

Der Teergehalt in Vulkanölen (Wagenachsen-Eisenbahnölen).

Von Siegfried Löwy.

Den Teergehalt erhält man durch Schütteln einer Mischung von 10 ccm des Oeles mit 10 ccm leichtem Benzin und 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure; es wird abstehen gelassen und nach einer Stunde die Volumzunahme über 3 ccm abgelesen. Das bezügliche Regulativ der Ungarischen Staatsbahnen fordert, dass der Teergehalt 25 % nicht übersteige. Dies ist aber mit der erforderlichen Viskosität nur schwer in Einklang zu bringen, namentlich, wenn man von Bustenari-Rohöl ausgeht, das nach einer alten Zollklausel in begrenzter Quantität nach Ungarn

gelangt und in den betreffenden Raffinerien die Basis für Vulkanöl abgibt. Man treibt das Rohöl bis zu dem geforderten Entflammungspunkte ab und stellt mit dem auf den gleichen Entflammungspunkt gebrachten Schwerdestillat desselben Rohöles auf die erforderlichen Eigenschaften ein. Mit einzelnen galizischen Rohölen, wie Rogi oder Urycz, lässt sich der geringe Teergehalt leichter erreichen, aber die Produktion an diesen Rohölen ist sehr gesunken und die untere Grenze des Teergehaltes sollte — wenn überhaupt festgelegt — nicht weniger als 30% betragen.

Quantitative Bestimmung von Benzin in Terpentinöl.

(Mitteilung aus dem Kgl. Materialprüfungsamt).

Von Dr. J. Marcussen.

Für die quantitative Bestimmung von Benzin in Terpentinöl, die für Untersuchung der sog. Patentterpentinöle von Wichtigkeit ist, wurde bereits im Jahre 1882 von Armstrong¹⁾ ein Prüfungsverfahren vorgeschlagen. Es beruht auf der Beobachtung, dass Terpentinöl durch starke Schwefelsäure polymerisiert und in mit Wasserdampf grösstenteils nicht flüchtige Produkte verwandelt wird. Nach Gildemeister-Hoffmann²⁾ spricht aber gegen die Brauchbarkeit der Methode, dass sich unter Einwirkung der Schwefelsäure auch ein paraffinähnlicher Kohlenwasserstoff sowie mit Wasserdampf flüchtiges Cymol in wechselnden Mengen bilden.

Von Burton wurde dann im Jahre 1890 rauchende Salpetersäure an Stelle der Schwefelsäure verwendet³⁾. Zu 100 ccm Oel, das sich in einem geräumigen, mit Rückflusskühler versehenen Kolben befindet, lässt man aus einem Tropftrichter langsam und unter guter Kühlung 300 ccm rauchende Salpetersäure zutropfen, wäscht das zurückbleibende Oel mit heissem Wasser aus und wiegt es. Ein ganz ähnliches Verfahren wurde von Allen beschrieben⁴⁾, der statt 300 ccm rauchender Salpetersäure 400 ccm auf 100 ccm Oel verwendet. Das Burton'sche Verfahren ist 1903 von H. Herzfeld erheblich vereinfacht worden. Statt 100 ccm Oel werden nur 10 ccm angewandt, das nicht angegriffene Mineralöl wird in einem graduierten Rohr gemessen. Zur Ausführung der Prüfung ist von

Herzfeld ein handlicher Glasapparat angegeben. Die anfangs empfohlene Arbeitsweise ist später von Herzfeld auf Grund unbefriedigender Ergebnisse wieder verlassen worden. Ein Nachteil des Verfahrens soll besonders darin liegen, dass die bei der Reaktion sich entwickelnden nitrosen Dämpfe Benzin mit fortreissen. Nach den Erfahrungen des Verf. können aber auch leicht infolge plötzlicher zu heftiger Einwirkung der Salpetersäure unangenehme Explosionen eintreten.

An Stelle des genannten Verfahrens ist dann von Herzfeld das von ihm neu ausgearbeitete Schwefelsäureverfahren gesetzt, bei dem man das zu prüfende Terpentinöl zunächst mit konz., hinterher mit rauchender Schwefelsäure schüttelt. Bei dieser Arbeitsweise sollen von reinen Terpentinölen höchstens 2% ungelöst bleiben, bei mineralöhlhaltigen Proben soll man aus dem Volumen der ungelösten Schicht den Mineralölgehalt ohne weiteres entnehmen können.

