

die Herren Benzinwäscher wohl befreunden müssen, dass der neue Benzinersatz theurer sein wird als das alte Benzin. Dafür haben sie aber doch auch die Annehmlichkeit, mit einem Product zu arbeiten, das jede Feuers- und Explosionsgefahr ausschliesst, das keine directe Lebensgefahr in sich birgt, und das sie der Chikanen seitens der Polizei, der Baubehörden und der Feuerversicherungen überhebt.

Noch einmal sei erwähnt, dass es durchaus nicht nothwendig ist, am Tetrachlorkohlenstoff kleben zu bleiben. Auch jedes andere Mittel, welches annähernd Aussicht hat, das Benzin zu ersetzen, kann auf eine Prüfung seitens der einschlägigen Industrien rechnen. Die chemische Natur des betr. Ersatzmittels ist für die Wäscherei ziemlich irrelevant; dagegen möchte Verf. zu Nutz und Frommen derer, welche die betr. Industrie mit einem derartigen Benzinersatz beglücken wollen, diejenigen Bedingungen hervorheben, welchen ein solches Product genügen muss. Man verlangt von einem derartigen Product, dass es

1. nicht feuer- und nicht explosionsgefährlich sei,
2. vollständig flüchtig sei, ohne einen Geruch zu hinterlassen,
3. dass es chemisch ein möglichst einheitlicher Körper sei, d. h. dass beim Destilliren nicht fractionirt zu werden braucht,
4. dass es Fette, Harze und Öle ebenso gut löse wie Benzin,
5. dass es bei der durchschnittlichen Wintertemperatur nicht gefriere,
6. dass der Dampf beim Einathmen nicht anästhesirend wirke und
7. dass der Preis des neuen Products seine Anwendung in der Technik möglich macht, d. h. dem Preise des bisher angewandten Benzins wenigstens einigermaassen nahe kommt.

Die Auffindung eines den vorstehenden Bedingungen entsprechenden Ersatzes für Benzin ist eine der vornehmsten chemischen Aufgaben der Gegenwart und deren Lösung — ein Ziel, aufs Innigste zu wünschen.

### Über Sauerstoffaufnahme trocknender Öle in Gegenwart von Mineralölen.

Von

Dr. Walther Lippert.

(Mittheilung des Laboratoriums der Lackfabrik  
F. A. Lippert, Halle a. S.)

[Schluss von S. 515.]

Bei der Ausführung meiner Versuche haben sich für das Tafelverfahren folgende Beobachtungen ergeben. Es war früher von mir

empfohlen worden, an Stelle der schweren Glas- oder Blechtafeln solche aus Aluminium zu verwenden. Es wurden daher auch grösstentheils Aluminiumtafeln von 90 qc Oberfläche benutzt, welche also bedeutend kleiner sind als die Blechtafeln, die ich bei meiner vorigen Abhandlung benutzte, so dass sie nicht schief auf die Waageschale gestellt werden brauchten, sondern einfach horizontal gelegt werden konnten. Ihr Durchschnittsgewicht betrug 3,5 bis 5 g, sie besaßen jedoch dabei genügende Stärke, ohne Falten oder Verbiegungen zu geben, wodurch eine ungleichmässige Schichtendicke des Öles entstehen würde, denn dass letztere das Resultat wesentlich beeinflussen kann, ist bereits öfters erwähnt worden. Wenn auch die Aluminiumtafeln wegen ihrer Leichtigkeit, also somit das Verhältniss von Tara (3,5 bis 5 g) zur Einwage (0,03 bis 0,05 g) nicht zu gross war und sich gut bewährten, so haben sie sich doch für längeren Gebrauch insofern unpraktisch gezeigt, als sie durch Reinigen mittels Lauge, besonders in der Wärme durch Wasserstoffentwicklung stark abgenutzt, dadurch zu dünn und somit ungleichmässig und leicht verbiegbar werden, also den bereits genannten Fehler dünner Metallplatten erhalten. An Stelle der Lauge zum Reinigen Lösungsmittel wie Äther, Benzin oder Terpentinöl zu nehmen, erwies sich ziemlich umständlich.

