

darin haben, dass die Analyse gute Resultate gebe, und daher entsprechen diese Kohlen nicht denen, die der Consument von den Werken bekommt. Die Veröffentlichung solcher Analysen ohne Angabe der oben erwähnten Thatsache kann mindestens eine Verwirrung bei denjenigen hervorbringen, die aus Analysen Aufklärung erhalten wollen. Dass dies auch so ist, wie ich es sage, zeigt die Salgótarjaner Kohle, die, wenn sie auch als ausgesuchte reine Stückkohle verkauft wird, nie einen Aschengehalt unter 10 Proc. besitzt. Ebenso ist die Ljesseker Kohle eine ausgesuchte, denn von dort wurden noch gar keine Kohlen gefördert und der Eigenthümer wollte das Kohlenlager auf Grund der Analyse um gutes Geld anbringen. Bei der Kohle von Usztye würden zwischen zwei Mustern 47,09 Proc. Differenzen in der Asche nicht vorkommen, wenn die Kohle nicht ausgesucht wäre u. s. w.

Laboratorium der K. ung. Staatseisenbahnen.

### Einwirkung der Mineralschmieröle auf Metalle.

Von

Dr. S. Aisinman.

Die seinerzeit geführte Discussion zwischen Holde, Albrecht und Künkler über den zulässigen Säuregehalt der Mineralschmieröle veranlasste mich eine Reihe von Versuchen auszuführen, um für die noch offene Frage brauchbare Anhaltspunkte zu gewinnen. Denn bis jetzt hat die Frage, wie hoch kann der Säuregehalt eines Mineralschmieröls sein, ohne auf die zu schmierenden Maschinentheile einen zerstörenden Einfluss zu üben, noch keine zufriedenstellende Lösung gefunden. Vielmehr beruht die von verschiedenen Eisenbahnverwaltungen normirte Höhe des zulässigen Säuregehaltes bei Mineralschmierölen — 0,1 bis 0,3 Proc. auf  $\text{SO}_3$  berechnet — auf einer rein empirischen Ermittlung des Säuregehaltes mehrerer raffinirter und unraffinirter Öle und der daraus sich ergebenden Schlussfolgerung: Da die wenigsten Mineralschmieröle einen höheren Säuregehalt als 0,3 Proc. aufweisen, so sind die Grenzen zwischen dem niedrigsten und höchsten Werth, also zwischen 0,1 und 0,3 Proc., zu ziehen.

Dass einer derartigen Normirung jede wissenschaftliche Begründung fehlt, leuchtet ohne Weiteres ein. Ein richtiges Urtheil kann erst dann gefällt werden, wenn folgende Momente genügend aufgeklärt werden:

a) Die Ermittlung der niedrigsten Grenze des Säuregehaltes eines Öles, bei welcher eine zerstörende Wirkung auf Metalle constatirt werden kann;

b) Einfluss der Temperatur auf die Einwirkung des Säuregehaltes der Öle auf Metalle;

c) Ermittlung der Angreifbarkeit verschiedener Metalle.

Vorliegende Arbeit bildet nur einen Theil der ausgeführten und noch auszuführenden Versuche; da aber die Ergebnisse schon jetzt Interesse beanspruchen dürften, so habe ich mich zur Veröffentlichung derselben entschlossen.

Bekanntlich bestehen die Mineralschmieröle hauptsächlich aus neutralen Kohlenwasserstoffen. Die Träger der zerstörenden Wirkung auf Metalle können darum nur die geringen Mengen der Petrol- oder Naphtensäuren sein, also die organischen Verbindungen sauren Charakters. Die in den raffinirten Ölen zuweilen constatirbare Schwefelsäure ist in das Öl nur beim Raffinationsprocess gelangt und soweit es der Fall ist (was übrigens sehr selten vorkommen dürfte), einem mangelhaften Raffinationsverfahren zuzuschreiben.

Da aber ein schlecht raffinirtes Öl unter allen Umständen zu refüsiren ist, so beschränkt sich der Kreis unserer Betrachtungen nur auf die organischen Säuren, welche einen natürlichen Bestandtheil der Mineralöle bilden.