Nach den hier vorliegenden Erfahrungen kann jedoch das Schwefelsäureverfahren nicht empfohlen werden, da es zwei erhebliche Fehlerquellen einschliesst:

1. Manche Terpentinöle geben nach der vorgeschriebenen doppelten Schwefelsäurebehandlung erheblich grössere Abscheidung, als Herzfeld angibt. So wurden hier aus zwei echten, normal siedenden Terpentinölen in einem Falle 10%, im anderen 11% Unlösliches abgeschieden. Utz¹⁾ fand in einem französischen

¹⁾ Pharm. Journ. (London) III, 13, p. 584.

²⁾ Die ätherischen Oele, Berlin 1899, p. 306.

³⁾ Chem. Centralbl. 1890, I, p. 882.

⁴⁾ Chem. Centralbl. 1890, II, 125.

¹⁾ Chem. Revue 1905, p. 99.

Terpentinöl 8%, Böhme¹⁾ in zwei französischen je 7,5, in zwei amerikanischen je 6%. Deutsche Terpentinöle (Kienöle) gaben hier 3,5—10% Abscheidung, eine von Utz untersuchte Probe sogar 16%²⁾; in Harzessenzen, welche dem Terpentinöl nahestehen und vielfach zu dessen Verfälschung benutzt werden, wurden hier sogar bis 20% schwefelsäureunlösliche Anteile gefunden³⁾.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1906, p. 634.

²⁾ Chem. Revue 1905, p. 99.

³⁾ Mitteilungen a. d. Kgl. Materialprüfungsamt 1908, p. 159.

2. Durch die Schwefelsäurebehandlung wird nicht allein Terpentinöl, sondern auch das in einer Mischung mit Terpentinöl vorliegende Benzin beträchtlich angegriffen. Alle Benzine enthalten ausser Paraffinkohlenwasserstoffen oder Naphthenen olefinische und aromatische Bestandteile, welche beim Behandeln mit rauchender Schwefelsäure in Lösung gehen. Der Gehalt an löslichen Stoffen ist bei den verschiedenartigen Benzinen sehr wechselnd, er schwankt, wie aus Tabelle 1 hervorgeht, bei den als

Tabelle 1.

Vergleichende Untersuchung reiner Benzine nach dem Salpeter- und Schwefelsäureverfahren.

Lfd. Nr.	Art der Probe	Unlösliche Stoffe in % erhalten nach dem	Durch Löslichkeit bedingter Verlust in %, entstanden bei dem		
		Salpetersäureverfahren bei—10°	Herzfeldschen Schwefelsäureverfahren	Salpetersäureverfahren	Schwefelsäureverfahren
1.	Amerikanisches Benzin 100—150° (aus pennsylvanisch. Rohöl hier abdestilliert)	90	—	10	—
2.	Russisches Benzin 100—180° (aus Balachani-Rohöl hier abdestilliert)	90	92	10	8
3.	Galizisches Benzin 100—180° (aus Schodnika-Rohöl hier gewonnen)	85	—	15	—
4.	Galizisches Lackbenzin des Handels (100—180°)	80	83	20	17
5.	desgl.	82	80	18	20
6.	Borneo-Benzin 150—180° (aus Borneo-Rohöl hier abdestilliert)	60	—	40	—
7.	Schweres Sumatra-Benzin des Handels (150—180°)	65	59	35	41
8.	Leichtes Sumatra-Benzin des Handels (120—170°)	77	78	23	22

Tabelle 2.

Untersuchung von Benzin-Terpentinölmischungen nach dem Herzfeld'schen Schwefelsäureverfahren.

