

Öl- und Firnissanalyse mittels Refractometers.

Aus dem Laboratorium der chemischen Fabrik
Dr. F. Wilhelmi mitgetheilt

Von

Dr. Max Weger.

[Schluss von S. 300.]

Man sieht zunächst, dass alle luftdicht-verschlossenen Firnisse — mögen sie Blei und Mangan oder Mangan allein enthalten, mögen sie kalt oder warm bereitet sein, mögen sie im Licht oder im Dunkeln gestanden haben — sich in den 18 bez. 12 Monaten betreffs Refraction nicht geändert haben, indem die für den Anfang des Versuches calculirten Werthe 84 und 85 bez. 85 und 86 sich jetzt thatsächlich wieder gefunden haben.

Man sieht aber weiter, dass infolge spontaner Sauerstoffaufnahme die offengestandenen Firnisse in allen Fällen ganz bedeutend in der Refraction gestiegen sind, und zwar die länger gestandenen Blei-Manganfirnisse in stärkerem Maasse als die jüngeren Manganfirnisse.

Man sieht endlich noch, dass der Einfluss des Lichtes ein sehr geringer ist und dass nur der Sauerstoff die Änderung hervorgerufen hat. Das Licht allein scheint also, wenigstens in der hier in Betracht kommenden Zeit, keine Polymerisation hervorrufen zu können. Bei den geschlossen aufbewahrten Firnissen liegen die Differenzen zwischen Lichtversuch und entsprechendem Dunkelversuch fast innerhalb der Fehlergrenzen, bei den offengestandenen sind allerdings die Differenzen grösser, und hier scheint im Allgemeinen der Zutritt des Lichtes die Sauerstoffaufnahme und die Refractionserhöhung begünstigt zu haben; ich sage zunächst scheint, weil immerhin durch die an der Oberfläche gebildete Haut, welche den Luftzutritt nach und nach abschwächt, dann, wenn sie durch einen Zufall verletzt wird, Unregelmässigkeiten hervorgerufen werden können.

So weicht z. B. 1 in Bezug auf Refraction und auch auf Sauerstoffaufnahme und Viscosität in anderer Richtung von 3 ab, als erwartet und als es zwischen 5 und 7 der Fall ist. Die Refraction war nicht so stark in die Höhe, die Sauerstoffzahl nicht so stark heruntergegangen und die Consistenz nicht so stark gewachsen, demnach die Sauerstoffaufnahme jedenfalls nicht so weit von statten gegangen als bei 3. Es kann dies nur daran liegen, dass sich die Haut bei 1 rascher und ohne jede Störung gebildet hat und so die weitere Einwirkung

der Luft in stärkerem Maasse abgeschnitten wurde als bei 3, 5 und 7.

Bevor ich nun dazu übergehe, aus den in den Tabellen gegebenen Zahlen weitere Schlüsse zu ziehen, möchte ich noch auf das interessante Verhalten der Mineralöle aufmerksam machen, welches R. Schick im Wilhelmi'schen Laboratorium beobachtete. Schick fand folgende Zahlen (Tab. VI):

Tabelle VI.

	Spec. Gew.	Refr. bei 25°	Refr. bei 50°
1. Vaselineöl, gelb	0,893	über 105	96,2
2. Mineralöl aus Rumänien	—	über 105	—
3. Vaselineöl farblos I	0,863	67,1	52,6
4. " " II	0,861	67,3	—
5. " " III	0,869	72,3	—
6. " " D	0,866	71,0	—
7. Paraffinum liquidum Ph. G.	0,877	78,5	—

Die Werthe für Mineralöle bewegen sich, wie man sieht, innerhalb sehr weiter Grenzen, die nicht nur weit über die des Leinöls steigen, sondern auch weit unterhalb derselben gelegen sein können. Das Gebiet der Mineralöle liegt mir zu fern, ich weiss infolgedessen nicht, ob daselbst schon eingehende Versuche mit dem Refractometer gemacht worden sind; meines Erachtens könnten diese Zahlen aber eventuell dazu ermuntern, die Refractometeranzeige zur Charakteristik eines Mineralöles mit zu verwenden.

Dass Harz und Harzöl weit über 105° ablenken, ist bekannt; es wäre übrigens nicht unmöglich, dass es auch bestimmte Harzölfractionen gibt, welche etwas niedriger ablenken, doch sind mir noch keine solchen unter die Hände gekommen. Ich möchte aber nicht verfehlen, an dieser Stelle besonders darauf hinzuweisen, dass auch das chinesische Holzöl weit über 100° ablenkt. Petroleum und die leichtflüchtigen Mineralödestillate, wie solche als Terpentinölersatz verwendet werden, zeigen eine niedrige Refraction.