Als ganz vorzüglich habe ich aber nun sehr dünne Glastafeln gefunden von einer Randstärke von nur 0,2 mm, also von jener Stärke, wie sie die bei der Mikroskopie benutzten Deckgläschen besitzen. Derartige Glastafeln<sup>2)</sup> von einem Flächeninhalt von etwa 75 qc wiegen nur 2,5 bis höchstens 3,5 g und lassen sich trotz ihrer anscheinend sehr leichten Zerbrechlichkeit gut hantiren, wenn man nur einigermaassen vorsichtig ist.

Da die Mineralöle keinen oder nur durch Anwesenheit asphalt- oder harzartiger Körper nur geringe Mengen Sauerstoff aufnehmen, so konnte man von vornherein erwarten, dass mit der Zunahme ihres Vorhandenseins in trocknenden Ölen das Gewichtmaximum der letzteren in steigendem Maasse gedrückt werde. Zu den folgenden Versuchen benutzte ich:

Amerikan. Spindelöl 0,885 dünnflüssig

Amerikan. Spindelöl 0,903 bis 0,909 dickflüssig.

<sup>2)</sup> Die Glasschleiferei von Gustav Riedel, Leipzig, Windmühlenstr. 42 fertigt sowohl die Glastafeln, als auch die nöthigen Glasschutzkästen, somit den kompletten Apparat für die Sauerstoffabsorption der Öle nach meinen Angaben an. Die Glastafeln werden an einem Ende angeätzt, so dass gleichzeitig Notizen darauf gemacht werden können.

Kaukas. Mineralschmieröl 0,905 bis 0,908 dickflüssig.

Hellgelbes Zeitzer Paraffinöl 0,890 bis 0,900 sehr dünnflüssig,

welche Proben und spec. Gewichtsangaben ich der Liebenswürdigkeit der Firma Albert Kober in Halle verdanke und wofür ich hiermit meinen besten Dank sage. Diese Mineralöle nahmen selbst, ausser dem Zeitzer Paraffinöl, das leicht verdunstet, während der ganzen Dauer des Versuches an Gewicht nicht zu, so dass ich ihre Sauerstoffzahl = 0 setzen konnte.

Aus sämtlichen Tabellen ist nun ersichtlich, dass stets mit wachsendem Zusatz auch das Gewichtsmaximum der Leinöle und Firnisse gedrückt wird und in Tabelle A nimmt die Sauerstoffzahl genau in dem Verhältniss ab, wie der Zusatz des Spindelöles 0,9 zunimmt. Annähernd übereinstimmend sind auch die Zahlen in den übrigen Tabellen und dürften bereits Verfälschungen mit 10 Proc. Mineralölen im Allgemeinen das Gewichtsmaximum derart drücken, dass Verdacht auf eine Verfälschung gehegt werden kann; jedoch kann auch der Fall eintreten wie in Tabelle C, dass ein Manganoxdydfirniss trotz der 10 Proc. ein Gewichtsmaximum von 13,35 Proc. erreicht, also eine für reinen Firnis immerhin mögliche Zahl.

