Prof. Graf und Dr. Neddin. Die Dampfkessel- und Gasometerfabrik Braunschweig konstruiert einen Apparat zum Entwässern von Kohlenwasserstoffen, insbesondere Erdölen¹⁾, Delhotel²⁾ einen Apparat zur Wiedergewinnung des für Reinigung von Stoffen verwendeten Benzins³⁾,

¹⁾ Petr. Rev. X, p. 250.

²⁾ Chem. Rev. 1904, p. 289. Zeitschr. f. ang. Chem. 1904, p. 1837.

³⁾ Zeitschr. f. ang. Chemie 1904, p. 1631. Frz. P. 344848.

Martini und Hüneke¹⁾ eine Einrichtung zum Fortdrücken von Rohpetroleum und anderen, explosible oder selbstentzündliche Gase entwickelnden Flüssigkeiten.

Das engl. Patent von Branson (3490, 1904) schützt einen Messapparat für sehr flüchtige Flüssigkeiten²⁾. (Schluss folgt.)

¹⁾ D. R. P. 153 703. Zeitschr. f. ang. Chemie 1904, p. 1684. Zus. z. P. 146 161, 150 712.

²⁾ Petr. Rev. XI, 1904.

Zum Dr. G. Fendler'schen Nachweis fremder Farbstoffe in Fetten.*)

Von Dr. Fritzsche.

Verf. bespricht Methoden des Nachweises fremder Farbstoffe in Fetten und behandelt in erster Linie die in den Ausführungsbestimmungen zum Fleischbeschaugesetz vom 3. Juni 1900 vorgeschriebene Methode. Er kommt zu dem Schluss, dass diese Methode deshalb zu Irrtümern führen kann, weil der Begriff »deutlich gelb« kein bestimmter ist. Darin stimme ich ihm vollkommen bei, aber ich erinnere hinsichtlich der vermeintlich irrtümlichen Beurteilung der Anwesenheit fremden Farbstoffes in Fetten, Premier jus etc., vor allem daran, dass die Beurteilung längst keine derartigen Schwierig-

keiten bei Befolgung der amtlich vorgeschriebenen Alkohol-Methode demjenigen bereitet, der nicht, wie Verf., nur einige, sondern hunderte von Premier jus-Proben auf die Anwesenheit fremden Farbstoffes prüft. Ausserdem sind gerade an sich zweifelhafte Waren selten so gleichartig beschaffen, dass man mit voller Sicherheit annehmen kann, dass die Stichprobe eines zweiten, beliebigen Packstückes genau dieselbe Beschaffenheit und dieselben Fehler zeigt, wie die des ersten, sodass mit grösster Wahrscheinlichkeit bei Verf.'s Untersuchungen nicht diejenigen analogen Stichproben zur Untersuchung vorgelegen haben, die zuvor Anlass zur Beanstandung gaben.

*) Diese Zeitschrift Heft 9 und 10, Jahrgang 1905.

Aufgaben und Ziele des Ausschusses 9

des Deutschen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik.

Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Verbandes zu Dresden am 16. Oktober 1905

Von Professor Dr. D. Holde.

Meine Herren! Wie manchem von Ihnen bekannt sein dürfte, bestand die ursprüngliche Aufgabe der vor etwa 10 Jahren unter dem Vorsitz des Herrn Professors Kast eingesetzten Kommission 9 ausschliesslich in der Schaffung einheitlicher Prüfungsmethoden zur Untersuchung von Schmierölen.

Ueber diese Arbeit ist der Hauptversammlung im Jahre 1900 eine Vorlage vom Ausschuss überreicht worden.

Während nun seitdem infolge von verschiedenen Anregungen auch die Schaffung einheitlicher Prüfungsmethoden für Leuchtpetroleum, Gasöl, Paraffin usw. in das Arbeitsgebiet des Ausschusses aufgenommen und Ihnen in der heute überreichten Vorlage bereits das vorläufige Ergebnis dieser Arbeit vorgelegt wurde, ist die Diskussion über die Schmierölprüfungsverfahren nicht zum Stillstand gekommen. Der Ihnen vorgelegte Bericht enthält daher auch diejenigen Beschlüsse, durch welche die Vorlage von 1900, die Schmieröle betreffend, ergänzt oder modifiziert worden ist.