Für ein ziemlich frisches amerikanisches Terpentinöl wurden

65,5° bei 25°

gefunden. 200 g dieses Öles hatten zwei Monate in einem Becherglase an mässig hellem Orte gestanden. Nach dieser Zeit betrug die Gewichtsabnahme 43,8 g, das zurückgebliebene Öl zeigte eine Refraction von 77,0° bei 25°.

Vergleicht man nun die in Tabelle II, IV und V erhaltenen Zahlen mit den von Hefelmann und Mann für reinen Firniss angegebenen Grenzwerten 80,6 bis 84,2, so sieht man einerseits erstens, dass alle

längere Zeit an der Luft gestandenen Firnisse, die frei von Harz, Harzöl und Mineralöl waren und nur normalen Resinatgehalt besaßen, eine über der oberen Grenzzahl liegende Refraction zeigen können, zweitens, dass auch schon bei frisch bereiteten Firnissen oder Ölen, die frei von jeder Spur Harzpräparat sind, aber längere Zeit erhitzt waren, dasselbe der Fall sein kann, drittens, dass auch frische Öle und Firnisse, wenn sie mit Luft geblasen oder „ozonisirt“ sind, Zahlen liefern können, die über 84,2 liegen. Man sieht aber andererseits aus Tabelle VI, dass eine Refraction zwischen 80,6 bis 84,2 noch nicht immer die Abwesenheit von Mineralöl bedingt, dass also mineralöhlhaltige Firnisse je nach der Natur des Mineralöles eine Refraction über, innerhalb oder sogar unterhalb dieser Grenzen zeigen können. Als Beispiel diene ein aus England stammendes, mineralöhlhaltiges, übrigens sehr schnell trocknendes, mit harzsaurem Mangan präparirtes

Firnis-Substitut mit 69,6° bei 25°.

Man könnte sogar durch ein niedrig ablenkendes Mineralöl (ev. auch leichtflüchtiges Mineralöldestillat) einen betrügerischen Zusatz von Harz oder Harzöl verdecken. Glücklicherweise können sich aber die Firnisfälscher diesen Umstand nicht zu Nutze machen, da Mineralöl, Harzöl und Harz leicht auf andere Art nachzuweisen sind. Es ist also nöthig, auch bei normaler Refraction auf Mineralöl zu prüfen, nachdem nunmehr gezeigt ist, dass Mineralölzusatz bei der Prüfung mittels Refractometers unentdeckt bleiben kann.

Auch dem Verhalten des Holzöles ist unter Umständen Rechnung zu tragen.

Im Übrigen gelten die schon bei Tabelle II angeführten Bemerkungen: Die erhöhte Refraction deutet nicht sicher auf Verfälschungen hin, vielmehr hat man stets auf Mineralöl und bei über normal ablenkenden Firnissen weiter noch auf Harz und Harzöl zu prüfen, und eventuell, wenn diese alle abwesend sind, die Oxysäuren zu bestimmen.

Hat man durch die Verseifungszahl oder durch die Bestimmung des Unverseifbaren die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen constatirt, so lässt sich aus der Refraction überhaupt nichts weiter folgern, hat man dagegen die Abwesenheit von Kohlenwasserstoffen nachgewiesen, so kann man nur sagen, dass ein innerhalb der Hefelmann'schen Grenzzahlen ablenkender Firnis unverfälscht sein wird, ein stärker ablenkender braucht aber noch nicht verfälscht zu sein, da die erhöhte Refraction

ebensogut wie durch Harz auch durch Erhitzen oder Sauerstoffeinwirkung hervorgerufen sein kann.

In der Industrie, wo beim Lagern der Firnisse die Luft nicht in dem Maasse bez. nicht so lange Zutritt hat, wie bei den von mir angeführten Versuchen, wird man ja auf Conto des Alters allein nicht so hohe Zahlen erreichen; immerhin können dieselben über 84,2 hinausgehen.

Oft geht auch mit der Sauerstoffaufnahme — sei sie durch Einblasen oder durch langes Lagern bewirkt — und mit dem Erhitzen, also mit Umständen, die die Refraction erhöhen, eine Verdickung Hand in Hand. Man kann z. B. die in Tabelle V sub 1, 3, 5 und 7 angeführten Firnisse nicht als normal bezeichnen, und im Handel kommen diese nicht vor, weil sie eben nicht mehr streichrecht sind. Aber einerseits kommen im Handel siccativfreie, stark eingedickte Öle vor, bei denen also auch die Beobachtung der Viscosität keinen Aufschluss gibt, da Harz auch verdickt, andererseits sind auch z. B. die Firnisse 9, 11 in Tabelle V kaum merklich verdickt und 9, 10 und 11 in Tabelle IV sind vollkommen streichrecht.

