engler-Holde 150.
 Paraffin, Bestimmung nach Schwarz und v. Huber 152.
 — in Bienenwachs 698, 703, 704.
 — Brechungszahl 415.
 — Definition 346.
 — Dielektrizitätskonstante 99.
 — elektrische Leitfähigkeit 98.
 — Erstarrungspunkt 352.
 — Färbung und Transparenz 350.
 — Flammpunkt 351.
 — flüssiges 364.
 — Formolprobe 356.
 — Gatsch 347.
 — gehalt in Erdöl 137.
 — — in Erdölpechen 376.
 — — in Treibölen 234.
 — Geruch und Geschmack 350.
 — Halbfabrikate 346.
 — Hartparaffin 346.
 — Herstellung 347.
 — Hochvakuum- 349, 416.
 — Kontraktion 354.
 — Kristallisation 347.
 — in Lederfett 678.
 — Matschparaffin 346.
 — Milchigwerden 359.
 — in Mineralöl 294.
 — Molekulargewicht 355.
 — Nachweis in fettem Öl 110.
 — — in Zeresin 415.
 — Oberflächenspannung 50.
 — Ölgehalt 358.
 — opakes 356.
 — Oxydation 522.
 — physiologische Eigenschaften 159.
 — Probeentnahme 350.
 — Probeschwitzung 357.
 — Prüfungen 350.
 — Raffination 349.
 — Reinparaffingehalt 357.
 — Schmelzpunkt 352.
 — — Erhöhung des 353.
 — Schmelzwärme 354, 355.
 — Schuppengehalt 356.
 — Schwefelgehalt 359.
 — Schwitzverfahren 348, 357.
 — spez. Gewicht 415.
 — spez. Wärme 351.
 — Spritzverfahren 348.
 — Struktur und Aussehen 351.
 — Tropfpunkt 354.
 — Unterscheidung von Erdöl- und Schwelparaffin 429.
 — Vergilbung 355, 356.

- Paraffin**, Verunreinigungen 356.
 — Verwendung 349.
 — Vorkommen 346.
 — Wärmeleitung 66.
 — weichere s. Weichparaffin.
 — Weichparaffin 346.
 — in Zeresin 726.
Paraffinbutter 365.
Paraffine 119, 122 ff., 124, 153, 155.
Paraffinhaltige Erzeugnisse, Anleitung zur Unterscheidung 365.
Paraffinkerzen 430.
 — Biegeprobe 433.
 — flüchtige Zusätze 431.
 — fremde Zusätze 432.
 — photometrische Prüfung 432.
 — Stearinsäuregehalt 431.
 — Weichparaffin 432.
Paraffinkrätze 159.
Paraffinmasse 365.
Paraffinöl 363, 387, 428.
 — Heizwert 82, 236.
 — Molekulargewicht 69.
 — physiologische Eigenschaften 160.
 — Sauerstoffaufnahme 278.
 — spez. Gewicht 2.
 — — Wärme 64.
 — Wärmeleitung 66.
 — Wasserlösungsvermögen 103.
Paraffinschuppen 365.
Paraffinum liquidum 119, 158, 364.
Parfümierungsstoffe 107.
Patentterpentinöl 447.
Peche s. Erdöl-, Braunkohlen-, Steinkohlen- etc. Rückstand.
 — neutrale 391.
Pechharze 270.
Penetrometer von Dow 373.
 — von Richardson 372.
Pensky-Martenscher Flammpunktsprober 57.
Pentan, Explosionsgefahr 168.
 — physiologische Eigenschaften 159.
Perillaöl 572, 580.
Peroxyde in Fetten 500.
Petersiliensamenöl 496.
Petrolasphalte 726.
Petrolene 397.
Petroläther 142, 161, 163.
 — Leitfähigkeit 98.
Petroleum s. Leuchtöl.
 — künstliches 125.
Petroleumasphalts. Erdölrückstände.
- Petroleumkrätze** 160.
Petroleumpech s. Erdölrückstände.
Petroleumprober, Abelscher 198.
Petroleumteer s. Erdölrückstände.
Petroleumvergiftung 159.
Pferdefett 584.
Pflanzensamen, Fettgehalt 534.
 — — in Ölen 540.
Pflanzenschleim 345.
Pflanzliche Öle s. Fette.
 — allgemeine Reaktion auf 551.
 — spez. Gewicht 2.
 — Unterscheidung von tierischen 553.
Pflasterfugenkitt 409.
Pflaumenkernöl 519.
Phellandren 727.
Phenole 123, 464.
 — Diazoreaktion auf 291.
 — -gehalt 218, 428, 462.
 — Löslichkeit in Benzin usw. 464.
Phenolkondensationsprodukte 478.
 — Prüfung 479.
 — Technologisches 478.
Phenoxacetkondensationsprodukte 480.
Photometer nach Lummer-Brodhun 208, 210.
Photometrische Prüfung von Leucht-petroleum 208.
 — — von Kerzen 432.
Physikalisch-chemische Tabellen 712.
Physiologische Eigenschaften von Erdöl 158.
 — — von Fetten 505.
Phytosterin 128, 490, 518, 691.
Picenfraktion 389.
Pinen 727.
Pinolin 288, 452.
Pissoiröl 471.
Physetölsäure 487.
Phytosterin 490, 554.
Phytosterinacetatprobe 553.
Plukenetiaöl 580.
Poissevillesches Gesetz 10, 23, 32.
Polarisation, Drehung der Ebene 82.
 — Apparat 83.
 — Berechnung 86.
 — von Harzölen 270.
 — von Mineralölen 270.
 — spezifische 86.
 — von Terpentinöl 448.
Polenske-Zahl 559, 560.