Nicht in allen Fällen wird die Trockendauer der zunehmenden Menge der Mineralöle gemäss verkürzt, aber auch nicht befördert, selbst das Antrocknen nicht. In Tab. B, C, D, tritt, abgesehen von den starken Verfälschungen mit 50 Proc., die in A und C trotz der Dünnflüssigkeit des Spindelöles 0,8 ganz entschieden verzögernd einwirken, der Zeitpunkt des Durchtrocknens wie beim reinen Versuchsobjekt ein, aber aus Tab. A, wo das dickflüssige Mineralschmieröl 0,9 in Anwendung kam, ist ersichtlich, dass die Erreichung des Gewichtsmaximums mit der Zunahme der Verfälschung verlängert wird. Dass natürlich auf die Eigenschaften der Mineralöle viel ankommt, ist wohl ganz selbstredend. Interessant sind die Resultate der Tab. E, insofern es sich um den Zusatz eines leichtflüchtigen Productes handelt. Während bei einer Verfälschung von 5 Proc. immerhin noch ein hohes Gewichtsmaximum erreicht wird und somit eine Verflüchtigung sich nicht bemerkbar macht, sieht man, dass bei 10 Proc. Zusatz die Sauerstoffzahl ganz erheblich gedrückt wird. Bei 25 Proc. überwiegt bereits die Verflüchtigung die Absorption, um bei 50 Proc. durchgehends nur noch Abnahme zu zeigen.

Auffallend ist, dass die beiden Manganoxdydfirnisse in Tab. B, C, D im reinen Zu-

stande anfangs keine Sauerstoffabsorption zeigen, also schwer antrocknen, um dann plötzlich in grosser Geschwindigkeit das Gewichtsmaximum einzuholen, somit gewissermassen ein Verzögern im Anfangsstadium an den Tag legen, während bei Zusatz von Bleioxdydfirniss und Mineralölen ein sofortiger Beginn der Absorption stattfindet. Von einer durch das Mineralöl herbeigeführten leichteren Diffusion des Sauerstoffes wage ich nicht zu reden, vielmehr scheint mir das Verzögern mit den Feuchtigkeitseinflüssen der Atmosphäre in Verbindung zu stehen, wie ich auch in einer späteren Abhandlung zu zeigen gedenke, während die Beförderung des Antrocknens durch Mineralöle infolge einer Bewegung, die sich im Anstrich geltend macht, eintreten kann. Es hat sich nämlich gezeigt, dass kurz nach dem Aufstreichen und während der Dauer der Versuche die Mineralöle nach der Oberfläche der Firnisshaut abgeschieden werden, so dass man nach erhaltenem Gewichtsmaximum über die Firnisshaut mit dem Finger, selbst bei der geringen Verfälschung mit 5 Proc. infolge der darauf lagernden feinen Mineralölschicht leicht hingeleiten kann, während derselbe auf der reinen Firnisshaut adhärirt. Bei den starken Verfälschungen mit 50 Proc. jedoch hatten sich sämtliche Mineralöle, auch das leichtflüchtige Paraffinöl, in dicken Tropfen an der Oberfläche abgelagert. Diese Erscheinung des Ausscheidens, welche für die Anwendung des Tafelverfahrens weitere Aussichten eröffnet, beginnt allmählich mit der Sauerstoffaufnahme und zwar bei den stark mit Mineralöl versetzten Proben in manchen Fällen bereits nach Anstellung des Versuches, so dass sie hier leicht bemerkbar ist. In Tab. B zeigt daher die mit 50 Proc. versetzte Probe anscheinend ein schnelleres Antrocknen, da hier die Trennung von Firnis und Mineralöl gleich zu Anfang von stattem ging, also Bewegung im Anstrich eintrat, und dieser Bewegung ist es, wie schon gesagt, wohl auch zuzuschreiben, dass die Verzögerung der Sauerstoffaufnahme bei den beiden Manganoxdydfirnissen aufgehoben wurde.

Man konnte immerhin vermuthen, dass umgekehrt Mineralöle, wenn sie mit trocknenden Ölen in geringer Menge verfälscht werden, Sauerstoff aufnehmen und die dünnflüssigen, wenn die Diffusion die Sauerstoffaufnahme befördern sollte, dies recht schnell thun würden, wobei ich es jedoch dahingestellt sein lasse, ob in der Praxis Verfälschungen der Mineralöle mit trocknenden Ölen häufig vorkommen. Demgemäss wurden die beiden Spindelöle und das kaukasische Mineralöl mit je 5 Proc. Leinöl (dessen Ge-

Tabelle A.

