selbst durch ca. 14-tägiges Erhitzen des Oeles auf dem Wasserbade nicht zerstören oder entfernen. Behandeln mit Tierkohle hatte ebenfalls keinen Einfluss auf die Stärke der

Halphen'schen Reaktion, auch nicht wenn man das betreffende Oel etwa 8 Tage lang auf dem Wasserbade mit derselben unter öfterem Umrühren erhitze.

Lärchenterpentin und venetianischer Terpentin.

Von Louis Edgar Andés.

Als Lärchenterpentin (Loriet, Lerget, Gloriaharz) bezeichnet man den durch Anbohren der Lärche am Stamme gewonnenen Terpentin, der zu den feinen Sorten desselben seiner geringen Färbung und namentlich seines eigentümlichen, angenehmen Geruches wegen gezählt wird. Der Lärchenterpentin führte auch den Namen venetianischer Terpentin, weil er in früheren Zeiten vielfach über Venedig in den Handel kam. (Heute wird weder in der Provinz Venetien Terpentin aus der Lärche gewonnen, noch über Venedig ein Gramm Terpentin ausgeführt); im französischen Handel versteht man unter »térébenthine de Venise« eine bessere Sorte vom Balsam der Strandkiefer, angeblich jene klare Masse, welche aus den zur Aufbewahrung des Terpentins dienenden Tonnen aussickert.

Nach Wiesner ist echter Lärchenterpentin niemals farblos; seine Färbung liegt zwischen gelblich und bräunlich; er ist frei von allen krystallinischen Einschlüssen, seine Trübung wird durch kleine eingeschlossene Luftbläschen und Wassertröpfchen hervorgerufen. Er klärt sich in dünnen Schichten schon nach kurzer Zeit von selbst, in grösseren Massen allerdings erst nach längerem Lagern. Nach Flückiger fluoresziert geklärter Lärchenterpentin schwach, eine Beobachtung, die ich an einer Anzahl Proben meist machen konnte. Das Harz des Lärchenterpentins dreht die Polarisationssebene nach rechts, das flüchtige Oel desselben nach links. Der Geruch des Lärchenterpentins ist eigentümlich, terpentinartig mit an Zitrone und Muskatnuss erinnerndem Nebengeruch. Der diesem Terpentin stets eigene bittere Geschmack dürfte nach Flückigers Vermutung von Pinipikrin, einem von Kawalir in den Coniferen aufgefundenen Glycerid herrühren. Lärchenterpentin wurde in der letzten Zeit wiederholt untersucht und zwar seine Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln, die Säure-, Ester- und Verseifungszahlen, auch Acetyl- und Methylzahlen wurden bestimmt. Nach Erban und v. Schmidt ist Lärchenterpentin löslich in: Alkohol, Aether, Aceton, Eisessig, Chloroform und Terpentinöl, Methylalkohol, Amylalkohol,

Benzol; fast ganz löslich in: Petroläther; teilweise löslich in: Schwefelkohlenstoff.

E. Dieterich fand folgende Löslichkeitsverhältnisse: völlig löslich in: 90%igem Alkohol, Chloroform, Benzol, Essigäther, Terpentinöl; fast vollständig löslich in: Schwefelkohlenstoff, Petroleumäther, Aether.

K. Dieterich bestimmte:

Säurezahl	mit 66,92 — 68,85
Esterzahl	» 46,27 — 54,94
Verseifungszahl	» 114,56 — 127,71

Beckurts und Bruche fanden:

	I	II	III	IV
Spezif. Gewicht	1,094	1,121	1,160	1,100
Säurezahl	85	76	81	94
Esterzahl	9	5	0	3
Verseifungszahl	85	81	81	97
	V	VI	VII	
Spezif. Gewicht	1,180	1,190	1,060	
Säurezahl	101	98	93	
Esterzahl	0	0	6	
Verseifungszahl	101	98	99	

K. Dieterich bestimmte die

Acetyl-Säurezahl	69,87 — 72,19
» Esterzahl	109,08 — 118,67
» Verseifungszahl	178,95 — 190,86

Gregor fand ebenso wie Bamberger als Methylzahlen die Werte 0.