Lfd. Nr.	Herkunft des Benzins	Gehalt der Mischung an Benzin %	Gefundene unlösliche Stoffe %	Minder- bzw. Mehrbefund, bezogen auf die Benzin-Terpentinölmischung %	Minder- bzw. Mehrbefund, bezogen auf das in der Mischung enthaltene Benzin %
1.	Sumatra (schwer)	80	53,5	—26,5	—33
2.	Galizien	70	61	—9	—13
3.	Amerika	70	65	—5	—7
4.	Sumatra (schwer)	60	43	—17	—28
5.	„	30	28	—2	—7
6.	Galizien	20	24	+4	+20
7.	Sumatra (schwer)	10	16	+6	+60
8.	Sumatra (leicht)	10	17	+7	+70

Verfälschungsmittel in Betracht kommenden Benzin von 8 bis 41 %. Es ist ohne weiteres klar, dass hierdurch sehr erhebliche Fehler in der Benzinbestimmung bedingt werden können.

Die beiden genannten, nach entgegengesetzten Richtungen verlaufenden Fehlerquellen können sich bis zu einem gewissen Grade aufheben, das Schwefelsäureverfahren kann daher unter Umständen richtige Werte liefern. So erklärt es sich, dass Utz, der nur wenige Versuche mit dem Verfahren ausgeführt hat, günstige Werte erhielt¹⁾. Ist in einer Probe viel Terpentinöl und wenig Benzin enthalten, so kommt hauptsächlich Fehlerquelle 1 in Betracht, im umgekehrten Falle Fehlerquelle 2, zumal dann, wenn ein Benzin mit hohem Gehalt an löslichen Stoffen, z. B. Sumatra-Schwerbenzin (vergl. Tabelle 1 Nr. 7), zugegen ist.

Bei Verwendung des Schwefelsäureverfahrens können Fehler bis zu 26,5 % vorkommen, wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist; andererseits liegt Gefahr vor, dass Proben auf Grund einer Abscheidung von mehr als 2 % als mineralölhaltig bezeichnet werden, welche vollkommen rein sind.

Die Fehler der aufgeführten Verfahren werden vermieden, wenn man gemäss nachfolgendem, sehr befriedigende Werte liefernden Verfahren arbeitet. Dieses schliesst sich an das Burton-Herzfeld'sche Salpetersäureverfahren an, unterscheidet sich aber von diesem zunächst dadurch, dass die Einwirkung der rauchenden Salpetersäure nicht unter Wasserkühlung, sondern bei -10° stattfindet. Durch diese Abänderung wird Verflüchtigung von Benzin mit nitrosen Dämpfen sowie Explosionsgefahr vermieden. Terpentinöle aller Art, auch regenerierte, ferner Kienöle lösen sich bei -10° in der Säure vollkommen auf, Harzessenzen geben nur insoweit Abscheidungen, als sie Naphthene enthalten (nach bisherigen Beobachtungen höchstens 1,5 %). Man ist daher sicher, eine merkliche Abscheidung nur dann zu erhalten, wenn wirklich Benzinkohlenwasserstoffe (oder gechlorte Kohlenwasserstoffe wie Tetrachlorkohlenstoff) zugegen sind.

Ausser dem gesamten Terpentinöl geht in die Salpetersäure freilich auch ein beträchtlicher Teil des in Mischung mit Terpentinöl vorliegenden Benzins über, weil die olefinischen und aromatischen Bestandteile der Benzine von der starken Salpetersäure ebenso wie von der rauchenden Schwefelsäure beim Herzfeld'schen Schwefelsäureverfahren (siehe oben Fehlerquelle 2) gelöst werden. Das Ver-

halten von reinen Benzin bei Schwefelsäure- und Salpetersäureverfahren ist in Tab. 1 gegenübergestellt. Es zeigt sich, dass die Löslichkeit der Benzine bei beiden Verfahren nahezu die gleiche ist und von 8 bis 41 % je nach Herkunft und Siedeverhalten schwankt. Die geringste Löslichkeit (8–10 %) zeigte russisches und amerikanisches Benzin, dann kommt galizisches, welches etwa 15–20 % verliert, an letzter Stelle stehen die indischen Benzine (von Borneo und Sumatra), welche je nach Höhe des Siedepunktes 22–41 % Verlust ergeben. Bemerkt sei, dass nur die über 100° siedenden sogen. Lackbenzine für die Untersuchung verwendet wurden, weil nur diese für Verfälschung des Terpentinöls in Frage kommen.

