von Wilhelm Schmücker-Berlin ausführlicher geschildert worden. Der Apparat von J. C. L. van der Lande¹⁾, D. R. P. 209 851, zum Entfärben, Bleichen und Eindicken von Oel soll eine möglichst innige Mischung des Oeles mit der Luft herbeiführen. Zu diesem Zwecke wird das Oel mittels rotierender trapezförmiger Schaufeln umgerührt und die Luft durch eingebaute Wände gezwungen, das Oel in zickzackförmiger Bahn zu durchstreichen.

Zur gefahrlosen Vernichtung der bei der Destillation von Mineralölen, Teerölen, Harz usw. auftretenden Gase beschreibt Georg von der Heyde²⁾ einen Apparat, der

¹⁾ Chem.-Ztg., Rep. 1909, p. 335

²⁾ O: Chem.-Ztg. 1909, p. 126.

als eine wesentliche Verbesserung der Sicherheitsvorrichtungen zu betrachten ist, die bisher von den Gewerbeinspektionen vorgeschrieben werden und meistens in der mehrmaligen Einschaltung eines engmaschigen Drahtnetzes in die nach der Feuerung führende Gasleitung bestehen.

H. Hirzel-Plagwitz¹⁾, V. St. Am. Pat. 913 500, konstruierte einen Apparat zur Wiedergewinnung von Reinigungsmaterialien, z. B. Fullererde, Knochenkohle usw., bei welchem das bisher übliche Ausglühen vermieden, die anhaftenden Oelmengen durch Extraktion mit Hilfe geeigneter Lösungsmittel entfernt und die Reinigungsmassen in völlig trockenem Zustand wiedergewonnen werden.

¹⁾ Chem. Rev. 1909, p. 151.

Zur Kenntnis des Holzöles.

Aus dem Laboratorium der chemischen Fabrik von Dr. F. Wilhelmi, Leipzig-Reudnitz, mitgeteilt von Dipl.-Ing. Meister.

Das chinesische Holzöl hat sehr häufig die Aufmerksamkeit des Chemikers in Anspruch genommen und die Veröffentlichungen über die Eigenschaften desselben nehmen in der Fachliteratur einen breiten Raum ein. Begreiflicherweise hat die Eigenschaft des Holzöles, auf die geeignete Temperatur erhitzt, spontan in eine feste Modifikation überzugehen, am meisten Interesse erregt.

Die Arbeiten von Kitt¹⁾ und Normann²⁾ brachten über diesen Vorgang ziemliche Klarheit, wenn auch die Unlöslichkeit der gelatinierten Masse nicht gestattete, erschöpfende Untersuchungen, insbesondere Molekulargewichtsbestimmungen, durchzuführen.

Die neueren Veröffentlichungen über Holzöl bieten im grossen und ganzen eigentlich nur Bestätigungen von früher gefundenen Resultaten und die Gewissheit, dass die Analysenwerte keines anderen Oeles derartigen Schwankungen unterworfen sind wie die des Holzöles. Die Gründe hierfür sind hinreichend bekannt.

Merkwürdigerweise ist aber einem Punkte bei der Untersuchung des Holzöles — wenigstens soviel mir bekannt — relativ geringe Aufmerksamkeit gewidmet worden, obwohl gerade dieser Sache eine gewisse Bedeutung nicht abzuspüren ist, nämlich der Gewichtszunahme bei dem Trockenprozess.

Allerdings ist bereits von Lippert und Weger (Sauerstoffaufnahme der Oele und Harze, Chem. Rev. u. Zeitschr. f. angew. Chemie 1897—99) auch das Holzöl in den Kreis ihrer Beobachtungen mit hineingezogen worden, ausführlicher haben sie sich aber des Oeles nicht angenommen.

Neuerdings ist von E. W. Broughton eine Untersuchung in dieser Richtung nach der Livache'schen Methode vorgenommen worden. Gerade dessen Angaben veranlassen mich, meine im Laufe der letzten Jahre gemachten Beobachtungen über den Trockenprozess des Holzöles, welche in einem gewissen Widerspruche zu den Resultaten Broughton's stehen, bekanntzugeben. Leider ist mir der Originaltext nicht zugänglich. Ich kenne nur M. Bottler's Referat¹⁾ und den Bericht der Augsburger Seifensieder-Zeitung²⁾.

