

nämlich bei solchen, welche mehr als 5 Proc. Bitumen nach der von mir im I. Theil dieser Arbeit angedeuteten Untersuchungsmethode ergeben, — und diese dürften zweifellos in der Mehrheit sein — halte ich die Behandlung des Theers mit Lauge für unrationell, weil die Verarbeitung des Laugentheils zu umständlich und lästig, und der Verbrauch an Lauge ein zu grosser ist.

Für die grössere Anzahl der Theere kann ich, sowie es sich um Darstellung von Prima-Paraffin handelt, nur derjenigen Arbeitsmethode den Vorzug geben, welche den Theer unter atmosphärischem Druck und die behandelte Paraffinmasse im Vacuum nochmals destillirt.

Die Destillation des Theers hat neben der Trennung in Öl und Paraffinmasse die Umwandlung des Bitumens in Paraffin zur Aufgabe; sie muss das nachholen, was der Schweißprocess allein nicht zu leisten vermochte, sollte er nicht unrationell durchgeführt werden; denn man hat es zweifellos in der Gewalt, einen Cylindertheer zu erzeugen, welcher nicht mehr als 1 Proc. Bitumen enthält, man braucht hierzu den Theerdämpfen nur eine entsprechende Steigung zu geben, aber ist nicht im Stande, die durch diesen Überdruck bedingte Zersetzung des Paraffins zu verhindern; und dass die Zersetzung des Paraffins im Entstehungszustand eine grössere als nach demselben ist, bestätigt eine grosse Anzahl von Versuchen aus Laboratorium und Praxis.

Nachweis von Harzöl in fetten und Mineralölen.

Von

A. Grittner.

Bei Untersuchung von Thranen fand ich darunter einen, welcher mit Harzöl gefälscht war. Diese Gelegenheit benützte ich, die bis jetzt vorgeschlagenen Harzölreactionen auf ihre Empfindlichkeit zu prüfen.

Die ursprüngliche Storch'sche Reaction (Ber. österr. G. 1887, 93) hat eine beschränkte Anwendung, denn sowohl Thrane geben rothe Färbungen, als das in manchen fetten Ölen enthaltene Cholesterin violett-rothe Färbung erzeugt, wenn man das Öl in Essigsäureanhydrid löst und mit concentrirter Schwefelsäure versetzt. Bei dunklen Mineralölen wird die violettrothe Färbung durch die mit concentrirter Schwefelsäure erzeugte

dunklere Farbe vollständig verdeckt. Da diese Reaction von Morawsky abgeändert wurde, so blieb noch diese, dann die ursprüngliche und modificirte Holde'sche Reaction auf ihre Empfindlichkeit zu untersuchen.

Morawsky¹⁾ hat die Storch'sche Reaction derart umgeändert, dass er die mit Essigsäureanhydrid erhaltene Lösung statt der concentrirten Schwefelsäure mit einer Säure von 1,53 spec. G. versetzt. Die entstehende Färbung ist wie bei der Storch'schen Reaction violettroth. Holde (M. Vers. Berlin 1888, 88) verwendete ursprünglich eine Schwefelsäure von 1,53 spec. G., mit welcher Harzöl rothe Färbung gibt. Später änderte Holde (M. Vers. Berlin 1890, 19) diese Reaction, da er die Bemerkung machte, dass bei einigen Harzölen die Färbung nur nach längerem Schütteln entsteht; er verwendete daher eine stärkere Schwefelsäure von 1,624 spec. G.

Die von mir untersuchten Harzöle gaben sowohl die Morawsky'sche, als auch die ursprüngliche und verbesserte Holde'sche Reaction, es war nur bei letzterer der Unterschied zu bemerken, dass die Färbung sofort eintrat mit Schwefelsäure von 1,624 spec. G., während man mit Schwefelsäure von 1,53 spec. G. etwas schütteln musste. Ein ganz dunkles Harzöl, dessen Lösung in Essigsäureanhydrid stark dunkel war, gab die Morawsky'sche Reaction nicht so charakteristisch, als bei lichten Harzölen es beobachtet wurde.

Mischt man Rüböl mit verschiedenen Mengen von Harzöl, so ist die Empfindlichkeitsgrenze bei der ursprünglichen und abgeänderten Holde'schen Reaction bei ungefähr 1 Proc., während mit der Morawsky'schen Reaction 0,5 Proc. Harzöl noch sicher nachgewiesen werden kann, daher ist diese entschieden empfindlicher als die ersteren.

Schüttelt man Rüböl mit Schwefelsäure von 1,53 spec. G., so ändert sich die Farbe der absetzenden Säure wenig, höchstens wird sie schwach gelb, während dasselbe Rüböl mit Schwefelsäure von 1,624 spec. G. gelbe bis dunkelgelbe Färbung erzeugt. Hat man daher sehr kleine Mengen bis zu 1 Proc. Harzöl nachzuweisen, so erhält man bei Anwendung von Schwefelsäure mit 1,53 spec. G. rothe, während Schwefelsäure von 1,624 spec. G. orangerothe Färbungen erzeugt. Was daher die Charakteristik der Färbung anbelangt, so bevorzuge ich die Reaction mit Schwefelsäure von 1,53 spec. G. der modificirten Holde'schen Reaction.

¹⁾ Mittheil. technol. Gewerbemus. No. III—IV S. 79; d. Z. 1889 S. 37.