Das ätherische Oel des Lärchenterpentins besteht nach Tschirch und Weigel zum grössten Teil aus leichtflüchtigen, zum kleinen Teil aus schwerflüchtigen Anteilen, die vielleicht hochsiedende Polyterpene sind. Ausser dem ätherischen Oel enthält der Lärchenterpentin noch freie Harzsäure, ein Resen, Bitterstoff und Farbstoff. Nach denselben Forschern ist der Terpentin esterfrei, und die gefundenen Verseifungszahlen beruhen darauf, dass die Harzsäuren mehr oder weniger Alkali zu binden vermögen.

Im Handel kommen nun in jüngerer Zeit neben dem als echten Lärchenterpentin gekennzeichneten und leicht bestimmbareren Produkten Kunstprodukte unter dem Namen venetianischer Terpentin vor, so dass man die

beiden Namen nicht mehr für ein und dasselbe Produkt als gleichbedeutend auffassen darf, wie es früher vielfach der Fall gewesen ist.

Man versteht heute unter venetianischem Terpentin besonders klare, dickflüssige Substanzen von wesentlich anderem Geruch als Lärchenterpentin, jedoch denselben Zwecken in der Lack- und Siegellackfabrikation dienend wie dieser, und der Name »venetianischer Terpentin« ist zu einer Qualitätsbezeichnung geworden, die aber weder mit der Herleitung von der Lärche noch mit Venedig oder Venetien als Ursprungsort in irgend einer Verbindung steht. Dickflüssigkeit, Klarheit und die Eigenschaft elastisch zu machen, sind die Forderungen, die man an diesen venetianischen Terpentin stellt. Diese venetianischen Kunstterpentine, denen in erster Linie die Eigenschaft, sich durch eine Flamme entzünden zu lassen, mangelt, sind verschiedene Mischungen von Harz, Harzöl, vielleicht auch Elemi, sowie Terpentinöl, die sich ausnahmslos in 90 % igem Alkohol nicht vollkommen lösen, sich aber in demselben verteilen, beim Stehen sich als Flüssigkeit abscheiden und beim Schütteln mit dem Alkohol Emulsionen bilden. Ich habe in den letzten Monaten gegen 30 Sorten venetianischer Terpentine (darunter zwei von chemischen Fabriken in Oberitalien) untersucht und alle als Kunstprodukte erkannt, so dass man dermalen sehr genau zwischen den Bezeichnungen »Lärchenterpentin« und »venetianischer Terpentin« unterscheiden und auch die Preisverhältnisse berücksichtigen muss.

Nach Hoffmann ist künstlicher venetianischer Terpentin frei von Terpentinöl (dem wertvollsten Bestandteil desselben) und verhält sich vollkommen anders als Lärchenterpentin. Schaal stellt solchen künstlichen Terpentin (der aber nicht als Lärchen- oder venetianischer Terpentin, sondern einfach als Terpentin bezeichnet wird) aus Coniferenharzen und zwar so dar, dass man diese im Vakuum abdestilliert (bei 270° C.) und dann mit Terpentinöl im luftverdünnten Raum übertreibt.

E. Dieterich fand für solches Produkt: Säurezahl=98,79; Esterzahl=0,88; Verseifungszahl=97,66. In den Helfenberger Annalen von 1893 erwähnt E. Dieterich Lösungen von Harzen in Harzölen, die für venetianischen Terpentin verkauft werden. Von derartigen Lösungen sind nach v. Itallie die Säurezahlen $\bar{a}$ und Verseifungszahlen $\bar{h}$ ungefähr gleich, während bei guten Terpentinarten die Säurezahl $\bar{a}$ 70 und die Verseifungszahl $\bar{h}$ 120 ist.

Die Bestimmung, ob ein Lärchenterpentin oder ein Kunstprodukt vorliegt, ist nicht be-

sonders schwierig, da der Geruch, die Entflammbarkeit und die Löslichkeitsverhältnisse in 90 % igem Alkohol genügende Anhaltspunkte geben, immerhin aber gehört eine sichere und feinere Geruchsempfindung dazu.