Zur Ausführung der Versuche gebrauchte ich ein Öl, welches einen abnorm hohen Säuregehalt, 0,785 Proc. auf  $\text{SO}_3$  berechnet, hatte. Dieses Öl, s. g. „Seifenöl“, bildet ein Nebenproduct der Mineralölraffination und wird aus den beim Laugen der gesäuerten Öldestillate sich abscheidenden „Seifen“ gewonnen. Beim Laugenprocess wird bekanntlich, ausser der Neutralisation der noch dem Öl anhaftenden Schwefelsäure, die Ausscheidung der mit Alkalien reagirenden Ölbestandtheile bezweckt, und scheiden sich die letzteren in Form von Na-Salzen, „Seifen“, als gelatinöse Masse aus.

Zersetzt man nun diese Seifen, welche einen grossen Theil von Öl einschliessen, durch Zusatz von Schwefelsäure bis zur neutralen Reaction oder durch Aussalzen mit Kochsalz, wäscht das ausgeschiedene Öl und klärt es, so erhält man ein veilchenblaues transparentes Öl, dessen physikalische Eigenschaften je nach der Ölsorte, aus der es gewonnen wurde, variiren. Der hohe Säuregehalt erklärt sich aus der Concentration der Naphtensäuren auf ein geringeres Volumen.

Das zu den Versuchen angewendete Seifenöl hatte folgende Beschaffenheit:

Spec. Gew.	Flüssigkeitsgrad auf Engler's App. w = 1		Flamm- punkt	Säure- gehalt auf SO <sub>3</sub> ber.	Coldt bei — 15°	Mineral- säuren
	bei 20°	bei 50°				

0,9236    66,4    9,12    209°    0,785    9 mm    0

Die Versuche selbst wurden in der Weise ausgeführt, dass die mit Alkohol und Äther gereinigten und sorgfältig getrockneten, auf einer Seite glattpolirten Metallplatten 50 mm × 50 mm in geschlossenen weiten Gefässen mit 100 cc Öl bedeckt und eine bestimmte Zeit der constanten Temperatur in einem

Neusilber während 65 Tage bei einer Temperatur von 20°. Das Resultat war, dass die Metalle vollständig unverändert blieben. Es konnte ebenso wenig eine Gewichtsabnahme, als irgend welche Veränderung der Metalloberfläche mit der Lupe constatirt werden.

Die zweite Versuchsreihe wurde ceteris paribus bei 50° ausgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle I zusammengefasst.

Beim Filtriren der Öle nach dem Versuch blieb bei Eisen und Blei ein kaum wägbarer Rückstand zurück.

In der Tabelle II befinden sich die Resultate, welche mit gleichen Metallen bei einer Temperatur von 100° während 15 Tage erzielt wurden.

Tabelle I.  
(Versuchsdauer 21 Tage)

Metall	Gewicht der Metallplatte		Differenz	Metall- verlust in Proc.	Veränderungen an der Metalloberfläche		Säuregehalt des Seifenöles		Differenz
	vor dem Versuch	nach dem Versuch			mit blossem Auge	mit Lupe	vor dem Versuch	nach dem Versuch	
Eisen	23,1144	23,1105	0,0029	0,012	keine	keine	0,785	0,777	0,008
Blei	10,7064	10,7050	0,0014	0,013	-	-	0,785	0,780	0,005
Kupfer	11,5254	11,5241	0,0011	0,009	-	-	0,785	0,783	0,002
Tompak	8,7634	8,7633	0,0001	0,001	-	-	0,785	0,785	0
Neusilber	12,4923	12,4923	0	0	-	-	0,785	0,785	0
Messing	11,5220	11,5220	0	0	-	-	0,785	0,785	0

Tabelle II.