Thrane müssen, um sie auf Harzöl prüfen zu können, mit 90 proc. Alkohol ausgeschüttelt werden. Die abgesetzte klare, alkoholische Lösung kann dann auf Harzöl geprüft werden. Die Reaction wird am besten in der Weise angestellt, dass man die Schwefelsäure auf der Wand behutsam herunterfliessen lässt, damit sich die Flüssigkeiten nicht mischen. War Harzöl zugegen, so entsteht an der Berührungsstelle ein rother oder violettrother Ring. Hier habe ich auch gefunden, dass bei geringem Harzölgehalt und lichten Thränen die Morawsky'sche Reaction empfindlicher ist; sobald aber der zu prüfende Thran ganz dunkel ist und daher auch die alkoholische Lösung dunkelgelb erscheint, so lässt uns diese Reaction im Stiche, es bleibt daher nichts übrig, als die Holde'sche Reaction anzuwenden. Auch für dunkle Mineralöle, die meistens zur Schmierung verwendet werden, ist die Morawsky'sche Reaction nicht zu brauchen, da die mit Essigsäureanhydrid erhaltene Lösung schon an und für sich dunkel gefärbt ist, welche die von Harzöl erzeugte schwach violettrothe Färbung verdeckt. Es ist noch zu bemerken, dass Harze, so Colophonium, Schellack, auch die Morawsky'sche Reaction geben, daher muss man sich von deren Abwesenheit überzeugen, wenn die Morawsky'sche Reaction angewendet wird. Es ist daher in solchem Falle das zu untersuchende Öl zu verseifen und im unverseifbaren Theile das Harzöl zu suchen.

Für dunkle Mineralöle ist es viel rathsamer, auch bei der Holde'schen Reaction Schwefelsäure von 1,53 spec. G. zu verwenden, da es viele Mineralöle gibt, die mit Schwefelsäure von 1,624 spec. G. geschüttelt, an und für sich dunkelgelb gefärbt werden, die die Reaction nicht so scharf hervortreten lassen. Es ist wahr, dass bei solchen Mineralölen mit Schwefelsäure von 1,53 spec. G. auch eine gelbe Lösung erhalten wird, welche aber bei Weitem nicht so ist, als mit der stärkeren Säure. Aus obigen Gründen halte ich die Reaction mit Schwefelsäure von 1,53 spec. G. für besser, um so mehr, da die von mir untersuchten Harzöle die Reaction eben so scharf gaben, als mit Schwefelsäure von 1,624 spec. G.

Es bliebe noch die Reaction zu untersuchen, die syrupartige Phosphorsäure mit Thränen und Harzölen erzeugt, auf welche Holde in seiner Arbeit aufmerksam macht.

Schädler²⁾ gibt an, dass Thran, mit syrupartiger Phosphorsäure 5 : 1 gemischt,

eine rothe Färbung gibt, die später in's Dunkle übergeht und noch in Verdünnungen von 1 ‰ sicher angezeigt wird. Holde wies die Unrichtigkeit dieser Angabe nach, und er erhielt nicht rothe, sondern schmutzig braunrothe Färbungen, die auch nur nach längerem Schütteln eintraten. Ich kann nur noch hinzufügen, dass Thrane von unzweifelhafter Herkunft mit genau nach Schädler's Vorschrift dargestellter, syrupartiger Phosphorsäure keine, oder nur sehr schwachrothe Färbungen erzeugen, die an Intensität auch nach längerem Schütteln nicht zunehmen. Holde erhielt bei Harzölen mit syrupartiger Phosphorsäure orangerothe bis blutrothe Färbungen, hingegen gaben die von mir untersuchten Harzöle verschiedene Färbungen, und zwar violettrothe bis braunrothe. Da die mit syrupartiger Phosphorsäure erzeugten Färbungen verschiedene sind, kann man auf diese Basis keine qualitative Reaction gründen, trotzdem habe ich die Reaction weiter verfolgt, um die Empfindlichkeitsgrenze bestimmen zu können. Es wurde Harzöl sowohl mit Rüböl als Mineralöl gemischt und mit diesen Mischungen die Reactionen angestellt. Das Resultat war, dass ein und dasselbe Harzöl sowohl in Mischungen mit Mineral- als fetten Ölen dieselbe Empfindlichkeitsgrenze besitzt, dass aber bei verschiedenen Harzölen auch diese verschieden ist; so konnte von einem Harzöl noch 5 Proc. nachgewiesen werden, während ein anderes bei demselben Harzölgehalt die Reaction nicht mehr gab. Ein anderes Harzöl gab noch bei 5 Proc. die Reaction, bei 3 Proc. konnte sie nicht mehr erhalten werden. Diese Reaction kann also sowohl an Empfindlichkeit wie an Charakteristik weder mit der Morawsky'schen oder Holde'schen verglichen werden.

Budapest, Laboratorium d. K. ung. Staatsseisenbahnen.

Über die Entstehung der braunen Flecke und die Vermeidung derselben bei der Spiegelfabrikation.

Von

Dr. Adolf Jolles und E. Wild.

Aus dem chemisch-mikroskopischen Laboratorium von Dr. M. und Dr. Ad. Jolles in Wien.

Die erste Aufgabe, die wir uns gestellt hatten, war die genaue Feststellung der örtlichen Lage der braunen Flecke, d. h. ob dieselben am Spiegel oder am Spiegelbelage

²⁾ Untersuchungen der Fette und Öle 1890 S. 117.