- Polymerisation, Rolle bei Asphalt-
 bildung 145.
 — von Fetten 501.
 — von Leinöl 503.
 Polyglyzerine 608.
 Polynaphthene 119, 123.
 Polyrizinolsäuren 649.
 Posidominschiefer 436.
 Potenzol 337.
 Preßkuchen, Fettgehalt 534.
 Premier jus 585.
 Preßtalg 599.
 Probeschwelung 425.
 Probeschwitzung 357.
 Proteinstoffe 129.
 Protolpech 608.
 Protoparaffin 347.
 Provenceöl 516, 574.
 Prüfungsmethoden, allgemeine 1 ff.
 Pseudocumol 466.
 Pudergraphit 335.
 Putzöl 216, 428.
 — Alkohollöslichkeit 218.
 — Allgemeines 216.
 — Anforderungen 218.
 — Eigenschaften 218.
 — Kreosotgehalt 218.
 — Lieferungsbedingungen 217.
 — Prüfungen 218.
 Pyknometer von Gintl 6.
 — von Göckel 3.
 — von Sprengel 5.
 Pyridinbasen 123, 463.
 Pyroparaffin 347.
 Pyropissit 422.

Quecksilber, Oberflächenspannung
 50.

Raffination von Erdöl 138.
 — von fetten Ölen 514.
Raffinationsabfälle 390.
 — Abfallsäuren 391.
 — neutrale Peche 391.
 — Säureharze 390.
 — Unterscheidung von Destillations-
 gudron 390.
Raffinationsgrad von Leuchtpetro-
leum 203.
Ranzidität von Fetten 499.
Rapinsäure 487.
Reagenzglasverfahren zur Kälteprü-
fung 52.
Recovered oil 684.

Redwoodsches Viskosimeter 35.
 — — Abmessungen 47.
Redwood-Viskosität, Umrechnung in
Englergrad 37.
Reformbrenner 211, 213.
Refraktometer von Abbe 86.
 — von Pulfrich 90.
 — von Zeiß 88.
Reibung, innere, s. Zähigkeit.
 — äußere 241.
 — Theorie der 241.
Reibungserhöhung durch Graphit
326.
Reibungskoeffizient 242, 259.
 — Einfluß von Kautschuk auf 292.
Reibungsverminderung 240.
 — durch Graphit 326.
Reibungswiderstand 241.
Reichert-Meißl-Zahl 558.
 — in geblasenen Ölen 673.
Reinglyzerin 617.
Reisöl 578.
Resorbierbarkeit der Fette 506.
Retinit 707.
Retortenkohle, Wärmeleitung 66.
Rheokol 337.
Richterol 170.
Ricinelaidsäure 488, 494.
Ricinolsäure 488, 494, 498, 527, 569.
Riechende Stoffe in Fetten 514.
Riemenadhäsionsfette 313.
Rigolen 163.
Rinderfett 483, 491, 557, 584, 602.
Rindertalg s. Rinderfett.
Ringschmiervorrichtung 248.
Rizinölsäure s. Rizinusölfettsäure.
Rizinolschwefelsäure 648.
Rizinusöl 287, 517, 535, 536, 539,
555, 557, 568, 574.
 — absol. Zähigkeit 16, 17.
 — Faktis aus 682.
 — Fettsäure 625, 648, 649.
 — — sulfurierte 625, 648.
 — gehärtetes 596.
 — Gewinnung 516.
 — lösliches 672, 684.
 — Prüfung auf 552.
 — Wärmeleitung 66.
Rizinusölprobe nach Schwarz 188.
Robbentran 536, 586.
Rohbenzin 161, 164.
Rohfette für Kerzenmaterialien,
Wertbestimmung 601.
Rohglyzerin s. Glyzerin.