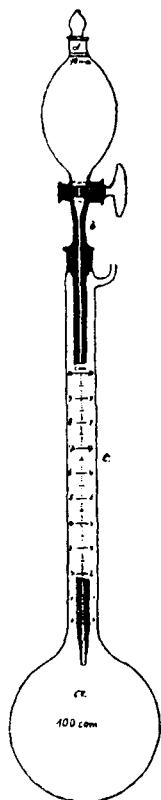
Es ist klar, dass durch die starke Löslichkeit mancher Benzine in Salpetersäure ein beträchtlicher Fehler bei der Benzinbestimmung entstehen kann. In der Beseitigung dieser Fehlerquelle liegt die wesentlichste Neuerung des hier ausgearbeiteten Prüfungsverfahrens, zu dem folgende Ueberlegung führte: Bei der Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf Benzine bei -10° werden die aromatischen Bestandteile der Benzine im wesentlichen in wasserunlösliche Nitroverbindungen übergeführt, die ungesättigten Kohlenwasserstoffe (Olefine) können zum Teil infolge oxydativer Spaltung in wasserlösliche Stoffe übergehen. Der Gehalt der Benzine an Olefinen dürfte aber nur ein geringer sein, worauf unter anderem die niedrige Jodzahl hindeutet. So gab ein Sumatra-Benzin die Jodzahl 0,22, ein galizisches 0,77. Es war hiernach zu prüfen, ob es möglich wäre, die salpetersäurelöslichen Bestandteile der Benzine etwa auf Grund ihrer Wasserunlöslichkeit von den aus Terpentinöl gebildeten Reaktionsprodukten zu trennen.

Giesst man das Einwirkungsprodukt der abgekühlten Salpetersäure auf Terpentinöl in Eiswasser, so scheiden sich braune Harze in beträchtlicher Menge ab. Wird dagegen in 150 ccm Wasser von Zimmertemperatur eingegossen und noch eine Viertelstunde auf siedendem Wasserbade erwärmt, so ist die Abscheidung von Harzen nur noch geringfügig. Die Harze zeigen saure Eigenschaften und können aus Aetherlösung durch Alkalilauge fast völlig ausgezogen werden.

Auf Grund dieses Verhaltens und der obigen Ausführungen über die Wasserunlöslichkeit der aus Benzin unter dem Einfluss der Salpetersäure gebildeten Nitroprodukte ergibt sich nunmehr für die Bestimmung von Benzin in Terpentinöl folgendes Prüfungsverfahren:

¹⁾ Chem. Revue 1904, p. 219.

In das Kölbchen *a* des untenstehend skizzierten, von J. Marcusson und G. Winterfeld angegebenen Glasapparates¹⁾ füllt man 30 ccm rauchende Salpetersäure vom spez. Gewicht 1,52 ein und kühlt diese auf -10° ab. Zur Kühlung dient eine 15proz. Kochsalzlösung, welche sich in einem kleinen Blechtopf befindet und durch Einstellen in ein mit Eis-Viehsalzgemisch beschicktes Gefäss auf die erforderliche niedere Temperatur gebracht wird. Jetzt setzt man den Tropftrichter *b* ein, füllt ihn bis zur Strichmarke *d* mit dem zu prüfenden Terpentinöl (10 ccm) und lässt dieses tropfenweise unter Umschütteln in die Salpetersäure einlaufen. Die Einlaufzeit beträgt $\frac{1}{2}$ —1 Stunde, je nach dem Benzin-gehalt. Je grösser dieser ist, um so schneller kann man einlaufen lassen.



Nach beendeter Reaktion lässt man das Produkt noch eine Viertelstunde in der Kochsalzlösung stehen und füllt dann nach Entfernen des Tropftrichters durch einen gewöhnlichen Glastrichter auf -10° abgekühlte konzentrierte (nicht rauchende) Salpetersäure so lange ein, bis die unlöslich abgeschiedenen Anteile in das Messrohr *c* gedrängt sind. Hier kann ihr Rauminhalt nach Erwärmung auf Zimmerwärme unmittelbar abgelesen werden. Die Kugel *a* bleibt während der Ablesung in der Kochsalzlösung, damit die Salpetersäure nicht weitere Nebenreaktionen bedingt. Dann giesst man die gesamte Flüssigkeit in einen Scheidetrichter, trennt die untere salpetersaure Flüssigkeit ab und giesst sie in 150 ccm Wasser. Dabei tritt beträchtliche Erwärmung ein und mehr oder minder starke Oelausscheidung je nach Menge der gelösten Benzinbestandteile. Die Reaktionsflüssigkeit wird nun noch eine Viertelstunde auf siedendem Wasserbade erwärmt, um die aus Terpentinöl entstehenden Harze möglichst vollkommen in Lösung zu bringen. Dabei entweichen reichlich rote Dämpfe (Abzug!). Diese vermögen aber, wie durch eine Reihe von Versuchen festgestellt

