

Vielelleicht ergreift O s t w a l d selbst noch einmal das Messer und führt neben den sieben Schnitten noch einen achten durch die Geschichte der Chemie, der die früheren Schnitte ergänzt, und zeigt uns in diesem, in wieweit es Forschern, die über den Verdacht v a g e r Hypothesenfabrikation erhaben sind, gelungen ist, durch Scharfsinn und Ausdauer den Vorhang von Vorgängen zu heben, die bis dahin kein Auge gesehen hat, die aber — wir verweisen auf die Brownischen Beobachtungen und die schönen Arbeiten von S m o l u c h o w s k i — im Begriffe sind, in die Reihe der direkt beobachteten Tatsachen einzutreten und einen festen Bestand der Wissenschaft zu bilden.

P i b u r g bei Oetz in Tirol, Juli 1908.

## Über den physikalischen Zustand von Maschinenfetten, ölichen Kalkseifenlösungen und schweren Mineralölen.

Erweiterter Vortrag<sup>1)</sup>, mit Vorführungen gehalten in der Abteilung für Mineralölchemie des Vereins deutscher Chemiker in Jena am 12. Juni 1908.

Von Prof. Dr. HOLDE.

(Eingeg. d. 18.9. 1908.)

M. H.! Im Maschinenbetrieb werden bekanntlich an Stelle von flüssigen Maschinenölen mehrfach in Rücksicht auf Sparsamkeit, Sauberkeit und insbesondere wegen der Unzugänglichkeit einzelner Lager für die Bedienung mit Ölschmierung sogen. konsistente, bei gewöhnlicher Temperatur nicht tropfende, an den Achsen und Lagern gut haftende Maschinenfette, auch Stauffer- oder Tovotefette genannt, benutzt.

Gibt es auch eine sehr große Zahl in ihren Eigenschaften recht wechselnder Fette dieser Art, so bestehen doch die meisten von ihnen aus einer Auflösung von Kalkseife (15—23%, vereinzelt auch etwas mehr) in schweren Mineralölen unter Zusatz von wenig Wasser (1—4%, vereinzelt bis 1/2% herab, oder bis fast 7% herauf). Nebenbestandteile sind kleine Mengen unverseift gebliebenes fettes Öl, abgespaltenes Glycerin, freier Kalk, freie Fettsäure, färbende, geruch- oder fluorescenzverdeckende, sogen. entscheinende Stoffe. In einzelnen Fetten finden sich auch noch Alkaliseifen.

Im nachfolgenden sei zunächst nur der gewöhnliche Fall, also die Auflösung bzw. Aufquellung von Kalkseife in Mineralöl in Betracht gezogen.

In der Technik wird zur Bereitung der genannten Fette entweder die zunächst hergestellte Fettkalkseife in Mineralöl gelöst, und diese Lösung wird dann mit wenig Wasser innig verrührt — dieses soll der häufigere Weg sein — oder das zu verseifende Fett wird gleich in Mineralöl gelöst, in dieser Auflösung mit Kalk verseift, und es wird so viel Wasser in der Mischung belassen, daß beim Verröhren die eigentümliche Konsistenz der Maschinenfette entsteht, die je nach Bedarf zwischen vaselineartig und talgartig liegt.

<sup>1)</sup> Diese Z. 21, 1437 (1908) und Chem.-Ztg. 1908, Nr. 54.

Während nun die chemische Analyse eines konsistenten Fettes zurzeit nicht mehr erhebliche Schwierigkeiten macht, wenn sie auch unter Umständen etwas zeitraubend ist, sind die Bedingungen für die Erzeugung der eigentümlichen Konsistenz der Fette, ferner die Ursachen des mehrfach von selbst eintretenden Zerfalls der Fette in dünnere ölige und festere Teile, endlich die Rolle, welche der unumgänglich nötige Wasserzusatz in den Fetten spielt und wohl mancher andere Punkt noch aufklärungsbedürftig.

### Bestimmung der Verflüssigungstemperatur und der Konsistenz.

Der vor einigen Jahren von U b b e l o h d e<sup>2)</sup> vervollkommnete P o h l s c h e Apparat, bei dem die Temperatur des Abtropfens des Fettes von der Quecksilberkugel eines Thermometers bestimmt wird, gibt ein in der Praxis bewährtes Mittel an die Hand, die Verflüssigungstemperatur der konsistenten Fette vergleichsweise zu bestimmen, aber es fehlt noch an einem Vergleichsmäßstab für die Konsistenz der Fette bei Zimmerwärme.