Holländisches Leinöl, 5 Jahre alt, nicht absolut verschlossen aufbewahrt und daher dickflüssig geworden, vermisch mit amerikanischem Spindelöl 0,903 bis 0,909 in folgenden Procenten:

	Leinöl rein	Mit 5 Proc.	Mit 10 Proc.	Mit 25 Proc.	Mit 50 Proc.
Einwage	539 dmg	511 dmg	527 dmg	497 dmg	428 dmg
1 Tag.	+ 13 = 2,41	+ 9 = 1,76	+ 5 = 0,94	+ 2 = 0,4	unverändert
2 -	+ 45 = 8,34	+ 23 = 4,5	+ 21 = 3,98	+ 11 = 2,21	+ 8 = 1,87
3 -	+ 65 = 12,05	+ 48 = 9,39	+ 45 = 8,53	+ 23 = 4,62	+ 14 = 3,27
4 Tag. Vorm.	+ 68 = 12,61	+ 58 = 11,35	+ 51 = 9,67	+ 33 = 6,64	+ 18 = 4,2
4 - Nachm.	+ 66 = 12,24	+ 62 = 12,13	+ 57 = 10,81	+ 38 = 7,64	+ 20 = 4,67
5 Tag.	Dass.	Dass.	Dass.	+ 43 = 8,65	+ 26 = 6,07
6 -	Dass.	Dass.	+ 60 = 11,38	+ 48 = 9,65	Dass.
7 -	+ 64 = 11,89	Dass.	+ 58 = 11	Dass.	+ 27 = 6,3

Tabelle B.

Manganoxydfirniss, alt, etwa 0,4 Proc. wirksames Mn enthaltend, vermisch mit kaukasischem Mineral-schmieröl 0,905 bis 0,908 in folgenden Procenten:

	Mn-Firniss rein	5 Proc.	10 Proc.	25 Proc.	50 Proc.
Einwage	712 dmg	707 dmg	714 dmg	720 dmg	714 dmg
1 Tag.	nichts	+ 4 = 0,56	+ 3 = 0,42	+ 1 = 0,14	+ 7 = 0,98 <sup>1)</sup>
2 -	+ 85 = 11,93	+ 84 = 11,73	+ 81 = 11,34	+ 64 = 8,88	+ 34 = 4,76
3 -	+ 78 = 10,95	+ 75 = 11,03	+ 71 = 10,0	+ 60 = 8,47	Dasselbe

Tabelle C.

Manganoxydfirniss des Handels vermisch mit dünnflüssigem Spindelöl 0,885 in folgenden Procenten:

	Mn-Firniss allein	5 Proc.	10 Proc.	25 Proc.	50 Proc.
Einwage	417 dmg	355 dmg	352 dmg	375 dmg	405 dmg
7 Std.	nichts	+ 8 = 2,25	+ 5 = 1,42	+ 4 = 1,06	+ 3 = 0,74
24 -	+ 62 = 14,43	+ 48 = 13,4	+ 47 = 13,35	+ 38 = 10,03	+ 9 = 2,22
32 -	+ 60 = 14,38	Dass.	Dass.	Dass.	+ 12 = 2,96
48 -	+ 57 = 13,66	+ 44 = 12,3	+ 42 = 11,93	Dass.	+ 15 = 3,7
72 -	+ 51 = 12,23	+ 41 = 11,54	+ 38 = 10,8	+ 35 = 9,33	+ 19 = 4,69

Tabelle D.