Man hatte schon vor etwa 2 Jahrzehnten richtig erkannt, dass in der gesamten Industrie, bei den Eisenbahnverwaltungen, bei der Kriegs- und Handelsmarine usw. für Mineralschmieröle ausserordentliche Summen bezahlt wurden, ohne dass man über genügend zuverlässige oder gar einheitliche Methoden zur Feststellung des Wertes jener Stoffe verfügte. Die Mehrzahl der Chemiker hatte aus leicht begreiflichen Gründen kaum Interesse für diese wenig reaktionsfähigen Stoffe, die aus den höchstsiedenden Oelen des Rohpetroleums bestanden. Das Bedürfnis aber, angesichts der gesteigerten Einfuhr der Mineralöle aus Russland, Amerika, Galizien Klarheit über die Wertbeurteilung dieser Stoffe im Vergleich zu Rüböl und anderen fetten Oelen zu erhalten, welche Deutschland produzierte, und der Wunsch, einheitliche Prüfungsmethoden für die neuen Schmieröle zu gewinnen, führte zunächst auf Anregung des Verbandes deutscher Müller zur Gründung der Abteilung für Oelprüfung in der ehemaligen königlichen Versuchsanstalt, dem jetzigen königlichen Materialprüfungsamt, und etwa 10 Jahre später zur Einsetzung der Kommission 9 im Deutschen Verbande für die Materialprüfungen der Technik.

Bei den Arbeiten des Ausschusses, dem Vertreter der deutschen und österreichischen Erdöl-, Fett- und Paraffinindustrie, der Eisenbahnbehörden, der staatlichen deutschen und österreichischen Versuchsanstalten und öffentlicher chemischer Laboratorien angehören, hat sich das System der Unterausschüsse gut bewährt, und es konnte

hierdurch wenigstens die technische Arbeit angemessen verteilt werden. In umfangreichem Masse haben uns die Kgl. Bayerischen Staatsbahnen durch ihren Chefchemiker Herrn Dr. L. Eger, zu wiederholten Malen, auch zur heutigen Versammlung, die Eisenbahndirektion Berlin durch Herrn Geheimrat Rustemeyer ihre Erfahrungen bezüglich der Schmieröle, des Petroleums und der Gasöle zugänglich gemacht. Prof. Dr. Haass übermittelte uns fortgesetzt die Erfahrungen der Grossherzoglich chemisch-technischen Versuchsanstalt Karlsruhe. Die sächsisch-thüringische Mineralölindustrie hat uns durch den Direktor der Riebeck'schen Montanwerke, Herrn Dr. Krey, ihre Anschauungen über die Bewertung der Braunkohlenteerprodukte übermitteln lassen, und mehrere wichtige Beiträge aus dem Laboratorium der letzteren Fabrik lieferte bezüglich der Prüfung von Gasölen, Petroleum, Paraffin usw. Herr Dr. E. Gräfe. Die unseren fortlaufenden Arbeiten am nächsten stehende deutsche Erdölindustrie und diejenige Oesterreich-Ungarns sind in bester Weise durch die Herren Dr. M. Albrecht und Dr. Böhm, welche fast 3 Jahrzehnte in diesen Industrien als erste Fachmänner tätig sind, vertreten. Aber wir freuen uns noch der Mitarbeit vieler anderer tüchtiger Fachkollegen, deren Verdienste wenigstens hier zu erwähnen ich nicht unterlassen möchte. Ich komme nun zu den

1. chemischen Gesichtspunkten in der Schmierölfrage. Wer an die Vereinbarung von Prüfungsverfahren herangeht, wird sich darüber klar sein wollen, mit was für Körpern er zu tun hat und auf was für Eigenschaften sein Augenmerk zu richten ist. Das Interesse des Chemikers an den Schmierölen ist, wie ich schon andeutete, noch vor 2 Jahrzehnten ein geringes gewesen.

Während sich aus dem unansehnlichen Steinkohlenteer mit Leichtigkeit durch Destillationen, Filtrieren, Pressen usw. Karbolsäure, Benzol, Naphthalin, Anthracen usw. abscheiden lassen und wir aus diesen Stoffen wiederum durch Einwirkung von starker Salpetersäure, Schwefelsäure usw. schöne Farbstoffe, Heilmittel, Explosivstoffe oder die Zwischenprodukte, welche uns zu jenen Körpern hinführen, erhalten, sind die hochsiedenden, durch Destillation des Rohpetroleums erhaltenen Schmieröle für den Chemiker reizlose Körper, deren chemische Konstitution oder innerer atomistischer Aufbau noch in Dämmerlicht gehüllt ist. Sie geben, welchen Agentien sie auch ausgesetzt werden, weder wohlriechende, noch schön gefärbte, noch kristallisierte, noch als Desinfektionsstoffe oder als Sprengstoffe brauchbare Körper. Wohl hat es in den letzten Jahren in Russland und Rumänien nicht an Versuchen gefehlt, aus den hochsiedenden Oelen des Rohpetroleums Riechstoffe, Farbstoffe, Lackgrundlagen, Seifen, Desinfektionsstoffe usw. herzustellen. Diese Versuche, unter denen diejenigen Zelinskys und Edieleanus' im Vordergrund stehen, haben aber noch nicht wirtschaftliche Bedeutung erlangt, am wenigsten für Deutschland, wo Rohpetroleum fast zehnmal so teuer ist als Kohle und dementsprechend Steinkohlenteer auch höchstens halb so viel als Erdöl kostet.