Mit alledem hier Gesagten kann und soll natürlich nicht bestritten werden, dass die meisten reinen Firnisse innerhalb der von Hefelmann und Mann angegebenen Grenzzahlen ablenken, oder dass die meisten mineralöhlhaltigen Firnisse höher ablenken, — ich habe für die Mehrzahl der Firnisse dasselbe gefunden wie Hefelmann — allein es ist, wie oben gezeigt, nicht immer der Fall.

Ich möchte schliesslich noch bemerken, dass die Differenzen zwischen der Ablenkung bei 25° und der bei 40° bei Leinölen in der Regel 8,8 bis 9,0 Einheiten ausmachen, doch habe ich auch grössere Abweichungen nach unten und nach oben bemerkt. Vielleicht lässt sich bei eingehenderem Studium aus der Differenz dieser beiden Ablenkungen ein Schluss auf die Natur der Öle ziehen.

Es sollen nun noch einige erklärende Worte zu den ausser der Refraction in Tabelle V angeführten Eigenschaften der Firnisse 1 bis 16 gegeben werden.

Was zunächst Spalte 2, Sauerstoffaufnahme in dünner Schicht, anlangt, so ist deutlich zu sehen, dass bei Luftabschluss durch das Altern allein in 18 Monaten keine wesentliche Erniedrigung der ursprünglichen Sauerstoffzahl (die nicht beobachtet wurde) stattgefunden haben kann, da Zahlen wie 17,6 Proc. die höchsten sind, die man bei Firnissen überhaupt erreicht (vgl. Chem.

Revue 1898, 219), dass aber die offengestanden Firnisse bedeutend niedrigere Sauerstoffzahlen geben als die verschlossenen. Was ich also für geblasene und an der Luft gealterte Öle gezeigt habe (a. a. O. 222 und 236), gilt auch für an der Luft gealterte Firnisse.

Man sieht also, dass eine in dicker Schicht stattgefundene Sauerstoffaufnahme in allen Fällen jene beim Aufstrich in dünner Schicht vermindert, aber man sieht weiter, unter Berücksichtigung der Spalte 3, dass nicht unter allen Umständen für die geringere Sauerstoffaufnahme auch ein geringerer Aufwand an Zeit erforderlich ist. Man erkennt im Gegentheil, dass mit Sauerstoff überladene Firnisse langsamer trocknen als die, zu denen die Luft keinen Zutritt hatte. Im Durchtrocknen, d. h. im Zeitpunkt, an dem das Gewichtsmaximum erreicht ist, sind zwischen den mit Luft in Berührung gewesenen Firnissen und den verschlossenen noch bedeutend grössere Differenzen als im Antrocknen. Bei ersteren Firnissen wurde das Maximum erst durchschnittlich in etwa 48 Stunden erreicht, bei letzteren schon in etwa 24 Stunden.

Die Sauerstoffzufuhr zu einem Öl oder Firnis hat also nur bis zu einem gewissen Punkte eine für das Trocknen günstige Wirkung, d. h. Oxydationsfähigkeit (die Menge des noch aufzunehmenden Sauerstoffs) und Trockenkraft¹⁾ sind nur bis zu einem gewissen Punkte umgekehrt proportional, oder mit anderen Worten: Sauerstoffzahl und Trockenzeit sind nur bis zu einem gewissen Punkte proportional. Durch Lagern an der Luft oder durch Einblasen von Luft kann man wohl die Trockenkraft eines Öles erhöhen; übertreibt man aber die Sauerstoffzufuhr, sei es durch Einblasen oder durch Lagern — bei welch letzterem Dicke der im Lagergefäss vorhandenen Schicht einerseits und Länge der Zeit andererseits die maassgebenden Factoren sind — so findet wieder eine Abnahme der Trockenkraft statt.

Was ferner Spalte 3, Trockenzeit, anlangt, so war kurz nach der Darstellung kein Unterschied innerhalb der Versuche 1 bis 8 (sämmliche Firnisse trockneten in 3 Stunden) und innerhalb der Versuche 9 bis 16 (sämmliche trockneten in 8 Stunden) zu sehen. Das Erwärmen hatte also keinen Einfluss auf die Trockenzeit, wie ich wiederholt gezeigt habe (d. Z. 1896, 532; 1897, 563) und wie jetzt allgemein bekannt ist.