- Rohglyzerin, Prüfung, Probeentnahme 609.
 Rohzokerit 413, 414.
 Rohpetroleum, s. Erdöl, rohes.
 Röhrenwachs 418.
 Rosmarinöl 540.
 Rostschutzöl 247.
 Rostschutzvermögen 342.
 Rotöl 428.
 Rüböl 287, 491, 513, 524, 536, 551, 555, 557, 572, 573, 578.
 — Angriffsvermögen auf Metall 282.
 — Faktis aus 682.
 — geblasenes 672.
 — Gewinnung 516.
 — Lieferungsbedingungen 588.
 — Nachweis 544, 551.
 — Sauerstoffaufnahme 278.
 — Zähigkeit 17, 20.
 Rückstände von Schmierölen 149, 245, 297.
 — Untersuchungsgang 306.
 — Ursachen für 302.
 Rückstandsbildungen, elektrische 174.
 Rückstandsteuer 441.
 Ruß 319.
 Rütgersöl 472.

 Sajodin 682.
 Salepschleim 345.
 Salpetersäureprobe von Leuchtpetroleum 216.
 Salze in Ölen 105, 107.
 — anorganische, in Schmierölen 295.
 Salzsäure, Vol. Gewicht 720.
 Samen, Fettgehalt 534.
 Sand in Ölen 105.
 Sandarak 664.
 Sandasphalt 402.
 Sansibarkopal, Eigenschaften 664.
 Saponaphtha 393.
 Saponifikatolein 601, 604.
 Saponifikatstearin 601.
 Saponine 644.
 Sapropel 126.
 Sardinienöl 586.
 Sativinsäure 527.
 Sauerstoffaufnahme 278.
 — von Fetten 572.
 — von Mineralölen 277.
 — von Schweineschmalz 362.
 — von Vaseline 362.
 Saure Öle 462.

 Säureamide in Kerzen 432.
 Säurebestimmung 100.
 Säuregehalt 99, 514.
 — von Naphthensäuren 393.
 — von Schmierölen 270.
 Säureharze 390.
 Säuren, organische 100, 206, 245.
 — Abfall- 391.
 — in Bohrölen 343.
 — in dunklen Ölen 101.
 — in festen Fetten 102.
 — in Fetten 555.
 — in hellen Ölen 100.
 — Kennzeichnung der 344.
 — in konsistenten Fetten 316.
 — in Lacken 667.
 — in Leuchtpetroleum 206.
 — in Pechen 385.
 — in Teeröl 463.
 — wasserlösliche 284, 285.
 Säurezahl 100.
 — von Harzen 667.
 Saybolt-Kolorimeter 190.
 Sayboltsches Viskosimeter 36.
 — — Abmessungen 37.
 Saybolt-Viskosität, Umrechnung in Englergrad 37.
 Schalteröl 229, 248.
 — Lieferungsbedingungen 231.
 Schellack, Dielektrizitätskonstante 99.
 — Eigenschaften 664.
 Schieferteer 434.
 — Eigenschaften 435.
 — Gewinnung 434.
 Schieferteeröl, Gewinnung 435.
 — Reinigung 435.
 — Untersuchung 436.
 Schiffsmaschinenfett 312.
 Schleifen von Seifen 623.
 Schleimstoffe in Fetten 540.
 Schmalz 538, 584.
 Schmalzöl 584, 645.
 Schmelzpunkt 53.
 — von Asphalt 368.
 — doppelter 485.
 — Erhöhung des 353.
 — von Fetten 484.
 — Kapillarrohrmethode 54, 352.
 — nach Kraemer-Sarnow 368.
 Schmelzwärme 69.
 — Bestimmung 70.
 — von Paraffin 354.