Aus beiden Stellen ist zu entnehmen, dass nach Broughton's Erfahrungen die Gewichtszunahme des Holzöles ganz bedeutend geringer ist als bei dem Leinöl, bei Wärmetrocknung die prozentuale Gewichtszunahme des Holzöles die des Leinöles übertrifft.

Ich habe in den letzten Jahren eine ganze Reihe von Holzölen gerade in dieser Richtung untersucht, und zwar nach dem Glastafelverfahren. Dabei habe ich gefunden, dass sich die verschiedenen Holzöle, so gross auch die

¹⁾ Chem. Rev. 1905, p. 241.

²⁾ Chem.-Ztg., 1907, XV.

¹⁾ Chem. Rev. 1910, IV.

²⁾ Seifens.-Ztg. 1909, XXXIV.

Unterschiede bei den Konstanten sein mögen, gerade in dieser Beziehung recht gleichartig verhalten, dass also die Gewichtszunahme nur innerhalb relativ kleiner Grenzen schwankt. Es ist mir aber — vielleicht ist es Zufall — kein Öl unter die Hände gekommen, welches in der Wärme eine grössere Gewichtszunahme als Leinöl aufwies. Ferner fand ich die relative Sauerstoffaufnahme bei dem Tungöl auch gar nicht so sehr viel geringer als bei dem Leinöl.

Allerdings arbeitete ich stets nach dem Glas- tafelfverfahren, welches meiner Ansicht und meinen Erfahrungen nach entschieden den Vorzug vor der Livache'schen Methode verdient. Wenn man nur die Vorsicht beobachtet, die Aufstriche möglichst dünn und gleichmässig zu machen (am besten so, dass 0,6—0,7 mg auf das qcm kommen) und recht dünne und grosse Glastafeln (etwa 100 qcm) wählt, so erhält man sehr hübsche Uebereinstimmung der Resultate.

Insbesondere halte ich es nicht für richtig, das Livache'sche Verfahren bei der Warm- trocknung anzuwenden; die Fehlerquellen, welche dabei durch die Gegenwart des Metallpulvers entstehen, müssen jedenfalls das Resultat sehr ungünstig beeinflussen.

Die beiden Holzöle, welche speziell zu den unten angeführten Versuchen herangezogen wurden, habe ich vor allen Dingen deshalb herausgegriffen, weil sie erstens recht gute Mittelwerte lieferten, und zweitens, weil ich das Alter beider Öle annähernd genau kannte, mithin der Nachweis geliefert werden konnte, ob und welche Unterschiede durch längeres Lagern hervortreten. Das als I bezeichnete Öl war im Dezember 1908, das als II bezeichnete im Dezember 1909 in China verladen, I also

rund ein Jahr älter als II. Ein Jahr Alters- unterschied will allerdings noch nicht allzuviel bedeuten. Es wird aber in der Praxis selten vorkommen, dass ein Holzöl länger als 1 Jahr lagert, ehe es zur Verwendung gelangt.

Beide Öle waren in verschlossenen Barrels aufbewahrt worden. Die Probenentnahme fand zu gleicher Zeit statt, und es wurde ein Auf- rühren des Fassinhaltes bei derselben vermieden.

Um möglichst den Anforderungen der Praxis nahezu kommen, welche nur in den seltensten Fällen rohe Öle verwendet, und um ausserdem die Veränderungen, welche durch längeres Erhitzen bedingt sind, also den Einfluss der Polymerisation des Öles auf die Sauerstoff- aufnahme, beobachten zu können, wurden beide Öle zunächst für sich allein längere Zeit auf 150° C erhitzt, bis Gelatinierung eintrat. Vor dem Eintritt der Reaktion wurden von Zeit zu Zeit Proben entnommen.

Ferner wurden dieselben Öle mit 25% Leinöl verschnitten der gleichen Prozedur unterworfen, um eine höhere Temperatur anwenden zu können und gleichzeitig die Einwirkung des Leinöles dabei zu beobachten.

Ausserdem wurden, um glänzende, nicht matte Aufstriche zu erhalten, mit geschmolzenem Blei- Mangan-Resinat hergestellte Firnisse derselben Öle und ebenso mit dem gleichen Resinat behandelte und mit 10% Kolophonium ver- schnittene Dicköle geprüft. Schliesslich wurde auch noch die Gewichtszunahme der rohen Öle bei Warmtrocknung (60° und 100° C) festgestellt.

Der Vollständigkeit halber schicke ich noch eine Tabelle der gefundenen Analysenwerte beider Öle und der Verschnittöle voraus.