¹⁾ Z. f. angew. Chemie 1898, 492 Sp. II, Zeile 2 v. o. ist leider ein übrigens aus dem Zusammenhang leicht erkennbares Versehen uncorrigirt geblieben: es ist natürlich zu lesen Trockenkraft statt Zeit.

Deutlich erkennt man aber aus den eben genannten Zahlen, dass alle Blei-Manganfirnisse, mögen sie kalt oder warm bereitet sein, hell oder dunkel, offen oder geschlossen gestanden haben, in der Trockenkraft nachgelassen haben, während die Manganfirnisse dies im Allgemeinen nicht gethan haben, wenigstens keinesfalls die verschlossenen. Dies ist vollkommen conform mit den bereits früher gemachten Beobachtungen (d. Z. 1896, 532; 1897, 548), die mir inzwischen von vielen Seiten aus der Praxis bestätigt worden sind. Es sei noch bemerkt, dass die in Spalte 3 angeführten Trockenzeiten die Mittelwerthe aus je 4 bis 8 an verschiedenen Tagen erfolgten Aufstrichen sind.

Bei Blei-Manganfirnissen findet also Nachlassen der Trockenkraft unter allen Umständen statt, aber bei den verschlossenen in geringerem Maasse als bei den offen aufbewahrten, bei den erhitzten in geringerem Maasse als bei den kalt bereiteten. Dass es auch bei hoch erhitzten nach dem alten Verfahren aus Braunstein und Bleiglätte dargestellten stattfindet, wurde bereits früher nachgewiesen (d. Z. 1897, 549).

Wenn in einzelnen Fällen (13 und 15) auch bei Manganfirnissen Nachlassen der Trockenkraft sich bemerkbar zu machen scheint, so ist dies sehr unbedeutend; berücksichtigt man überdies die Schwankungen, denen das Trocknen unterworfen ist, so wird auch bei 4 bis 8 Versuchen das Mittel kaum auf eine halbe Stunde genau zu nehmen sein.

Was weiter Spalte 4, Consistenz der Firnisse, betrifft, so ist — von der Wärme, die hier nicht in Betracht kommt, abgesehen — dieselbe nur vom Sauerstoff abhängig, nicht vom Licht: alle verschlossen gestandenen Firnisse haben ihre Dünnsflüssigkeit beibehalten. Dagegen haben die längere Zeit offen aufbewahrten Blei-Manganfirnisse sich sehr stark verdickt; von den kürzere Zeit aufbewahrten Manganfirnissen war eigentlich nur bei 13 und 15 eine deutliche Wirkung zu erkennen. Genauere Untersuchungen mit Zuhilfenahme des Viscosimeters wären sehr angebracht.

Was Spalte 5, Farbe, anlangt, so ist zwischen den am Licht und den im Dunkeln gestandenen Firnissen im Allgemeinen kein Unterschied zu sehen. Dagegen sind in allen Fällen die offen aufbewahrten Firnisse, mögen sie hell oder dunkel aufbewahrt worden sein, heller geworden als die verschlossenen. Bei 2 und 4 ist allerdings mit der Zeit trotz des Luftabschlusses eine Bleichung von Statten gegangen, in einem früheren Stadium der Beobachtung waren aber 1 und 3 heller als 2 und 4.

Der Sauerstoff und nicht das Licht war also in erster Linie das bleichende Agens. — Die dunkel bei Luftzutritt aufbewahrten Firnisse waren heller oder mindestens ebenso hell als die im Licht geschlossen aufbewahrten. Die erhitzten Firnisse waren von vornherein bis zuletzt etwas dunkler als die correspondirenden kalt bereiteten.

Was schliesslich Spalte 6, Durchsichtigkeit und Satz, betrifft, so waren sämtliche Manganfirnisse klar und hatten keinen oder nur minimalen Satz gebildet. Von den Blei-Manganfirnissen waren die geschlossen gestandenen klar, die offen gestandenen trüb; die erhitzten zeigten fast keinen Satz, von den kalt bereiteten zeigten die offengestandenen weniger als die verschlossenen. Hieraus ersieht man, dass das Nachlassen der Trockenkraft im Allgemeinen, wenn man von der übermässigen Einwirkung des Sauerstoffs absieht, in einem gewissen Zusammenhang mit der Satzbildung steht, und zwar insofern, als Manganfirnisse, da sie keinen Satz bilden, nicht wesentlich in der Trockenkraft nachlassen, Blei-Manganfirnisse, da sie Abscheidungen geben, mit der Zeit weniger schnell trocknen. Die erhitzten Blei-Manganfirnisse bilden weniger Satz als die nicht erhitzten und lassen auch weniger im Trocknen nach. Es kommen jedoch im Speciellen noch andere Momente ins Spiel, nämlich der Einfluss übermässiger Oxydation an der Luft, da von den gleichmässig wenig Satz zeigenden erhitzten Bleimanganfirnissen 5 bis 8 die offen gestandenen stärker nachliessen als die vor Luftzutritt geschützten, und von den kalt bereiteten sogar die mehr Satz zeigenden 2 und 4 weniger nachgelassen hatten als die wenig Satz zeigenden 1 und 3.