- Schmierfähigkeit, Träger der 119, 154.
- Schmierfette 246, 311, s. konsistente Fette.
- Schmiermittel, Anleitung für die Einteilung und Beschaffenheitsbedingungen 730.
- leitfähige 309.
- ölfreie 246.
- Richtlinien für die Verwendung der verschiedenen Klassen von 732.
- Schmieröle 137, 141, 233. s. a. Mineralöle.
- Aschengehalt 106.
- Aufgabe der 240.
- Ausbeute an Schmieröl in Erdöl 135.
- Entstehung 127, 129.
- Klassifizierung 142.
- künstliches 128.
- Leitfähigkeit 98, 309.
- für tiefe Temperaturen 197, 244.
- Schmierölersatzstoffe 45.
- Schmierseifen 622.
- Schmiervorrichtungen 248.
- örtlich angebrachte 248.
- Umlaufschmierung 250.
- zentral verteilende 249.
- Schnellpressenöl 257.
- Schuppengehalt von Paraffin 356.
- Schwarzenfösaatöl 516, 578.
- Schwefel, amerikanische Methode 204.
- Bestimmung 111 ff.
- — in Bombe 111.
- — nach Engler-Heußler 203.
- — nach Eschka-Rothe 113.
- — nach Hempel-Graefe 112.
- — nach Rothe 111.
- — gehalt von Asphalt und Pechen 385.
- — von Braunkohlenteerölen 428, 429.
- — von Erdölen 157.
- — von Gasöl 220.
- — von Leuchtpetroleum 203.
- — von Paraffin 359.
- — von Treibölen 233, 234.
- Nachweis 110.
- Rolle bei Asphaltbildung 145.
- Verbindung in Erdöl 120.
- Schwefelkohlenstoff, Dielektrizitätskonstante 99.
- Schwefelkohlenstoff, Oberflächenspannung 50.
- Prüfung auf 468.
- spez. Wärme 513.
- Verdampfungswärme 513.
- Schwefelsäure, Unterscheidung von Sulfosäure 390.
- Schwefelsäureester in Petroleum 203, 206.
- Schwimmseife 624.
- Schweinfett 483, 491, 536, 557, 584.
- gehärtetes 596.
- Nachweis in Butter 558.
- — von Talg und gehärteten Fetten 545.
- Sauerstoffaufnahme 362.
- Schwelgas aus Braunkohlen 424.
- aus Schiefer 434.
- Schwelkohle 422.
- Schwelparaffin, Unterscheidung von Erdölparaffin 429.
- Schwelprodukte des bituminösen Schiefers 434, s. a. Schieferteer, Ichthyol.
- Schwelversuch von Braunkohlen 425.
- Schwelwasser aus Braunkohlen 425.
- aus Schiefer 434, 435.
- aus Torf 440.
- Schwerbenzin, spez. Gewicht 2.
- Schwerbenzol 447, 465 ff.
- Schweröl 464.
- Schwitzverfahren 348, 357.
- Seetierfett 586.
- Seifen 621.
- anorganische Zusatzstoffe in 639.
- bei 105° nicht flüchtige Zusatzstoffe in 639.
- Berechnung der Ausbeute von 635.
- Bestimmung von an Fettsäure gebundenen Alkalien in 636.
- — von freiem Alkali in 635.
- — von freier Fettsäure in 635.
- — von Gesamtalkali in 635.
- — von Harz in 637.
- — von kohlenurem Alkali in 636.
- — von unverseiftem Neutralfett in 635.
- gefüllte 628.
- Gesamtfett in 633.
- Giftigkeit 509.
- harte 623.
- in konsistenten Fetten 317, 318.
- in Schmierölen 283.