Tabelle I.

A. Auf 150° C erhitzt.

	S.-Z.	V.-Z.	J.-Z.		S.-Z.	V.-Z.	J.-Z.
Holzöl I, roh	7,1	175,9	161,9	Holzöl II, roh	5,6	193,9	160,7
„ 2 Stunden erhitzt	3,9	185,8	162,2	„ 2 Stunden erhitzt	5,1	193,4	157,8
„ 5 „ „	1,1	185,3	154,5	„ 5 „ „ „	2,6	190,4	143,5
„ 9 „ „ „	0,6	180,1	142,2	„ — — — —	—	—	—
„ gelatiniert nach 9 1/4 Stunden	—	195,4	—	„ gelatiniert nach 6 Stunden	—	187,2	—

B. Mit 25% Leinöl verschnitten und auf 180° C erhitzt.

	S.-Z.	V.-Z.	J.-Z.		S.-Z.	V.-Z.	J.-Z.
Holzöl I, roh	6,0	177,9	172,6	Holzöl II, roh	4,8	192,3	165,2
„ 2 Stunden erhitzt	3,1	188,1	151,7	„ 2 Stunden erhitzt	2,1	192,7	147,3
„ 5 „ „ „	1,1	187,3	136,1	„ — — — —	—	—	—
„ gelatiniert nach 5 1/2 Stunden	—	191,6	—	„ gelatiniert nach 4 Stunden	—	193,4	—

Die in der Tabelle angeführten Werte sind als Durchschnittszahlen von je drei Bestimmungen aufzufassen, welche gut übereinstimmen. Von den Analysenwerten von Holzöl I lagen im Frühjahr 1909 Verseifungszahl und Jodzahl etwas höher (Verseifungszahl 181,2, Jodzahl 163,0), die Säurezahl niedriger (4,2). Die Verseifungszahlen sind nach Normann's Vorschlag nach einmaligem Eindampfen der Seife bestimmt. Merkwürdig ist der Umstand, dass bei I, roh, ebenso bei dem Verschnittöl, die Verseifungszahlen erheblich niedriger liegen als bei den

erhitzten Oelen. Ich habe dies bereits früher einige Male, aber nicht immer, beobachten können. Der Grund hierfür kann nur in der Ausscheidung unverseifbarer Anteile zu suchen sein.

Auch die Verseifungszahlen der gelatinirten Oele stehen im Widerspruche zueinander, da sie, wie aus der Tabelle ersichtlich, einmal höher und einmal niedriger sind als die Verseifungszahlen der vorher entnommenen Proben. Das zu dem Verschnitt benutzte Leinöl hatte Jodzahl 178,9, Verseifungszahl 188,1 und Säurezahl 0,9.

Tabelle II.

Gewichtszunahme in % nach:

Nr.		4	6	21	22	23	27	28	29	30	ca. 32	ca. 35	ca. 42	46	48	54	72	80	100	140	Stunden
1	Holzöl I, roh	2,9	2,5			5,2	6,1			9,3				12,3	13,1	14,1	14,6	15,0	15,2	14,6	Abnahme
2	„ II, „	2,4	2,1			3,5		5,2		7,2			9,9		11,4	13,0	14,1	14,9	14,3	14,4	„
3	„ I, 2 Stunden auf 150° C erhitzt	2,2	1,9			4,2	6,1			8,3					11,5	13,1	13,8	14,6	14,5	14,3	„
4	Holzöl II, 2 Stunden auf 150° C erhitzt	3,5	5,9			11,3				13,4					14,0	14,5	14,0	14,5	15,1	14,5	„
5	Holzöl I, 5 Stunden auf 150° C erhitzt	2,0	2,7			5,5				8,6					12,2	12,8	13,7	13,7	14,1	14,1	„
6	Holzöl II, 5 Stunden auf 150° C erhitzt	5,5	6,0			9,8				11,3					12,4	12,7	13,1	13,2	12,5	13,2	„
7	Holzöl I, 9 Stunden auf 150° C erhitzt	1,7	2,1		4,1	4,2				6,6					9,0	10,5	10,0	11,5	12,2	12,4	„
8	Holzöl I, mit 25 % Leinöl, roh	1,7	2,4			3,4				5,2		5,8			9,1	11,3	14,0	14,8	15,3	14,4	„
9	„ II, „ 25 % „	1,8	2,3			3,3				5,0	5,9				9,0	11,3	13,9	14,6	14,8	14,6	„
10	„ I, „ 25 % „ 2 Std. auf 180° C erhitzt	1,8	2,4			3,7			6,8	6,3					9,3	11,7	14,7	14,7	14,3	13,9	„
11	Holzöl II, mit 25 % Leinöl, 2 Std. auf 180° C erhitzt	2,9	3,7	6,2		7,5				10,7					13,5	14,8	14,7	14,2	14,5	14,2	„
12	Holzöl I, mit 25 % Leinöl, 5 Std. auf 180° C erhitzt	1,7	2,1			3,4	5,6			5,9					9,1	10,8	14,2	13,8	13,3	12,3	„