Wir kennen von den Mineralschmierölen vorläufig nur die Elementarzusammensetzung, welche mit anderen auch von Engler schon betonten Gesichtspunkten darauf hinweist, dass wir es in ihnen mit hochmolekularen sogenannten Polymerisations- und Kondensationsprodukten ungesättigter Kohlenwasserstoffe zu tun haben.

Die einzige chemische Reaktion, welcher in der Erdöltechnik die Schmieröle ausgesetzt sind, und welche übrigens auch in unsere Vereinbarungen bezüglich der sogenannten Benzinreaktion hinüberspielt, besteht in der Behandlung mit konz. Schwefelsäure, wobei färbende und die Verharzung begünstigende Stoffe, mit ihnen aber auch unerwünschterweise grosse Mengen veränderten Schmieröls als minderwertiges Säureharz mit ausgefällt werden. In diesen schon wiederholt von Zaloziecki und anderen Forschern untersuchten Abfallstoffen ist vielleicht das noch zu löfende Geheimnis des chemischen Aufbaus der Mineralschmieröle wenigstens teilweise verborgen.

Davon ausgehend, dass der innere atomistische Aufbau oder die sogenannte Konstitution der Mineralschmieröle noch zu wenig erforscht und auch zu verwickelt sind, als dass wir aus ihnen jetzt schon Wertfaktoren für die technische Beurteilung der Schmieröle ableiten können, haben meine Kollegen und ich im Ausschuss 9 zunächst versucht, mit realeren Aufgaben an die Schmieröle heranzugehen, indem wir feststellten, wie diese sich als Ganzes in Rücksicht auf den Schmiervorgang gegenüber Erhitzung, Abkühlung, Luftwirkungen usw. verhielten, und indem wir diese Eigenschaften und deren Veränderung durch genaue Prüfungsverfahren klar zu umgrenzen suchten.

Wir haben so unter ständiger Fühlungnahme mit den Bedürfnissen und Anforderungen bzw. Erfahrungen der Praxis die Schmierölprüfung in eine Reihe von systematisch verfolgten Einzelfragen zerlegt und glauben, dass bei diesem Vorgehen schon ein ansehnliches Stück Terrain gewonnen ist. Die in den letzten Jahren mehrfach aufgetauchten Vorschläge zur Feststellung des Gesamtreibungswertes von Schmierölen auf neuen Oelprobiermaschinen, die manchmal mit einem Schlage die ganze Schmierölfrage lösen sollten, haben wir einstweilen nicht in den Kreis unserer Vereinbarungen gezogen, weil einerseits hauptsächlich einfachere, klar bewertbare Zahlen liefernde Betriebsanalysen und Laboratoriumsprüfungen den Gegenstand unserer Vereinbarungen bilden sollten, andererseits aber auch die fraglichen neueren Maschinen noch nicht genügende Anerkennung in allen massgebenden Kreisen gefunden haben. Wir werden aber alle Fortschritte auf diesem Gebiete aufmerksam verfolgen und gegebenenfalls auch hier Vereinbarungen an der Hand anerkannter, für den Laboratoriumsbetrieb geeigneter, also nicht zu teurer Maschinen zu treffen bestrebt sein.

2. Uebersicht über einzelne Vereinbarungen chemischer Prüfungen. a. Prüfung auf Reinheit. Eine der ersten vom Verbraucher gestellten Fragen, diejenige nach der Reinheit des zu verwendenden Mineralschmieröls, nach der Gegenwart von fremden Zusätzen und Verfälschungen, ist durch einheitliche Prüfungen verhältnismässig leicht zu beantworten. Die von mir einleitend hervorgehobene ausserordentliche Reaktionsträgheit der Mineralöle, ihre Unangreifbarkeit gegenüber der Einwirkung starker Laugen, welche letzteren z. B. wohl fette Oele, Wollwachs usw. verseifen, Mineralöle aber unverändert lassen, oder gegenüber mässig starken Säuren, welche mit anderen Oelen Farbenreaktionen geben, ihre Schwerlöslichkeit in Alkohol usw., lassen leicht die Gegenwart fetter Oele, Harze, Steinkohlenteeröle usw. in Mineralölen erkennen. Nur kompliziertere Mischungen machen grössere, oft sehr bedeutende Schwierigkeiten bei der Analyse.

b. Wassergehalt. Gewisse Schwierigkeiten machte bisher noch die durch Ermittlung des Gewichtsverlustes beim Erhitzen oder auf andere Weise erfolgte Bestimmung des Wassergehalts in wasserreichen Rohölen, Schmierölen, wasserlöslichen Bohrlölen und konsistenten Fetten. Ueber die Prüfung letzterer Produkte liegen noch keine besonderen Vereinbarungen seitens des Ausschusses vor; sie sollen aber noch später getroffen werden.