Hirschsohn hat in dem Verhalten des gewöhnlichen Terpentins zu Ammoniakflüssigkeit ein Mittel gefunden, welches nicht nur die sichere Unterscheidung der beiden Terpentine (Lärchen- und gewöhnlicher Terpentin), sondern bis zu einem gewissen Grade auch den Nachweis des gewöhnlichen Terpentins im Lärchenterpentin ermöglichen soll: Uebergiesst man eine kleine Menge des gewöhnlichen Terpentins in einem Reagenzglas mit Salmiakgeist von 0,96 spezif. Gew., so verteilt sich der Terpentin nach und nach in der Flüssigkeit zu einer Milch; behandelt man in der gleichen Weise den Lärchenterpentin, so bleibt die Flüssigkeit klar. Versucht man den Terpentin mit einem Glasstäbchen zu verteilen, so beobachtet man, wie der Lärchenterpentin sich anfangs, scheinbar ohne Veränderung, wie eine ölige Masse in der wässrigen Flüssigkeit verhält, um bei weiterem Rühren allmählich in eine halbfeste, farblose, undurchsichtige Masse überzugehen, wobei die Flüssigkeit nur eine schwache Trübung zeigt; der gewöhnliche Terpentin dagegen zergeht sofort und bildet eine Milch, die nach kurzer Zeit zu einer Gallerte erstarrt, namentlich, wenn auf 1 Teil Terpentin etwa 5 Teile Salmiakgeist genommen wurden.

Lärchenterpentin mit 50 % gewöhnlichem Terpentin verteilt sich sehr leicht in Salmiakgeist, die Mischung wird nach etwa fünf Minuten fest und beim Einstellen in kochendes Wasser klar; eine Mischung mit 30 % gewöhnlichem Terpentin verteilt sich ebenfalls leicht, wird nach etwa 10 Minuten fest und im Wasserbade klar; mit 20 % gewöhnlichem Terpentin erhitzt, zergeht die Probe ziemlich leicht zu Milch, wird nicht fest aber im Wasserbade klar; Beimischungen von weniger als 20 % des gewöhnlichen Terpentins lassen sich jedoch nur nachweisen, wenn man einen unzweifelhaft reinen Lärchenterpentin zum Vergleich in der Hand hat.

Mischungen von Lärchenterpentin mit nicht weniger als 30 % gewöhnlichen Terpentins lassen sich auch einigermaßen sicher mit 80 % igem Alkohol erkennen. Wird nämlich ein Teil Terpentin mit 30 Teilen Alkohol übergossen und geschüttelt, so entsteht beim Lärchenterpentin eine feste klare Lösung, während vom gewöhnlichen Terpentin über die Hälfte des Quantums sich nach kurzer Zeit abscheidet. K. Dieterich bezeichnet diese

Methode als nicht einwandfrei, doch mag sie immerhin in Zweifelsfällen herangezogen werden. Der Wert der S. Z. d. und der Verseifungszahl h geht doch wohl schon daraus hervor, dass der gewöhnliche Terpentin eine viel höhere S. Z. d. als der venetianische (d. h. Lärchen-) Terpentin zeigt und grössere Zusätze von ge-

wöhnlichem zu Lärchenterpentin in diesen Werten wohl erkannt werden können. Als interessant und bemerkenswert für den Wert der Acetylzahlen sei noch hervorzuheben, dass nicht nur die S. Z. d., sondern auch die Acetylsäurezahlen beim gewöhnlichen Terpentin viel höher als beim Lärchenterpentin liegen.

Ueber Schmierölfabrikation in Baku.

Von A. Ragosine, Palembang, Sumatra.

Bezugnehmend auf die Artikel von J. Berg¹⁾ »Die technisch wirtschaftlichen Verhältnisse in der Schmierölfabrikation zu Baku« und von Dr. Aisinman²⁾ »Destillations- und Raffinationsmethoden der Schmierölfabrikation«, möchte ich hier einige Gedanken hinzufügen, zum Zwecke, die herrschenden Verhältnisse von einem anderen Standpunkte aus zu beleuchten.