Das Trockenwerden der Aufstriche ist durch fettere Ziffern gekennzeichnet. Nach 5—5½ Tagen setzte eine allmähliche Gewichtsabnahme ein.

Die durchschnittliche Gewichtszunahme beträgt 14,3%, liegt also gar nicht so sehr weit unter der mittleren Gewichtszunahme beim Leinöltrockenprozess, welche man ungefähr bei 16,5—17% annehmen kann. Es sei noch hinzugefügt, dass ich bei keinem rohen Holzöl, welches als rein gelten konnte, bisher eine höhere Zunahme als 15,8% und eine niedrigere als 11,9% feststellen konnte.

Auffällig an obiger Tabelle ist zunächst, dass im Gegensatz zu dickgekochten Leinölen, die Holzöle Nr. 5, 6, 7 und 12 eine Gewichtszunahme aufwiesen, die nur wenig niedriger als bei den entsprechenden Rohölen war. Die prozentuale Zunahme bei Leinöl-Dickölen liegt je nach der Konsistenz 5—7% niedriger als die der Rohöle. Noch grösser ist bekanntlich die Differenz bei geblasenen Leinölen. Geblasenes

Holzöl nimmt allerdings ebenfalls weniger Sauerstoff beim Trockenprozess auf, aber auch hier ist die Differenz, wie mir von früheren Untersuchungen her bekannt ist, nicht allzu gross.

Besondere Beachtung verdient der Umstand, dass der Trockenprozess des Holzöls — und darauf ist meines Wissens noch nicht hingewiesen worden — in einer ganz anderen Art und Weise verläuft als der des Leinöls. Während nämlich bei dem Leinöl das Trockenwerden so ziemlich mit dem Gewichtsmaximum zusammen fällt, bez. nach dem Antrocknen nur noch geringe Zunahme festgestellt werden kann, erfolgt bei dem Holzöl nach dem Festwerden des Aufstriches noch eine Gewichtszunahme, welche fast das doppelte der bis dahin konstatierten ausmacht.

Das Trockenwerden war fast durchgängig mit einer Gewichtszunahme von 4—6% verbunden. Nr. 1 und 2, welche scheinbar eine Ausnahme machen und von dieser Norm abweichen, waren eigentlich bereits nach

Die Trockenzeiten sind wieder durch fettere Ziffern gekennzeichnet.

Die Art und Weise der Gewichtsaufnahme entspricht völlig derjenigen der Öle ohne Trocknungszusatz, auch die Zunahme ist annähernd ebenso gross. Bei Nr. 3 und 4 ist infolge des zehnpromzentigen Harzzusatzes selbstverständlich die Gewichtszunahme etwas beeinträchtigt, weil Harz nicht in dem Masse Sauerstoff aufzunehmen imstande ist wie trocknende Öle. Das Resultat vorstehender Untersuchungen ist also kurz zusammengefasst folgendes:

Die Gewichtszunahme von Holzöl beim Trockenprozess beträgt rund 14%, liegt also nur ca. 3% unter der durchschnittlichen, relativen

Sauerstoffzahl des Leinöles. Holzöl-Dicköle und Firnisse verhalten sich ähnlich wie die Rohöle, speziell liegen bei ersteren die relativen Sauerstoffzahlen nicht viel unter denjenigen der unbehandelten Öle, verhalten sich also anders als die entsprechenden Leinöle.

Bei der Wärmetrocknung ist erklärlicherweise die Gewichtszunahme geringer, jedenfalls aber nicht höher als bei gleich behandeltem Leinöl.

Eigenartig ist das Verhalten des Holzöles, auch nach dem Trockenwerden durchgängig noch bedeutend an Gewicht zuzunehmen, wodurch es sich von dem Leinöl unterscheidet, bei welchem Festwerden und Gewichtsmaximum annähernd zusammenfallen. (Schluss folgt.)