Mischung von Manganoxydfirniss von Tabelle B zu gleichen Theilen mit einem Bleioxydfirniss (der mit 2,5 Proc. Pb O bei 240° gekocht ist), vermisch mit dünnflüssigem Spindelöl 0,886 in folgenden Procenten:

	Mn-Firniss allein	Mn-Pb-Firniss allein	10 Proc.	25 Proc.	50 Proc.
Einwage	592 dmg	586 dmg	581 dmg	583 dmg	590 dmg
Nach 16 Stdn.	+ 3 = 0,5	+ 67 = 11,43	+ 60 = 10,32	+ 51 = 8,77	+ 31 = 5,25
1 Tag. Vorm.	+ 75 = 12,67	+ 63 = 10,75	+ 58 = 10,0	+ 49 = 8,4	Dasselbe
1 - Nachm.	abg.	weiter abg.	weiter abg.	weiter abg.	abg.

Tabelle E.

Lackleinöl vermisch mit flüchtigem Zeitzer Paraffinöl 0,890 bis 0,900 in folgenden Procenten:

	5 Proc.	10 Proc.	25 Proc.	50 Proc.	Paraffinöl allein
Einwage	388 dmg	463 dmg	431 dmg	327 dmg	443 dmg
1 Tag	+ 13 = 3,38	+ 4 = 0,86	+ 7 = 1,15	+ 12 = 3,67	+ 59 = 13,31
2 -	+ 24 = 6,17	Dass.	Dass.	+ 23 = 7,03	+ 102 = 23
3 -	+ 37 = 9,53	+ 14 = 3,02	+ 3 = 0,69	+ 31 = 9,48	+ 131 = 29,57
4 -	+ 57 = 14,43	+ 28 = 6,04	+ 2 = 0,46	+ 36 = 11	+ 160 = 36,11
6 -	+ 65 = 16,75	+ 44 = 9,5	Dass.	Dass.	+ 196 = 44,24
8 -	+ 61 = 15,72	Dass.	+ 6 = 1,39	Dass.	+ 215 = 48,53
9 -	+ 58 = 14,94	+ 41 = 8,85	Dass.	+ 41 = 12,53	+ 238 = 53,72
10 -	+ 56 = 14,43	+ 39 = 8,42	+ 9 = 2,08	+ 43 = 13,15	+ 253 = 57,11

<sup>1)</sup> Das Mineralöl schied sich in dicken Tropfen ab.

wichtsmaximum etwa 16 Proc. betrug) versetzt, aber selbst nach Verlauf von 3 Tagen hatte nur das dünnflüssige Spindelöl erst 0,5 Proc. aufgenommen, während die anderen beiden dickflüssigen Mineralöle im Gewichte während dieser Zeit unverändert blieben, erst am 4. Tage machte sich eine schwache Zunahme bemerkbar, die jedoch auch aus andern Gründen (Ablagern von Staub auf den Tafeln) entstanden sein kann.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass Streichfähigkeit, Auftreten von Fluorescenz der Leinöle und Firnisse je nach dem Zusatz und der Beschaffenheit der Mineralöle geändert wurden, Erscheinungen, die meines Erachtens wohl nur untergeordnete Bedeutung haben. Als ein besonderes charakteristisches Merkmal ist jedoch das Ausscheiden der Mineralöle anzusehen, das zur praktischen Bedeutung des Tafelverfahrens mit beitragen dürfte.

Halle, April 1899.

#### **Einfache Methode zur Bestimmung der gebundenen Kohlensäure bez. des in der Ackererde enthaltenen kohlensauren Kalkes.**

Um in gebrannten Kalken, Mergeln und ähnlichen Materialien die wirksamen Bestandtheile: Oxyd bez. Hydroxyd, sowie Carbonat in einer für landwirthschaftliche Laboratorien möglichst einfachen und genauen Weise bestimmen zu können, haben wir vor einiger Zeit Versuche begonnen, die im Princip darauf beruhen, den Gehalt an den genannten Bestandtheilen (Oxyd, Hydroxyd, Carbonat) gebrannter Kalke, Thomasschlacken u. dergl. durch titrimetrische Ermittlung der aus verschiedenen Ammoniaksalzen bei der Destillation in Freiheit gesetzten Ammoniakmengen zu bestimmen.