Nach dem neuen Verfahren von Dr. Marcusson nun, welcher eine gewogene grössere Menge des zu prüfenden Fetts mit Xylol destilliert und das Destillat in einem unten eng ausgezogenen graduirten Zylinder auffängt, kann man die Menge des Wassers sehr genau bestimmen. Das Wasser setzt sich unterhalb des spezifisch leichteren Xylols im Destillat nach dem Erwärmen sofort ab. Das beschriebene sehr vielseitig anwendbare Verfahren dürfte sich daher zur Aufnahme in spätere Vereinbarungen empfehlen.

c. Benzinprobe. Lange Verhandlungen, die aber jetzt zu einem befriedigenden Abschluss gelangt sind, haben in der Kommission die Vereinbarungen über den Reinigungsgrad an und für sich unverfälschter, zusatzfreier dunkler Eisenbahnwagenöle und Zylinderöle veranlasst. Letztere Öle geben nämlich, wenn sie in der Fabrik nicht genügend mit konz. Schwefelsäure zwecks Abscheidung der Asphaltharze behandelt sind, beim praktischen längeren Gebrauch in dünner Schicht in den Schmiervorrichtungen der Wagenachsen oder in den feinen Schmierkanälen der Dampfzylinder, besonders bei Heissdampfmaschinen, sehr störende Verharzungen und Eindickungen, oder auch in den Zylindern selbst Rückstände. Die ungenügende Reinigung der Öle in dieser Hinsicht zeigt sich nun bei der sog. Benzinprobe, indem asphaltreiche Öle mit Petroleumbenzin geschüttelt hochschmelzenden Asphalt ausscheiden. Die Schwierigkeit der einheitlichen Ausführung der Benzinprobe bestand bisher darin, dass die Benzine des Handels, wie z. B. auch bekanntlich die Automobilbenzine, bei gleichem spez. Gewicht oft nicht gleich hoch sieden und je nach ihren Siedegrenzen verschieden grosse Asphaltmengen ausscheiden. Die Benzinprobe war deshalb bisher einer der heikelsten Punkte in der Verarbeitung des deutschen Erdöls und in dem Abnahmeverkehr zwischen den Bahnverwaltungen und den Lieferanten. Die weniger asphaltreichen ausländischen Öle haben die Benzinprobe überhaupt nicht zu fürchten. Nunmehr hat der Ausschuss aber die Beschaffung eines sog. Normalbenzins beschlossen, das von einer Fabrik unter Kontrolle des Materialprüfungsamts hergestellt und für alle Prüfungsstellen bei Behörden, Fabriken usw. unter Plombenverschluss vorrätig gehalten wird. Dieses Normalbenzin wird den Interessenten in amtlich plombierten Gefässen in ähnlicher Weise zugänglich sein, wie dies beim Normalsand für die Zementprüfungen, beim Normalamylacetat für die photometrischen Prüfungen, beim Normalhauptpulver für die Gerbstoffprüfungen usw. der Fall ist.

d. Amylalkoholprobe. Als eine Aufgabe der Zukunft, die zur Zeit noch nicht praktisches Interesse hat, aber in der heutigen Vorlage schon angedeutet ist, wäre festzustellen, inwieweit die schöne Daeschnersche Reaktion zur Abscheidung des Asphalts mittels Amylalkohol sich für analytische Zwecke im Vergleich zur Benzinprobe und zu der von mir vorgeschlagenen und für Heissdampfzylinderöle vielfach benutzten Abscheidung des Asphalts mittels 96prozentigem Alkohol in ätherischer Lösung eignet.

e. Veraltete Prüfungen auf Reinigungsgrad. Der Ausschuss 9 hat es auch als seine Aufgabe betrachtet, veraltete und direkt als falsch erkannte Prüfungen zu streichen. So hat er z. B. die lange durch die Handbücher und alte Lieferungsbedingungen hingeschleppte Bestimmung von Harz in Mineralöl durch Messung der in konz. Schwefelsäure löslichen Anteile, die Prüfung auf Asphalt durch Beobachtung der beim Schütteln mit mässig starker Schwefelsäure entstehenden Färbung als veraltet abgetan und damit angeregt, dass nicht etwa in die Lieferungsbedingungen Bestimmungen aufgenommen werden, die nur eine unnötige Belastung der Industrie und des ganzen Prüfungsverfahrens darstellen.

Die Begriffe Harz und Asphalt sind heute immerhin wesentlich schärfer als vor 2 Jahrzehnten gekennzeichnet.

Ich komme nun zu den

3. Vereinbarungen über physikalische Prüfungen. a. Zähigkeit. Für die Bestimmung der wichtigsten Konstante, der Zähigkeit der Öle hat der Ausschuss den Englischen Apparat mit den im Materialprüfungsamt eingeführten Verbesserungen und Abkürzungsverfahren angenommen.