wurde, keine öligen Anteile mit fortzureissen. Nach dem Erkalten wird jetzt mit ca. 100 ccm Aether im Scheidetrichter durchgeschüttelt, die wässerige Schicht wird dann abgelassen, die ätherische noch einige Male mit Wasser zur Entfernung der Hauptmenge anhaftender Säure, dann mit Kalilauge und schliesslich wieder mit Wasser ausgewaschen. Die verwendete Lauge entspricht der von Twitchell für die Bestimmung von Harzsäuren neben Fettsäuren empfohlenen. Sie wird durch Lösen von 50 g Aetzkali in 500 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol hergestellt.

Die Aetherlösung wird zum Schluss noch mit ein paar Körnchen Chlorkalzium getrocknet, dann destilliert man den Aether ab und wägt den Rückstand. Man erwärme nach dem Abtreiben des Aethers nur noch kurze Zeit, da die verbleibenden Oele auf dem Wasserbade bei längerem Erhitzen etwas flüchtig sind. Der Rückstand stellt ein rotbraunes Oel dar, das den charakteristischen Geruch aromatischer Nitroverbindungen zeigt.

Die erhaltene Gewichtsmenge ist noch auf Kubikzentimeter umzurechnen (genaue Messung ist schwierig), da die Benzinbestimmung ja von Anfang an volumetrisch ausgeführt ist. Die Oele haben stets ein spezifisches Gewicht über 1, die Werte schwanken natürlich je nach Art und Siedeverhalten des verwendeten Benzins. Da Nitrobenzol bei 15° das spezifische Gewicht 1,186 hat, Nitrotoluol 1,168, flüssiges Nitroxylol 1,147 und Nitrocymol 1,085, dürfte es sich empfehlen, der Rechnung ein mittleres spezifisches Gewicht von 1,15 zugrunde zu legen. Man hat hier nach das gefundene Gewicht der öligen Anteile durch 1,15 zu dividieren und die erhaltene Kubikzentimeterzahl zu der Zahl der in Salpetersäure von Anfang an unlöslichen, in Kubikzentimetern direkt abgelesenen Benzinanteile hinzuzuzählen.

Die nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 3 zusammengestellt. Zur Anwendung kamen zwei verschiedene Terpentinöle und die beiden in Deutschland am meisten verwendeten Benzinsorten, galizisches Benzin und Sumatra-Benzin. Von letzterem wurden zwei wesentlich voneinander verschiedene Marken, sogenanntes »leichtes« und »schweres« Sumatra-Benzin, herangezogen. Der Benzingealt der untersuchten Proben schwankte von 10 bis 80 %. In jedem Falle, also sowohl bei geringem wie bei hohem Benzingealt, wurden sehr befriedigende Ergebnisse erhalten. Die gefundenen Werte wichen von dem wahren Benzingealt im Höchstfalle um 2,6 % ab, wie aus Tabelle 3 hervorgeht.

¹⁾ Lieferer: Vereinigte Fabriken für Laboratoriumsbedarf, Berlin N.

Tabelle 3.

Ergebnisse der Untersuchung von Benzin-Terpentinölmischungen nach dem neu ausgearbeiteten Verfahren.

Lfd. Nr.	Herkunft des verwendeten Benzins	Gehalt an Benzin	In Salpetersäure unlösliche Anteile %	Aus der salpetersauren Lösung erhaltene von Säuren befreite Anteile			Gefundener Benzin-gehalt	Differenz gegenüber dem wahren Benzingealt
				g	ccm*)	bezogen auf Ausgangsmaterial %		
1.	Sumatra (schwer)	80	49	3,82	3,32	33,2	82,2	+2,2
2.	„ (leicht)	80	57,5	2,40	2,10	21,0	78,5	-1,5
3.	„ (schwer)	60	33	2,80	2,44	24,4	57,4	-2,6
4.	Galizien	40	30	1,02	0,90	9	39,0	-1,0
5.	„	20	11	1,03	0,90	9	20,0	0
6.	Sumatra (schwer)	10	4	0,79	0,70	7	11,0	+1,0

*) Berechnet aus der Gewichtsmenge unter Zugrundelegung des spez. Gew. 1,15.