Da nun das Verfahren zur Bestimmung des kohlensauren Kalkes in der Ackererde, welches die Herren Professor Dr. Stutzer und Dr. Hartleb in Heft 19 d. Ztschr. veröffentlicht haben, auf dem gleichen Princip beruht, wie unsere oben erwähnten Versuche, so möchten wir hiermit nur feststellen, dass wir auch im diesseitigen Laboratorium dieses Princip bei verschiedenen Versuchen bestätigt fanden und in einer Reihe von Fällen zur Anwendung gebracht haben, bevor die erwähnte Arbeit der Herren Professor Dr. Stutzer und Dr. Hartleb uns bekannt war.

Dieselben werden daher, wie wir hoffen, die Fortsetzung unserer Versuche bez. deren spätere Veröffentlichung nicht als einen Eingriff in ihr eigenes Arbeitsgebiet betrachten.

Laboratorium des landwirth. Institutes der Universität Halle a. S., den 15. Mai 1899.

*Professor Dr. G. Baumert. Dr. Paul Holdefeiss.*

#### **Elektrochemie.**

Behandlung von Elektrodenkohle für elektrische Öfen nach Siemens & Halske (D.R.P. No. 102964). In denjenigen elektrischen Öfen, in welchen die Luft zum Lichtbogen Zutritt hat, wird die Elektrodenkohle in bedeutendem Maasse durch Verbrennung angegriffen. Zur Vermeidung dieses Übelstandes hat man versucht, die Kohle mit einem Überzug zu versehen, welcher die Luft von dem Zutritt zur Kohle abhält. Derartige Überzüge zeigten bisher den Übelstand, nicht genügend fest an der Kohle zu haften. Es tritt dies besonders bei der durch den Lichtbogen bedingten starken Erhitzung ein, weil in Folge der verschiedenen Ausdehnung der Kohle und der den Überzug bildenden Substanz ein Abspringen der letzteren eintritt. Dieser Übelstand macht sich bei den dünnen Kohlenstiften der Bogenlampen wenig bemerkbar, weil in diesem Falle die starke Krümmung der Oberfläche dem Überzuge mehr Halt giebt, als bei den Blöcken und Platten der Elektroden in grossen elektrischen Öfen, welche ebene oder nur schwach gekrümmte Oberfläche besitzen.

Um ein sicheres Haften des Überzuges an Kohlenelektroden zu erreichen, ist es nothwendig, ein Material zu verwenden, welches auch bei der Erhitzung auf Weissgluth weder bröcklig wird, noch chemische Veränderungen zeigt. Es gelingt jedoch durch Verwendung eines derartigen Materials allein noch nicht, ein sicheres Haften des Überzuges zu erreichen, vielmehr ist es nothwendig, das Material in geeigneter Form an der Elektrodenfläche anzuordnen. Als Material des Überzuges der Elektroden sind geeignet: Lehm, dem auch Porzellanerde (Kaolin) beigemischt werden kann, sowie weiter Calciumcarbid. Der Lehm springt allerdings bei Weissgluth ab, bildet aber vorher einen glasartigen Überzug, welcher die Kohle genügend schützt. Das Calciumcarbid haftet auch bei Weissgluth gut, wenn nicht Gase auftreten, welche auf dasselbe zerstörend wirken. Um das Calciumcarbid bei gewöhnlicher Temperatur vor Zersetzung durch den Wassergehalt der Luft zu schützen, wird dasselbe auf der Kohle mit einem der bekannten Lacke oder Firnisse überzogen. Das Auftragen des Calciumcarbids geschieht dadurch, dass man dasselbe in Pulverform auf die Kohle aufstreut und mittels eines kräftigen elektrischen Lichtbogens schmilzt. Anstatt fertig gebildetes Calciumcarbid auf die Kohle zu bringen, kann man die Rohstoffe für die Herstellung des Calciumcarbids,