Es steht übrigens zu hoffen, dass wir nach neueren Arbeiten von Ubbelohde auch in die Lage kommen werden, nicht nur auf geeigneten Glaskapillaren die innere Reibung der Öle genau zu bestimmen, sondern auch aus den sogenannten Flüssigkeitsgraden nach Engler durch eine geeignete Umrechnungsformel mit Hilfe eines Diagramms die absoluten Werte der inneren Reibung oder die wirkliche spezifische Zähigkeit der Öle, bezogen auf Wasser, zu berechnen, und der Ausschuss wird sein Augenmerk darauf richten müssen, die Ergebnisse der hier angedeuteten Untersuchungen, besonders soweit die Beibehaltung des Englischen Apparats zur Erzielung der erwähnten genauen Werte in Frage kommt, zu verwerten.

b. Kältepunkt. Eine der wichtigsten Anforderungen, insbesondere bei Schmierung von Eisenbahnwagen, ist bekanntlich ein möglichst tief liegender Kältepunkt. Als wir vor etwa 15 Jahren in der alten Königlichen Versuchsanstalt die verschiedenen Verfahren zur Kälteprüfung im Auftrage der Königlichen Eisenbahndirektionen prüften, da war eine grosse Mannigfaltigkeit von Apparaten vorhanden, und ebenso mannigfaltig waren auch die Ergebnisse der Prüfungen. Man einigte sich schliesslich auf ganz bestimmte Abmessungen der Proberöhren, auf eine bestimmte Höhe des auf die Oberfläche wirkenden Drucks usw. Aber trotz Benutzung gleichgebauter Apparate wurden bei gleichen Ölen noch an verschiedenen Prüfungsstellen um mehrere, ja bis zu 5° und darüber abweichende Kältepunkte gefunden. Es wurde nachgewiesen, dass diese Abweichungen nicht etwa auf Verunreinigungen der Öle, sondern auf physikalische Nachwirkungen infolge von Temperaturschwankungen im Öl vor den Versuchen zurückzuführen sind, denn blosses Erhitzen auf + 25° genügte in einzelnen Fällen schon, den Erstarrungspunkt eines Oeles wesentlich höher zu setzen.

Auch die nahezu vaselineartigen Zylinderöle, welche z. B. im Interesse einer bequemerer Handhabung im Betrieb bei + 15° noch fließen sollen, zeigen weit oberhalb 0° wechselnden Erstarrungspunkt, je nach den Temperatureinflüssen und der Bewegung, der die Öle vor der Prüfung ausgesetzt waren.

Auf Grund aller dieser Erfahrungen haben wir im Ausschuss 9 genaue Festsetzungen nicht nur über die Apparate, sondern auch über die Vorbehandlung der Öle bei Bestimmung des Kältepunktes und der Konsistenz bei Zimmerwärme aufgenommen. Die Öle werden hiernach nicht nur im Anlieferungszustand, sondern auch nach dem Erhitzen auf 50° oder 100° und darauf folgender ruhiger Abkühlung auf ihre Konsistenz geprüft. Grosse Abweichungen, die noch vor 10 Jahren bei den Prüfungen so häufig vorkamen und zu Weiterungen zwischen den Abnehmern und Lieferanten führten, sind jetzt leichter zu vermeiden, und auch ausländische Körperschaften haben unsere Erfahrungen verwertet. Ich brauche wohl kaum zu erwähnen, dass die Anforderungen, die an den tropfbar

flüssigen Zustand der Oele bei starker Abkühlung gestellt werden, sich nicht nur auf die der Winterkälte ausgesetzten Eisenbahnwagenachsen, sondern auch auf Wagenachsen für Bergwerksbetrieb, auf Eismaschinen usw. beziehen.

c. Flammpunkt, Verdampfungsprobe. Ueber die Flammpunktsbestimmung, welche bekanntlich qualitativ einen Aufschluss darüber gibt, ob leichter verdampfbare Anteile in den Schmierölen enthalten sind oder nicht, sind zwar schon vor längerer Zeit Vereinbarungen getroffen worden. Indessen bedarf einerseits der offene Prober noch gewisser Verbesserungen, andererseits haben die gesteigerten Anforderungen, welche die Entwicklung der Heissdampfmaschinen an die schwere Verdunstbarkeit der Oele stellt, es mit sich gebracht, dass die Bestimmung der Verdampfbarkeit der Menge nach gewünscht wird. Verbesserungen des offenen Probers von Dr. Marcusson, welche der Ausschuss inzwischen angenommen hat, zeigen Ihnen die Figuren, welche ich hier zirkulieren lasse; die Verbesserungen bestehen in mechanischer Führung der Flamme, wodurch die Annäherung an die Oeloberfläche festgesetzt wird, in der Anwendung eines genau regulierbaren Brenners usw., ohne dass die Kosten des Apparats zu hohe werden. Den von mir andererseits gebauten Apparat zur Bestimmung der Verdampfungs- menge habe ich schon früher beschrieben. Welchen Wert die Flammpunktsbestimmung zur Beurteilung der Brauch- barkeit der Oele in der Praxis oft hat, zeigen auch die Erfahrungen, die man mit Oelen für Luftkompressoren mit Schiebersteuerung für Heissdampfmaschinen gemacht hat.