Das beschriebene Verfahren liefert weit genauere Werte als alle bisherigen Methoden zur quantitativen Bestimmung von Benzin in Terpentinöl. Es ist aber, in abgekürzter Form, auch geeignet, qualitativ schnell und sicher zu entscheiden, ob in einer Probe Benzin enthalten ist. Man hat zu diesem Zwecke nur das zu prüfende Oel in dem oben beschriebenen Glasapparat mit Salpetersäure zu behandeln und, ohne Rücksicht auf die salpetersäurelöslichen Stoffe, festzustellen, ob ungelöste Anteile verbleiben. Bei dieser Arbeitsweise konnten noch 2 % Benzin in Terpentinöl qualitativ nachgewiesen

werden, was mit keinem der sonstigen Verfahren zur qualitativen oder quantitativen Untersuchung des Terpentinöls möglich sein dürfte. Verwendet man bei dem abgekürzten Verfahren genau 10 ccm Oel und liest das Volumen des Unlöslichen an der Teilung des Messrohrs ab, so kann man gleichzeitig annähernde, für viele Fälle ausreichende Schlüsse auf die Menge des vorliegenden Benzins ziehen. Die gesamte Versuchsausführung dauert dann nur 1—2 Stunden; hierin liegt ein nicht zu unterschätzender Vorzug gegenüber dem Herzfeld'schen Schwefelsäureverfahren, bei dem Stehen über Nacht erforderlich ist.

Zur Frage der flüchtigen Fettsäuren beim Fettspaltungsprozess nach Twitchell.

Von Ingenieur-Chemiker Oskar Steiner.

Es ist in letzter Zeit von interessierter Seite die Frage aufgeworfen worden, ob nicht bei der Fettspaltung nach dem Twitchell-Verfahren durch das ziemlich lange andauernde Kochen bei Palmkernöl und Kokosöl Verluste an flüchtigen bezw. wasserlöslichen Fettsäuren auftreten, die bekanntlich bei allen andern Oelen und Fetten nicht in Betracht kommen. Offenbar sind diese Zweifel darauf zurückzuführen, dass beim Kochen genannter Fettarten mit Wasser der ihnen eigentümliche von ihrem Gehalt an niederen Fettsäuren herrührende Geruch noch schärfer zum Ausdruck kommt, so dass man geneigt ist, anzunehmen, dass mit den abgehenden Dämpfen nennenswerte Mengen Fettsäuren verloren gingen. Geht man der Sache jedoch näher auf den Grund, so kommt man sowohl durch theoretische Ueberlegung als auch durch leicht anzustellende praktische Ermittlung zu dem Schlusse, dass die tatsächlich

auf tretenden Verluste so geringe sind, dass sie schlechterdings unberücksichtigt bleiben können.

Bei der Bestimmung der Reichert-Meissl'schen Zahl, die uns einen Massstab für den Gehalt an flüchtigen Fettsäuren gibt, werden bekanntlich die aus 5 g des Fettes gewonnenen Fettsäuren mit der mehr als 20 fachen Menge Wasser neben etwas Schwefelsäure zum Kochen gebracht. Das Verhältnis von Fettsäuren zu Wasser ist somit für die Gewinnung der flüchtigen und wasserlöslichen Fettsäuren ein erheblich günstigeres als bei der Twitchell-Spaltung, wo das Fett mit nur 20 % seines Gewichtes an Wasser gekocht wird, welches schliesslich durch Kondensation des Kochdampfes auf höchstens 65 % ansteigt, und wenn wir auch noch den dem Spaltbottich entströmenden Dampf hinzurechnen, so kommen wir zu einem ungefähren Verhältnis von 1 Fett zu 1 1/2 Wasser. Es ist klar, dass da zunächst die Bedingungen