- Seif-n, Kern-** 623.
 — Leim- 623.
 — Lieferungsbedingungen für 642.
 — marmorierte 624.
 — medizinische 624.
 — Natur der Fettgrundlage in 637.
 — Probeentnahme von 633.
 — Prüfung von 633.
 — Schleifen von 623.
 — Schwimm- 624.
 — Technologisches 621.
 — Toilette- 624.
 — transparente 624.
 — überfettete 624.
 — Wasch- und Desinfektionswirkungen der 631.
 — Waschwirkung von 640.
 — Wasserbestimmung in 633.
 — weiche 622.
Seifenlösungen, Hydrolyse alkoholischer 629.
 — kolloidale Natur und Hydrolyse wäßriger 625.
 — Oberflächenspannung von 632.
 — Schäumen von 632.
Seifenöl 393.
Seifenpulver 641.
 — Aktiver Sauerstoff in 641.
 — Untersuchungsgang für 644.
Seilsmiere 292, 313, 320.
Selbstentzündlichkeit 572.
Sensamenöl 544, 551, 555, 578.
 — Gewinnung 516.
 — Zähigkeit 17.
Separatorenöl 257.
Sesamin 492.
Sesamol 491, 492, 536, 551, 572, 573, 578.
 — gehärtetes 596.
 — Gewinnung 516.
 — Prüfung auf 548.
 — Wärmeleitung 66.
Sheafett 492, 576, 599.
Shukoff-Apparat 55.
Sicherheitspetroleum 188.
 — Sauerstoffaufnahme 278.
Siedebeginn 138.
Siedeflüssigkeiten 267, 723.
Siedegrenzen von Terpentinöl 448.
Siemenssche Entlademethode 93.
Sierra-Leone-Butter 576.
Sikkativ 109, 502, 635, 657, 660.
Sitosterin 490.
- Soapstock** 514.
Sojabohnenöl 572, 578.
Solaröl 421, 428.
 — Heizwert 236.
 — Nachweis in Leuchtpetroleum 206.
 — spez. Wärme 64.
Soltsiensche Reaktion 549.
Solventnaphtha 447, 465.
Sommeröl, Anforderungen 302.
Sonnenblumenöl 536, 580.
Spaltungsgrad von Fetten 603.
Speiseöl 516.
Spermazetöl 110, 536, 555, 685, 686.
 — spez. Gewicht 2.
Spezifisches Gewicht 1 ff.
 — Bestimmung bei höheren Temperaturen 4 ff.
 — — durch Alkoholschwimm-
 methode 5.
 — — durch Aräometer 2.
 — — durch Pyknometer 3.
 — — — von Gintl 6.
 — — durch Sprengelsches Pykno-
 meter 5.
 — — durch Westphal-Mohrsche
 Wage 6.
 — — von Asphalt 368.
 — — von Benzin 163.
 — — von Braunkohlenteer 426.
 — — von Braunkohlenteerölen 428,
 429.
 — — von Erdölen 130.
 — — von Fetten 536.
 — — von Glycerin 620.
 — — von kleinen Mengen 4.
 — — von Leuchtpetroleum 195.
 — — von Mineralschmierölen 253.
 — — von Ölen 2.
 — — von Paraffin, Wachs 7.
 — — von Pech, Asphalt usw. 6.
 — — von Steinkohlenteer 455, 461.
 — — von Steinkohlenteerpechen
 465.
 — — von Terpentinöl 448.
 — — von Vaseline 360.
 — Umrechnung auf Normaltempe-
 ratur 3, 195, 253, 254, 536.
 — zur Bestimmung der Ausdeh-
 nungskoeffizienten 7.
Spezifische Drehung 86.
Spezifische Leitfähigkeit 97.
Spezifische Wärme s. Wärme.
Spezifische Zähigkeit 15, 19, 20.