d. Spez. Gewicht und Brennpunkt. Wir haben in unseren Festsetzungen nicht nur, wie ich schon bei der chemischen Prüfung auf Harz und Asphalt erwähnte, darauf geachtet, unsichere und veraltete Prüfungen auszuschalten, sondern wir haben auch, um die Industrie vor Ueberbestimmungen zu bewahren, die auch den Ver- brauchern nichts nützen, in unseren Festsetzungen zum Ausdruck gebracht, wenn gewissen Prüfungen, wie z. B. der spez. Gewichtsbestimmung, der Brennpunktsbestimmung usw. nicht ein zu grosses Gewicht beizulegen war. Die jetzt so aufblühende Wietzer Erdölindustrie verarbeitet ein für Eisenbahnschmierung sehr brauchbares, aber spezifisch sehr schweres Oel, deshalb ist es in unseren Vereinbarungen zum Ausdruck gebracht, dass die spez. Gewichtsbestimmung hauptsächlich zur Identifizierung der Herkunft usw., nicht aber zur sonstigen Wertbeurteilung dienen soll. Diese Anschauungen stehen auch mit den neuen Lieferungsbedingungen der Eisenbahnbehörden im Einklang.

4. Abgrenzung der Prüfungsverfahren. Eine Ueberbestimmung scheint mir auch die neuerdings in Lieferungsbedingungen aufgetauchte Vorschrift zu sein, dass Oele für Luftkompressoren keinen freien Sauerstoff enthalten sollen. Erstens ist diese Anforderung überhaupt nicht zu erfüllen, weil die Oele alle etwas gelöste Luft enthalten, und zweitens scheint die Befürchtung, dass die kleinen ursprünglich im Oel enthaltenen Mengen freien Sauerstoffs die Explosionsgefahren in den mit komprimierter Luft arbeitenden Zylindern befördern sollten, doch mindestens etwas übertrieben zu sein.

M. E. wird es sich empfehlen, dass der Ausschuss in seinen späteren Beratungen nicht nur zu dieser Frage, sondern überhaupt zu den bei Spezialölen, wie Kompressorölen, Transformatorenölen, Gasmotorenölen, Heissdampf- zylinderölen, konsistenten Fetten, Werkzeugmaschinenölen, wasserlöslichen Oelen, Vaseline, Paraffinölen, Eismaschinen- ölen, im einzelnen vorzunehmenden Prüfungen Stellung nimmt, in ähnlicher Weise, wie er dies in der Ihnen heute über- reichten Vorlage bei Leuchtpetroleum, Gasöl, Putzöl usw. getan hat. Wir sind natürlich weit davon entfernt, die Lieferungsbedingungen etwa derart beeinflussen zu wollen, dass wir Grenzwerte für bestimmte Eigenschaften vor- schlagen. Wir wollen aber so weit wie möglich immer zum Ausdruck bringen, welche Prüfungen wir für nötig erachten und welche wir als unnötig ausschliessen wollen. Wenn wir in dieser Beziehung gelegentlich zu weit gehen, so bietet sich in der öffentlichen Kritik, der unsere Beschlüsse ausgesetzt sind, ein Mittel, um berechtigte Einwände wirksam zum Ausdruck zu bringen. Solche Aeusserungen gehen ständig bei uns ein, sie sind auch zur heutigen Vorlage eingegangen und ich kann sie auf Wunsch gleich hier kurz besprechen. Lassen Sie mich nun noch kurz einige Worte über

5. Neue Gebiete für Vereinbarung von Prüfungen und Bezeichnungen sagen.

Eine wichtige Aufgabe, deren Bearbeitung auch schon in der Kommission 34 des Internationalen Verbandes für die Materialprüfungen der Technik unter Leitung von Prof. G. Lunge in Angriff genommen ist, betrifft die Herbeiführung einheitlicher Bezeichnungen und Prüfungen auf dem Gebiete der Asphalte, Pech und sonstigen festen Bitumina, welche als Baustoffe zum Isolieren gegen Feuchtigkeit, als Lackgrundlage usw. benutzt werden. Nachdem wir in der Schmelzpunktsbestimmung nach Krämer-Sarnow und in den vor einigen Jahren im Materialprüfungsamt, von E. Donath, G. Lunge und Krepelka u. a. ausgearbeiteten chemischen Ver- fahren Mittel erhalten haben, um gewisse wertvolle Unterscheidungen, auch von den goudronähnlichen und als Surrogat für Asphalt oft benutzten Raffinationsabfällen der Mineralölindustrie, zu treffen, ist auch die Bearbeitung dieser Frage im Ausschuss 9 angeregt worden, und es steht zu hoffen, dass die zurzeit noch entgegenstehenden Schwierigkeiten vor dem Bedürfnisse, auch hier Klarheit zu schaffen, schliesslich doch zurücktreten werden. Es ist viel gewonnen, wenn Begriffe, wie Mineralölrückstand, Abfallharze, Naturasphalt, Pech usw. von autoritativen Körperschaften, soweit es ohne Härte möglich ist, klar umgrenzt werden und im Handel und Verkehr an diesen Festsetzungen eine Richtschnur gewonnen wird.