Die Unterschiede der Firnisse 1 bis 4 einerseits und 5 bis 8 andererseits zeigen aber, dass durch mässiges Erhitzen eine etwas festere Incorporation möglich ist als beim Arbeiten in vollkommener Kälte, demgemäss im ersten Falle die Abscheidungen geringer sind und die Trockenkraft weniger nachlässt als im zweiten. Ganz lassen sich jedoch die Übelstände bei Blei-Manganfirnissen unter keinen Umständen vermeiden.

Leipzig, am 7. März 1899.

Zur Untersuchung von Brennstoffen.

Von

Ferd. Fischer. [Schluss von S. 132.]

Kürzlich schrieb mir Herr Prof. H. Hofer, dass in Kohlen und Bitumen führenden Schichtgesteinen die geothermische Tie-

fenstufe ungewöhnlich klein, etwa nur $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{2}$ der normalen sei. In Nordwestböhmen wurden z. B. Braunkohlenflötze mit 30° in etwa 220 m Tiefe angefahren, bei einer Tagestemperatur von 8° , entsprechend einer geothermischen Tiefenstufe von nur 9,1 m. Seiner freundlichen Anregung, die Ursache dieser auffallenden Erscheinung thermochemisch zu prüfen, komme ich gern nach.

In den Gasen der Braunkohlen¹⁾ überwiegt meist die Kohlensäure²⁾, zuweilen aber auch bereits das Methan, während in den Gasen der Steinkohlengruben nur selten (z. B. in sächsischen Gruben) Kohlensäure vorherrscht, sonst das Methan; oft bestehen die Grubengase aus fast reinem Methan³⁾.

Nach Untersuchung des fiskalischen Laboratoriums in Saarbrücken liefert die Steinkohlengrube „Reden“ in 24 Stunden 20 733 cbm Methan, oder auf 1 t Förderung 21,9 cbm, „Serlo“ sogar 60,1 cbm Methan auf 1 t geförderte Kohle. Der Franziskaschacht in Karvin lieferte i. J. 1895 für 1 t Förderung 126 cbm Methan⁴⁾. Da 22,3 cbm Methan 12 k Kohlenstoff entsprechen, so würden die 126 cbm rund 70 k Kohlenstoff entsprechen, oder bei einer Kohle mit 84 Proc. Kohlenstoff etwa 8 Proc., somit auf 100 Atome Kohlenstoff $C_8 H_{32}$. Den in der Tabelle angeführten österreichischen Kohlen zugezählt, würde sich ergeben:

Grünbach $C_{108} H_{120} O_{25}$
Rossitz $C_{108} H_{97} O_6$

Erstere Zusammensetzung würde sich der des Torfmoores nähern, letztere wäre für den Rohstoff der Kohlenbildung kaum denkbar. Übrigens wird hier ein Theil des Methans entfernteren Kohlenschichten entstammen, somit nicht der geförderten Kohlenmenge entsprechen.

Dass bei der vollständig zu Ende geführten Verforung bez. Verkohlung der Pflanzenfaser

¹⁾ Vergl. Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe Bd. 1, S. 559.

²⁾ Auf der letzten Naturforscherversammlung in Düsseldorf bemerkte Prof. Jentzsch, Kohlensäureentwicklungen im Boden seien auf die Umwandlung von Carbonaten in Silicate oder auch auf eine schon in geringen Tiefen durch die Erdwärme veranlasste beschleunigte Zersetzung der eingelagerten organischen Reste zurückzuführen. Dass aber letztere auch bei ganz gewöhnlichen mittleren Bodentemperaturen zu Kohlensäure-Reichtum des Grundwassers führen können, beweise das Vorkommen kohlensäurereicher Quellen im Flachlande, weit ab von vulcanischen Gegenden, so z. B. der warme, etwa 30 m tiefe, im Diluvium stehende Bohrbrunnen bei Königsberg.

³⁾ Vgl. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe Bd. 1 S. 552.

⁴⁾ Fischer's Jahresb. 1896, 11; 1897, 12.