- Spezifische Zähigkeit, Berechnung aus Englergrad n 21, 32, 258.
- Spiegelgalvanometermethode 96.
- Spinacen 492.
- Spindelbaumöl 582.
- Spindelöle 257.
- Angriffsvermögen auf Metall 282.
- Lieferungsbedingungen 298.
- Verdampfbarkeit 289.
- spez. Gewicht 2.
- — Wärme 65.
- Spinnöl 248.
- Spritzverfahren 349.
- Spülwasserfett 520.
- Squalen 492.
- Stalagmometer 47.
- Stammersches Kolorimeter 190.
- Beziehung zur Hellige Zahl 194.
- Stampfasphalt 402, 407.
- Staubbindende Öle 236.
- Staufferbüchse 249.
- Stearin 539.
- Destillat- 601.
- in Lederfett 678.
- Saponifikat- 601.
- Stearinindustrie 599.
- analytische Wertbestimmung 601.
- Technologisches 599.
- Stearinpech 313, 377.
- Unterscheidung von Wollpech 380.
- Steinsäure 487, 497, 533, 539, 599.
- Bestimmung 525.
- in Bienenwachs 698, 699, 702.
- in Paraffinkerzen 431.
- Steighöhe, kapillare 49.
- Steinkohle 455.
- Verbrennungswärme 183.
- Wärmeleitung 66.
- Steinkohlenteer 381, 455 ff.
- Anthrachinonprobe 382.
- Cumaronharz 474.
- Desinfektionsöl 470.
- Destillate, Untersuchung der 462.
- Fettöl 472.
- freier Kohlenstoff 461.
- Gewinnung 455.
- Handelsbenzole 472.
- Holzzement 473.
- Kohlezahl 462.
- Phenolkondensationsprodukte 478.
- Steinkohlenteer, spez. Gewicht 455, 461.
- Sulfurierbarkeit 382.
- Untersuchung 461.
- Verarbeitung 458.
- Verwendung 457.
- Wassergehalt 462.
- Zusammensetzung 455.
- Steinkohlenteeröl 462.
- Anthrazenöl 464.
- Desinfektionsöle 470.
- Destillationsprobe 467.
- Fettöl 472.
- Handelsbenzole 465.
- Imprägnierungsöl 471.
- Karbolöl 464.
- Kreosotöl 471.
- Leichtöl 462.
- Mittelöl 463.
- Naphthalinöl 464.
- Phenole 462.
- Pissoiröl 471.
- Pyridinbasen 463.
- saure Öle 462.
- schweres 291.
- Schweröl 464.
- Siedegrenzen 466.
- spez. Gewicht 2, 466.
- Unterscheidung von Braunkohlenteeröl 291.
- — von Mineralöl 291.
- Steinkohlenteerpech 381, 465.
- Bestimmung in Naturasphalt 403.
- Harzgehalt 387.
- Nachweis fremder Teere und Pech 382.
- Schmelzpunkt 465.
- Schwefelung, künstliche 385.
- spez. Gewicht 465.
- Unterscheidung verschiedener 383.
- Stellwerksöl, Lieferungsbedingungen 298.
- Sterin 489.
- gehalt der Fette 490.
- Stickstoff, Nachweis 110, 111.
- Stigmasterin 490.
- Stopfbüchsenpackung 313.
- Storch-Liebermannsche Reaktion 289.
- Straßenbahnöle, Lieferungsbedingungen 296.
- Streckbarkeit von Pechen 374.
- Stufwachs 412.