Nicht minder wichtig und sowohl für die Zollbehörden, als auch die Ceresinindustrie wertvoll wäre es, wenn wir die Prüfung des Rohozokerits und des aus ihm durch Reinigung hergestellten Ceresins in das Gebiet unserer Vereinbarungen aufnehmen würden. Ein Anlass hierzu liegt um so mehr vor, als wir die Vereinbarung von Prüfungen des dem Ceresin verwandten Paraffins schon zu unserer Aufgabe zählen und die Ceresinfälschungen heutzutage eine grosse Rolle spielen.

Meine Herren. Es ist mir nicht möglich gewesen, Ihnen bei der mir zur Verfügung stehenden kurzen Zeit einen umfassenden Ueberblick über alle in der Kommission verhandelten Gegenstände und über alle uns vorschwebenden Ziele zu berichten. Der Wert der Ausschusstätigkeit kommt auch nicht allein in den Verein- barungen zum Ausdruck, die wir Ihnen vorlegen, sondern er beruht auch nicht zum wenigsten auf dem allgemeinen, mit jeder Sitzung wiederkehrenden persönlichen Meinungsaustausch, der den Mitgliedern fortgesetzt wichtige gegenseitige Belehrungen vermittelt, viele neue Arbeiten anregt und das allseitige Interesse an den Gebieten, die

uns als Arbeitsfelder überwiesen sind, in Fluss hält. Ich möchte aber meine Ausführungen nicht schliessen, ohne meinen Herren Kollegen im Ausschuss für ihre jederzeit hilfsbereite Mitarbeit meinen herzlichen Dank an dieser Stelle auszusprechen.

In der an den Vortrag sich anschliessenden Diskussion gab Herr Dr. Treumann, Hannover, seiner Befriedigung über die wertvolle, vom Ausschuss 9 fertiggestellte Vorlage Ausdruck und richtet in Rücksicht auf die in der Vorlage gewählte Bezeichnung der „Viskosität“ als „Flüssigkeitsgrad“ und auf die ebenda vorgeschlagene Einheitstemperatur für die spezifische Gewichtsangabe ($+15^{\circ}$) einige Fragen an den Vortragenden. Letzterer gab zu, dass das Wort „Flüssigkeitsgrad“ als ungeeignete Uebersetzung von „Viskosität“ schon von ihm und manchen anderen Seiten anerkannt, aber vom Ausschuss erst in die Vorlage übernommen worden sei, nachdem es schon lange Zeit bei Behörden und im Verkehr mit Schmieröl eingeführt sei; er selbst halte mit Herrn Dr. Treumann z. B. das Wort „Zähflüssigkeit“ für besser, aber es wird schwer sein, den einmal eingeführten Ausdruck zu beseitigen. Immerhin solle die hier wiederholte Anregung im Auge behalten werden. Die spez. Gewichtsangaben seien, wie der Vortragende erwidert, deshalb besser bei $+15^{\circ}\text{C}$ und nicht, wie manche Bedingungen vorschreiben, bei $+20^{\circ}\text{C}$ anzugeben, weil $+15^{\circ}$ eine in der Fachliteratur allgemeiner übliche Einheitstemperatur als $+20^{\circ}$ sei und man sich doch dem allgemeinen Gebrauch anschliessen müsse.

Dr. Hoffmann, Bochum, drückt den Wunsch aus, dass der Ausschuss in Rücksicht auf tatsächlich vorhandene Bedürfnisse der Praxis, die er z. B. gerade in dem seiner Aufsicht unterstehenden Betriebe sehr empfinden habe, die vom Vortragenden auch bereits gestreifte Frage der unmittelbaren mechanischen Erprobung der Oele auf einer einfachen Oelprobiermaschine in seine Arbeiten hineinbeziehen möchte. Auch der Vorsitzende des Verbandes, Herr Geheimrat Martens, schliesst sich dem Wunsche des Herrn Dr. Hoffmann an und empfiehlt diesem, seine Erfahrungen dem Ausschuss zugänglich zu machen.

Professor Holde stellt in Aussicht, die aufgeworfene Frage in einer der nächsten Sitzungen des Ausschusses zur Beratung zu stellen und wird sich mit Herrn Dr. Hoffmann hierzu in nähere Verbindung setzen.

Anwendung der Jodzahl auf Mineralöle.