Ueber Neuerungen auf dem Gebiete der Mineralölanalyse und Mineralölindustrie im Jahre 1909.

Dr. Leopold Singer.

(Fortsetzung.)

Worral und Southcombe¹⁾ haben durch zahlreiche Versuche das Verhalten der Schmiermittel gegen überhitzten Dampf und gegen das Eisen klargelegt. Die Destillation der Öle durch den Dampf begünstigt die Oxydation des Eisens.

Kissling²⁾ bezeichnet als »Koks« die in Benzol unlöslichen, als »Asphalt« die in Benzol löslichen, dagegen in Benzin unlöslichen C-reichen Bestandteile der Mineralöle. Die Versuche mit verschiedenen Benzinen zeigen, dass indisches Benzin ein geringeres Lösungsvermögen für asphaltartige Stoffe besitzt als pennsylvanisches.

S. Piek³⁾ bespricht das Verhalten der Zylinderöle in Kolbenmaschinen mit hoher Dampfüberhitzung. Die Entstehung der Eisenoxyde ist verursacht durch die Wirkung des Wasserdampfes auf das Eisen bei hoher Temperatur, z. T. auch durch direkte Oxydation durch zutretende Luft. Ferner beträgt die Siedepunkterniedrigung der Mineralöle bei etwa 70 cm Vakuum ca. 60–100° C gegenüber dem Siedepunkt bei normalem Druck. Der hohe Flammpunkt allein ist noch kein Beweis für die Zweckmässigkeit eines Zylinderöles. Reine Mineralöle erhalten zweckmässige Zusätze von

fettem Öl, denn die reinen Öle verdampfen rasch.

Mit der Verfälschung von Petroleumprodukten, besonders im Hinblick auf russische Verhältnisse, beschäftigt sich ein Anonymus⁴⁾, Schulz⁵⁾ empfiehlt eine neue Methode zum Nachweis von Nitronaphthalin in entscheinten Ölen (Herstellung eines azurblauen Niederschlages von Oxynaphthylamin).

Schwarz und Marcusson⁶⁾ befassen sich mit der Methode des Nachweises von fettem Öl in Mineralöl, ersterer auch mit der Bestimmung des Flammpunktes von Gemischen von Mineralöl mit viel fettem Öl, der Festlegung, bei welchen Temperaturen man den Flüssigkeitsgrad von Schmierölen bestimmen solle⁴⁾. Zetzsche⁵⁾ bringt eine neue Methode zum Nachweis von Fett oder fettem Öl neben Mineralöl oder Harzöl, Charitschkoff und Golubintscheff⁶⁾ befassen sich mit der Prüfung von Gemischen von fetten Ölen mit Mineralölen.

Gillett⁷⁾ gibt eine sehr eingehende Anleitung zur Untersuchung der verschiedenen konsistenten Fette. Dr. Normann⁸⁾ bespricht

¹⁾ The Engineer 1908, p. 106, Nr. 89. Chem.-Ztg. Rep. 1909, p. 72.

²⁾ Zur Bestimmung des Asphaltgehaltes in Zylinderölen. Chem.-Ztg. 1909, p. 1204.

³⁾ Zeitschr. f. d. Dampfkessel- und Maschinenbetrieb p. 31, Nr. 51. Chem. Rev. 1909, p. 35. Chem.-Ztg. Rep. 1909, p. 72.

⁴⁾ Petrol.-Rev. 1909, XX, pp. 19, 37.

⁵⁾ Chem.-Ztg. 1909, p. 1093. Seifens.-Ztg. 1909, p. 1527.

⁶⁾ Mitt. 1909, p. 17. Chem.-Ztg. Rep. 1909, p. 287.

⁷⁾ Mitt. 27, 1. Chem. Rev. 1909, p. 113.

⁸⁾ Pharm.-Ztg., Nr. 50, 63. Seifens.-Ztg. 1909, p. 1180.

⁹⁾ Chem.-Ztg. Rep. 1909, p. 315.

¹⁰⁾ Chem.-Ztg. Rep. 1909, p. 407. J. Ind. a. Eng. Chem. 1909, 1, p. 351.

¹¹⁾ Chem. Rev. 1909, p. 99. Chem.-Ztg. Rep. 1909, p. 515. Seifens.-Ztg. 1909, p. 710.