- Sulfatterpentinöl 446, 453.
 Sulfide 120.
 Sulfitechlorlösung 345.
 Sulfitterpentinöl 446.
 Sulfosäuren in Leuchtpetroleum 206.
 — Unterscheidung von Schwefelsäure 390.
 Sulfurierbarkeit von Pechen 382.
 Sulfuröl 516.
 Talg 536, 538, 584, 602, 678, s. a. Hammel- und Rindertalg.
 — in Bienenwachs 698, 699.
 — gehärteter 596.
 — Nachweis in Schweinefett 545.
 — titer 539.
 Talöl 584.
 Talgol 595.
 Talk 319.
 Tannenteer 442, 443.
 Taririnsäure 488.
 Taylorlinoleum 680.
 Teer, Angriffsvermögen auf Zement 281.
 — Normen für Oberflächen- und Innenteerung 410.
 Teergehalt von Treibölen 234.
 Teermastix 408.
 Teerzahl 275.
 Teesaatöl 574.
 Temperaturbeständigkeit von Mineralölen 244.
 Terpene 123.
 Terpentinersatz 184, 187.
 — physiologische Eigenschaften 160.
 — spez. Gewicht 2.
 Terpentinessenz 452.
 Terpentinöl 288, 443.
 — Benzinzusätze 449.
 — Benzolzusätze 451.
 — Bromzahl 448.
 — chemische Prüfungen 448.
 — Dielektrizitätskonstante 99.
 — Flammpunkt 167.
 — Gehalte KW. 451.
 — Gewinnung 443.
 — Harzessenzen in 452.
 — Kienölnachweis 451.
 — Lieferungsbedingungen 453, 454.
 — Löslichkeit in Alkohol 449.
 — in Salpetersäure 449.
 — Nachweis in Mineralöl 184, 449.
 — physikalische Prüfungen 448.
 Terper tinöl, regeneriertes 447.
 — russisches 442.
 — spez. Gewicht 2.
 — Surrogate 444.
 — Unterscheidung von Surrogaten 447.
 — Untersuchungsmethoden 448.
 — Wertbestimmung 453.
 — Zähigkeit 17.
 — Zusammensetzung 443.
 Tetrachlorkohlenstoff 447, 513.
 Tetralin 162.
 Textilöl 340, 342, s. a. Bohröl.
 Thermometer, Fadenkorrektur 140, 712.
 Thickend Oil 672.
 Thiophen 183, 469.
 Tieftemperaturteer 456.
 Tierische Öle s. Fette.
 — Unterscheidung von pflanzlichen 553.
 Tiglinsäure 487.
 Titerrest 537, 601.
 Toiletteseife 624.
 Toluol 447, 466.
 — Dielektrizitätskonstante 99.
 — Siedegrenzen 467.
 — Wärmeleitung 66.
 Tomatensamenöl 582.
 Tonhorausgußmasse 409.
 Torbanit 435.
 Torfteer 438.
 — Analyse 440.
 — chemische Zusammensetzung 439.
 — Technologisches 438.
 — Versuchsschwelung 440.
 Torpedoschmieröl 590.
 Tournantöl 516.
 Tovotefett 314.
 Tran 287, 489, 499, 515, 586.
 — Degras aus 676.
 — Prüfung auf 545.
 — spez. Gewicht 2.
 Tranformatorenöl 228, 248.
 — Alkaligehalt 232.
 — Anforderungen 228.
 — Dielektrizitätskonstante 228.
 — Durchschlagsfestigkeit 230.
 — Eigenschaften 228.
 — Isoliervermögen 230.
 — Lieferungsbedingungen 231.
 — Lösungsvermögen für Wasser 103.
 — Prüfung 230.

- Verharzte Stoffe s. Erdölharze.
 Verharzungskonstanten 275.
 — von Mineralölen 276.
 Verharzungsprobe 232.
 Verharzungsvermögen, Träger des 272.
 Verkokungszahl 275.
 Verlagerung der Welle 241.
 Verseifbares Öl s. fettes Öl.
 Verseifung, stufenweise 510, 511.
 — Theorie der 510.
 Verseifungsgeschwindigkeit 507.
 Verseifungszahl 285, 555.
 — von Fetten 555.
 — von Pechen 379.
 Verteerungszahl 275.
 Vertikalretortenteer 457.
 Verunreinigungen, mechanische, von Erdölen 134.
 — von Erdölrückständen 376.
 — von Mineraloelschmierölen 253, 294.
 — von Ölen 105.
 — von Paraffin 356.
 Viskosimeter 10 ff.
 — für Firnisse 14.
 — -kolben 26.
 — vierfaches 28.
 — von Engler 23.
 — von Engler-Holde 24.
 — von Holde 38, 258.
 — von Lamansky-Nobel 33.
 — von Redwood 35.
 — von Saybolt 36.
 — Zehntelgefäß 30.
 Viskosität s. Zähigkeit.
 Voltöl 242, 517, 684.

 Wachholderteer 443.
 Wachs 482, 685.
 — Eigenschaften fester 688.
 — flüssige 685.
 — Konstanten der 686.
 — spez. Gewicht 2.
 — Unverseifbares 287.
 — Zusammensetzung 685.
 Wagenachsenöle, Angriffsvermögen auf Lagermetalle 279, 282.
 Wagenfett 311.
 Wägungen im luftleeren Raum, Reduktion 717.
 Walfischtran 536, 586.
 Walrat 685.
 — Konstanten 688.
 Waltonverfahren 680.