Von Dr. Graefe-Webau.*)

Das Vorkommen von ungesättigten Verbindungen in Mineralölen ist schon lange bekannt. Nach Höfer sind sie von Tuttschew im galizischen, von Beilstein und Kurbatoff im Oel von Zarskiji Kolodzi, von Warren und Chandler im pennsylvanischen Rohöl, ferner in grösseren Mengen von Chandler und Peckham im kalifornischen Rohöl nachgewiesen worden, ja der Bergteer von Rangun soll sogar zum grössten Teil aus Aethylenen bestehen. Endlich wiesen nach Höfers Angaben Schorlemer und Chandler im nordamerikanischen Rohöl das Vorkommen der Glieder der Aethylenreihe von C_2 bis C_{11} nach, ausserdem noch $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$, $\text{C}_{20}\text{H}_{40}$, $\text{C}_{21}\text{H}_{42}$ und $\text{C}_{26}\text{H}_{50}$, und aus dem Paraffinöl des schottischen Schiefersteins konnte Schorlemer sogar 3 Glieder der Reihe $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ isolieren, also Körper der Acetylenreihe, deren Vorkommen im Bakuöl auch Markownikoff und Ogloblin feststellten. Dass in verschiedenen Petroleumsorten — so im galizischen, russischen, elsässer und pennsylvanischen — Kohlenwasserstoffe vorkommen, die noch wasserstoffärmer sind als die Olefinreihe, konstatierten Engler und Jezioransky. Sie behandelten zwecks Feststellung der ungesättigten Verbindungen sowohl das Rohpetroleum wie auch die bei der Destillation erhaltenen Fraktionen mit konz. H_2SO_4 und bestimmten den nicht von der Säure absorbierten Anteil. Nun ist aber die Art der Einwirkung der Schwefelsäure auf Mineralöle durchaus nicht eindeutig, es sind vielmehr 3 Wirkungen festzustellen, eine addierende, eine substituierende und eine oxydierende. Dass die Säure ziemlich energisch oxydierend wirkt, zeigt sich daran, dass sie selbst dabei reduziert wird, daher das massenhafte Auftreten von SO_2 beim Behandeln von Mineralölen mit Schwefelsäure. Welche Substanzen der Oxydation unterliegen, entzieht sich zurzeit noch unserer Kenntnis, wahrscheinlich aber alle, denn selbst reines Paraffin entwickelt, in geschmolzenem Zustande mit H_2SO_4 behandelt, schweflige Säure. Der Addition unterliegen die ungesättigten Verbindungen sowohl der aliphatischen wie der aromatischen Reihe, doch entzieht sich immer ein Teil der Einwirkung, wie später gezeigt wird, denn selbst eine mehrmalige Behandlung mit einem grossen Ueberschuss von Schwefelsäure vermag nicht sämtliche Ungesättigte zu entfernen. Der Substitution endlich können sowohl ungesättigte wie gesättigte Kohlenwasserstoffe unterliegen. Da die Substitutionsprodukte gleichfalls mit in die sogenannten Säureharze übergehen, und da überhaupt die Angabe „löslich in Schwefelsäure“ durchaus kein endgültig definierter Begriff ist, sondern mit der angewendeten Säuremenge, mit der Einwirkungsdauer, mit der Temperatur, mit der Anzahl der Behandlungen variiert, so kann, streng genommen, ein zwingender Schluss auf die Menge der in einem Mineralöl befindlichen ungesättigten Verbindungen aus der Säurelöslichkeit nicht gezogen werden. Allerdings wird im grossen ganzen die Löslichkeit in Säure auch mit dem wachsenden Gehalt an Ungesättigten steigen, und als schnell auszuführende qualitative Probe wird sie auch ihren Wert beibehalten, wie wir nachher gelegentlich der Untersuchung verschiedener Paraffinproben sehen werden.

Nun hat Krey vor Jahren schon zur Untersuchung und Bewertung von Paraffinen sich einer anderen Konstanten bedient, die zwar nicht die absolute Menge der ungesättigten Verbindungen angibt, aber doch äusserst genaue Vergleichswerte liefert, das ist die Jodzahl. Er verfolgte einen doppelten Zweck damit. Einmal gibt die Bestimmung der Ungesättigten einen Anhalt bezüglich der Bewertung des Paraffins, denn je geringer ihre Menge, umso grösser die Lichtbeständigkeit und mithin der Wert des Paraffins, und zweitens lassen sich dann manche Schlüsse bezüglich der Herkunft des Paraffins ziehen.

Es bot sich mir Gelegenheit, diese Probe, die bei Paraffin schon gute Dienste geleistet hatte, auch auf Mineralöle und Bitumina überhaupt auszudehnen. Ich benötigte zu einem Versuche ein Gemisch von Mineralöl mit zweifach Chlorschwefel, S_2Cl_2 , und verwendete dazu Solaröl, amerikanisches und russisches Petroleum, und zwar war die Bedingung gestellt worden, dass das Gemisch möglichst seine helle Farbe beibehalten sollte. Solaröl jedoch reagierte ausserordentlich energisch mit dem Chlorschwefel und färbte sich in kurzer Zeit unter Ausstossung

*) Mit Erlaubnis des Verf. der Zeitschrift für angewandte Chemie, Jahrg. XVIII, Heft 89, entnommen.