Metall	Gewicht der Metallplatte		Differenz	Metall- verlust in Proc.	Veränderungen d. Metall- oberfläche beobachtet		Säuregehalt des Seifenöles		Differenz
	vor dem Versuch	nach dem Versuch			mit blossem Auge	mit Lupe	vor dem Versuch	nach dem Versuch	
Eisen	17,2971	17,2946	0,0025	0,034	keine	keine	0,785	0,765	0,020
Blei	15,3384	15,3336	0,0048	0,031	-	schwach angegriff.	0,785	0,752	0,033
Kupfer	10,6253	10,6245	0,0008	0,007	-	keine	0,785	0,783	0,002
Tompak	6,5994	6,5992	0,0002	0,003	-	-	0,785	0,785	0
Messing	6,0763	6,0760	0,0003	0,004	-	-	0,785	0,785	0
Neusilber	8,7260	8,7259	0,0001	0,001	-	-	0,785	0,785	0

geeigneten Luftbade ausgesetzt wurden. Vor dem Beginn des Versuches wurden die Metallplatten gewogen und der Säuregehalt der Öle nach den Angaben der Charlottenburger Versuchsanstalt ermittelt (M. Vers. 1890, 151).

Nach Ablauf des Versuches wurden die Platten wieder gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Gewichtsveränderung gab den Grad der Einwirkung des Öles an. Ausserdem wurde die Oberfläche des Metalls mit einer Lupe auf Veränderungen geprüft. Das Öl wurde filtrirt und dessen Säuregehalt nachgecontrolirt, während der Filter mit Äther von anhaftendem Öl vollständig befreit wurde, um einen etw. Rückstand untersuchen zu können.

Der erste Versuch bestand in der Ermittlung des Einflusses von Seifenöl auf Eisen, Blei, Kupfer, Tompak, Messing und

Fassen wir nun die Ergebnisse zusammen, so gelangen wir zu folgenden Schlussfolgerungen:

a) Die Öle mit einem abnorm hohen Säuregehalt (0,785 Proc.) wirken bei gewöhnlicher Temperatur auf Eisen, Blei, Kupfer, Messing, Tompak und Neusilber nicht ein.

b) Bei 50 und 100° werden Eisen, Kupfer und Blei etwas angegriffen, während die übrigen auch bei diesen Temperaturen fast unangegriffen bleiben.

Im Einklang mit diesem Ergebniss stehen die von Redwood<sup>1)</sup> erzielten Resultate. Derselbe fand, dass bei 12 monatlichem Contact verschiedener Metalle mit Mineralschmieröl am meisten Blei und am wenig-

<sup>1)</sup> Schaedler, Technologie der Öle und Fette II. 1887, S. 1011 und 1012.

sten Messing angegriffen werden. Leider ist aber der Säuregehalt der Öle nicht angegeben, was diesen Versuchen ihren Werth nimmt.

In der nächsten Zeit werde ich die Ergebnisse der Versuche mit Ölen normalen Säuregehaltes (bis 0,3 Proc.) veröffentlichen können. In Betracht kommen dann nur die höheren Temperaturen 50 bis 100° bei Maschinenölen und Eisenbahnölen, sowie 50, 100 bis 150° bei Cylinderölen. Bei den in Arbeit befindlichen Versuchen sind der Einwirkung der Öle verschiedene Metallcompositionen ausgesetzt, wie sie von den Maschinenfabriken verwendet werden.

Auf Grund der oben mitgetheilten Versuche lässt sich aber schon jetzt annehmen, dass, so lange man kaltgehende Maschinentheile zu schmieren hat, der übliche Säuregehalt ohne Belang ist, und die zulässige Grenze kann sogar über 0,3 Proc., auf SO<sub>3</sub> berechnet, gezogen werden.

Es käme nur in Betracht, bei Ölen für heissgehende Maschinentheile, also bei Cylinderölen, die Norm zu finden, und glaube ich mit der Publication der nächst folgenden Versuche auch über diesen Punkt klärendes Material zu bringen.

## Über das Ferrocyankupfer.

Von  
Gustav Rauter.