 Waltonzement 680.
 Walzenbriketts 312.
 Walzenstraßenfett 314.
 Wärme, spezifische 63.
 — Bestimmung, elektrische 64,
 — — nach Graefe 63.
 — von Benzin 182.
 — von Erdöl 131.
 — von Fetten 599.
 — von Fettlösungsmitteln 513.
 — von Paraffin 351.
 — von Transformatoröl 230.
 — Werte 64, 65.
 Wärmeleitung 65.
 Wärmeleitvermögen 65.
 Wärmetechnische Prüfungen 63 ff.
 Waschbenzin 161, 162.
 Wasser, absol. Zähigkeit 16, 17, 20.
 — Dichte des -s 714.
 — Dielektrizitätskonstante 99.
 — Oberflächenspannung 50.
 — Ölg-halt 308.
 — Siedepunkte bei verschiedenem Barometerstand 724.
 — Wärmeleitung 66.
 Wassergasteer 459.
 Wassergehalt 103.
 — qualitative Bestimmung 104.
 — — Prüfung 104.
 — von Erdölen 134.
 — von Mineralölen 281.
 — von Treibölen 234.
 Wasserlösliche Öle 341.
 Wasserlösliche Stoffe 107.
 Wasserstoffzahl 530.
 Weichheit von Pechen 372.
 Weichparaffin 151, 346, 348, 353, 357, 365.
 — in Braunkohlenteeröl 427.
 Weichpech 465.
 Weinhold-Dewargefäß 155.
 Weißgerberdegras 677.
 Weißensaatöl 516, 578.
 Welle, Verlagerung der 241.
 Westphal-Mohrsche Wage 6.
 Westrumit 237, 341.
 Wilsonsches Kolorimeter 192.
 — Beziehung zur Hellige Zahl 194.
 Winteröl, Anforderungen 302.
 Wolf fett 286, 287, 312, 689.
 — Konstanten 688.
 — Untersuchung 691.
 Wollfettdestillat, salbenartiges 697.
 Wollfettoleine 645, 694.

Wollfettöle, Prüfung 696.
Wollfettpech 313, 377.
— Destillationsprobe 377.
— Unterscheidung von Stearinpech 380.
Wollfettprodukte, Technologisches 689.
Wollfettstearin in Rohfetten 602, 697.
Wollöle 645.
Wollschmälzmittel 645, 695.
— Prüfung auf Feuergefährlichkeit 645.
Wollspicköle 645.

Xanthogenreaktion 468.
Xylöl 447, 466.
— Dielektrizitätskonstante 99.
— Siedegrenzen 467.
— Wärmeleitung 66.

Zähflüssigkeit s. Zähigkeit.
Zähigkeit 10 ff.
— Abkürzung der Bestimmung 28.
— absolute, Berechnung 13.
— Änderung 27.
— Bestimmung mittels Kapillaren 10, 31.
— — — Kugelfallapparats 13.
— — — Viskosimeter 22 ff., 724.
— Bezugsinheit 19 ff., 258.
— Einfluß auf elektrische Erregbarkeit 172.
— spezifische 19 ff, s. diese.
— Träger der 119, 154.
— Umrechnung des Holdegrades 41.
— von Braunkohlenteerölen 428.
— von Leuchtpetroleum 195.
— von Mischungen 42.
— von Schmierölen 241, 242, 251, 257.
— von Vaseline 362.
— Werte verschiedener Flüssigkeiten 16.

Zahnradfett 319.
Zechenteer 455, 457.
Zechenteerpech 383.
Zehntelgefäß 30.
Zentrifuge zur Wasserbestimmung 105.
Zentrifugenöl 257.
Zentrifugalluftpumpenöl 300.
Zentrifugalwasserpumpenöl 300.
Zeresin 414, 415, 699.
— als Verfälschung 602.
— Brechungszahl 415.
— Destillation von 413.
— Erdölrückstand, Gehalt an 419.
— Gewinnung aus Ozokerit 414.
— in Bienenwachs 698, 703.
— in Lederfett 678.
— in Schmierölen 295.
— Kolophoniumgehalt 418.
— mineralische Zusätze 419.
— Ölgehalt 418.
— Paraffinnachweis 415.
— Prüfung auf fremde Zusätze 414 ff.
— Schmelzpunkt usw. 419.
— spez. Gewicht 415.
— Unterscheidung von Paraffin 413.
Zündhoizparaffin 346.
Zyklische Kohlenwasserstoffe 124.
Zylinderöl 239, 257.
— Anforderungen 304, 306.
— Angriffsvermögen auf Metall 279, 282.
— Aschengehalt 283.
— Flammpunktsbestimmung 61.
— Formolitzahlen 153.
— spez. Gewicht 2.
— — Wärme 65.
— Umrechnung des spezifischen Gewichtes auf Normaltemperatur 254.
— Verdampfbarkeit 268.
— Wärmeleitung 66.