Meiner Ansicht nach hat Herr J. Berg vollkommen Recht, wenn er behauptet, dass »bei der jetzt üblichen Methode die erzielten Resultate recht kläglich sind«. Jedoch darf man nicht vergessen, dass dieser Standpunkt ein rein »technischer« ist. Man kann wohl als Axiome annehmen, dass die Aufgabe der Technik in jeder beliebigen Branche der Industrie sei: »mit dem Minimum der Ausgaben das Maximum an wertvollen Produkten herzustellen«. Es bezieht sich jedoch das Wort »Maximum« immer auf den Handelswert der erzielten Produkte. Die Funktion, deren Maximum gesucht wird, muss also eine Form haben:

$$a = x y$$

wobei $x =$ die % der Ausbeute und

$y =$ der Verkaufspreis der Ware.

Hat es der Techniker so weit gebracht, dass sein x so nahe wie möglich an 100 % geworden ist und die gute Qualität der Ware einen hohen Wert für y versichert, so hat er eben das Ideal erreicht.

Bei einem Rohprodukte aber, aus welchem notwendigerweise mehrere verschiedene Waren gemacht werden, sieht diese Formel komplizierter aus. In diesem Falle ist:

$$a = x_1 y_1 + x_2 y_2 + x_3 y_3 + \dots$$

wobei natürlich die Summe

$$x_1 + x_2 + x_3 + \dots \cong 100 \% \text{ bleiben muss.}$$

Auch hier herrscht das Bestreben, diese Summe aller $x_1 + x_2 + x_3 + \dots$ so nahe wie möglich an 100 % zu bringen. Nun ist aber in diesem Falle von den relativen Werten der einzelnen Preise $y_1 y_2 \dots$ sehr abhängig, auf

welche Weise die Grösse a ihr Maximum erreichen könne. Wollen wir nun diese Ansicht zur Erklärung der Bakuer Verhältnisse anwenden, so finden wir, wie es Dr. Aisinman ganz richtig erwähnt, dass man nur eine Sorte von Schmieröl — das Maschinenöl in sehr grossen Quantitäten absetzen kann, während die anderen Sorten (Solaröl, Spindelöl und Cylinderöle) nur einen beschränkten Markt finden. Für diese Sorten sind öfters die respektiven Preise $y_2, y_3 \dots$ alle $= 0$.

Daraus folgt, dass es sehr unzweckmässig wäre, wenn alle Fabriken an diesen Sorten ihr Maximum produzieren würden. Ich will aber im Laufe der weiteren Auseinandersetzung zeigen, dass es heutzutage für viele Fabriken unvorteilhaft ist, auch bei der Fabrikation von Maschinenöl eine Maximalausbeute aus dem Residuum zu erreichen.

Genaue Ziffern lassen sich hier nicht feststellen, weil jede einzelne Fabrik nicht nur von den allgemein herrschenden Verhältnissen abhängig ist, sondern auch von speziellen Bedingungen, wie z. B. vom Rohmaterial, welches ihr zur Verfügung steht und auch von der Zweckmässigkeit ihrer technischen Einrichtung. Thatsache ist, dass die meisten Schmierölfabriken viel weniger aus dem Residuum bekommen, als darin enthalten ist.

Als Beispiel will ich hier erwähnen, dass während die Schmierölfabrik von Schibaëff & Co. in den Jahren 1887—1889 unter der Leitung von V. J. Ragosine circa 40 % Maschinenöl erzeugte, eine andere sehr grosse benachbarte Fabrik zu derselben Zeit nur 20 % davon produzierte.

Jeder, der sich in Baku mit Schmierölfabrikation befasst hat, weiss, dass das Residuum, welches man dort von verschiedenen Petroleumfabriken bezieht, keineswegs gleich gut für die Schmierölfabrikation ist. Bekanntlich ist das Residuum von Bibi-Eibat zur Schmierölfabrikation gar nicht geeignet; aber auch dasjenige aus dem Rohöl von Balachany-Sabuntschy ist mit

¹⁾ Chemische Revue 1901, Heft 6 und 7.

²⁾ Chemische Revue 1902, Heft 1.