Über die Zusammensetzung des Niederschlages, der durch Umsetzung von Ferrocyankalium- mit Kupfersalzlösungen entsteht,

finden sich sehr widersprechende Angaben. Reindel (J. pract. Chem. 103, 166) gibt ihm die Formel K<sub>2</sub> Cu<sub>3</sub> [Fe (CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, Wyrouboff (Bull. chim. [2] 12, 99; 14, 146; Ann. chim. phys. [5] 8, 453) erklärt ihn für Cu<sub>2</sub> Fe (CN)<sub>6</sub>, während Luckow (Chemz. 1892, 835, 1428) je nach den Umständen der Fällung folgende Verbindungen annimmt: K<sub>2</sub> Cu<sub>3</sub> [Fe (CN)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>, K<sub>10</sub> Cu<sub>11</sub> [Fe (CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>, K<sub>6</sub> Cu<sub>5</sub> [Fe (CN)<sub>6</sub>]<sub>4</sub>, K<sub>14</sub> Cu<sub>9</sub> [Fe (CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>. Letzterer hat nun aber den Niederschlag selbst nicht analysirt, sondern seine Zusammensetzung aus den angewendeten Mengen titrirter Ferrocyankaliumlösung berechnet, die er verbraucht hatte, als eine Probe der Flüssigkeit eben keine Reaction auf Kupfer mehr zeigte. Seine Formeln können also nur für die im ersten Augenblicke des Zusammentreffens beider Flüssigkeiten entstehenden Niederschläge Geltung beanspruchen.

Im Giessener Jahresbericht 1869, 321 war nun als Grund für die verschiedenen Angaben Reindel's und Wyrouboff's vermuthet worden, dass es einen Unterschied mache, ob man die Ferrocyankaliumlösung langsam zu der des Kupfersalzes hinzufüge, oder ob man umgekehrt verfahre; in letzterem Falle enthalte der Niederschlag stets Kali, in ersterem könne er frei davon sein. Durch meine Untersuchungen fand sich diese Vermuthung nicht bestätigt; auch war es von keinem Einflusse auf seine Zusammensetzung, wenn ich einen Mittelweg einschlug und beide Lösungen schnell in ein drittes Gefäss in einander goss. Ebenso scheint es bedeutungslos zu sein, bei welcher Temperatur die Fällung stattfindet. Folgende Versuche habe ich angestellt.

Nummer des Versuches	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Zur anderen zugegebene Lösung	Ferrocyanl.	Kupferl.	Gleichzeitig			Ferroc.	Kupferl.	Gleichz.	Ferroc.	Kupferl.	Gleichz.	
Temperatur	kalt	heiss	kalt		lau			kalt				
Mengenverhältnisse der Lösungen	Geringer Überschuss der Kupferlösung					Übersch. d. Kupferlösung			Übersch. d. Ferrocyanl.			
Wasser, bei 105° entweichend	28,0	22,5	30,3	28,5	23,6	30,7	50,4	30,7	19,1	22,6	18,3	
Ferrocyan	bezogen auf die bei 105° getrocknete Substanz	60,7	59,6	61,4	61,5	60,0	59,9	59,8	59,8	62,8	61,3	60,3
Kupfer		32,6	31,5	32,5	32,5	32,7	33,1	32,8	33,8	24,1	24,4	23,4
Kalium		3,5	4,1	2,4	3,3	2,6	2,5	2,3	2,2	11,7	14,0	11,3
Wasser bei 105° bleibend (Rest)	3,2	4,8	3,6	2,7	4,7	4,5	4,1	4,2	1,5	0,3	5,0	
Ferrocyan	bezogen auf die wasserfreie Substanz	62,7	62,7	63,7	63,2	62,9	62,7	62,3	62,5	63,7	61,5	63,5
Kupfer		33,7	33,1	33,7	33,4	34,3	34,7	34,2	35,3	24,4	24,5	24,6
Kalium		3,6	4,3	2,5	3,4	2,7	2,6	3,4	2,3	11,8	14,0	11,9
Wasser, insgesamt	30,5	26,5	33,1	30,6	27,5	34,1	33,5	33,9	20,3	22,9	22,6	