Die auf einem richtigen Grundgedanken beruhende Bestimmung der Konsistenz von Maschinenfetten nach K i b l i n g<sup>3)</sup> ist nach eigenem Zugeständnis des Autors mit zu vielen Fehlerquellen behaftet und für feinere Zwecke noch zu wenig durchgearbeitet, weshalb der genannte Verf. selbst dem Verfahren, bei dem die Eindringungsgeschwindigkeit eines auf die Oberfläche des Fettes gesetzten Stabes den Vergleichsmäßstab gibt, keine wissenschaftliche Genauigkeit beimitzt. Das Verfahren hat sich daher auch in weiteren Kreisen der Technik und in den Prüfungslaboratorien, die jetzt gewöhnlich nur das einfache Verfahren der Tropfpunktsbestimmung von U b b e l o h d e anwenden, kaum eingeführt. K i b l i n g selbst benutzt das Verfahren, wie er mir freundlichst mitteilt, mit gutem Erfolg zur praktischen Unterscheidung der verschiedenen, in der Petroleumraffinerie vorm. A. K o r f f , Bremen, hergestellten Maschinenfette (s. a. K i b l i n g s Laboratoriumsbuch der Erdölindustrie S. 26).

Gleichmäßige Werte bei der Bestimmung der Konsistenz bei Zimmerwärme zu erhalten, wird infolge der bisher noch nicht genügend beachteten und erklärten, nach den weiter unten geschilderten Beobachtungen aber erklärlicher erscheinenden Zustandsänderungen bei manchen Fetten oft nicht möglich sein. Ich halte es aber für sehr wahrscheinlich, daß man zunächst an der Hand der nachfolgenden Versuche mit einer nötigenfalls noch etwas zu vervollkommnenden Bestimmung des Beginns der Tropfenbildung (Erweichungspunkt) neben derjenigen des Tropfpunkts der Fette nach U b b e l o h d e in der Praxis wird auskommen können.

Nicht unerwähnt lassen will ich indessen für diejenigen Fachkollegen, welche Gelegenheit haben, sich schon jetzt näher mit der Ausbildung der Konsistenzbestimmungen von Fetten zu befassen, daß K.

<sup>2)</sup> Mitteilungen aus dem Kgl. Materialprüfungsamt 22, 203 (1904).

<sup>3)</sup> Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie 10, 120 (1896).

A r n d t<sup>4)</sup>) bei der Bestimmung der Zähigkeit von Glas- und Salzsämlzen bei sehr hohen Temperaturen einen nach einem bewährten Prinzip arbeitenden Apparat benutzt hat, dessen Zuverlässigkeit er an einer Flüssigkeit von bekannter innerer Reibung, nämlich Ricinusöl, erprobt hat. Das Maß der Zähigkeit bilden hier die Fallgeschwindigkeit eines an einem langen dünnen Draht aufgehängten Platinkörpers, der seine Bewegung auf ein feines Rädchen und einen sich vor einer Teilung bewegenden Zeiger überträgt, und ein den Fall des Platinkörpers verzögerndes Gegengewicht.

Produkt aus Fallzeit und Gegengewicht sind in zäheren Flüssigkeiten direkt proportional der Zähigkeit.

Der Vorzug dieses allerdings für den vorliegenden Zweck voraussichtlich wesentlich zu modifizierenden Apparates scheint mir darin zu liegen, daß wir es bei ihm mit einem wissenschaftlich als zuverlässig erwiesenen Apparate zu tun haben, der also Ungleichmäßigkeiten und Konsistenzveränderungen der zu prüfenden Körper mit Sicherheit anzeigen würde.

#### Beziehung des Wassergehalts der Fette zur Konsistenz und Durchsicht.

Da erst durch die Verreibung der Fette mit Wasser im allgemeinen ein in seiner Konsistenz genügendes und — worauf es natürlich ebenso kommt — dauerhaftes konsistentes Fett erzielt wird, so hat man über die Rolle, welche das Wasser bei dieser Frage spielt, versucht, Vorstellungen zu bekommen. Aber selbst in der Technik, welche der Fachliteratur und den nur analytisch auf diesem Gebiete arbeitenden Fachkollegen in mancher Beziehung begreiflicherweise vorausseilt, sind die Vorstellungen über die hier berührte Frage doch noch nicht genügend geklärt, vielleicht deshalb, weil die Herstellung der konsistenten Fette, die für den wissenschaftlichen Chemiker sicher manche interessanten Probleme in sich birgt, doch in erster Linie — entsprechend dem früheren Stand der Seifenfabrikation — von den Fettsiedemeistern beherrscht und ausgeübt wird, und die Fabrikatorien die von den Siedemeistern bekannten Kunstgriffe im allgemeinen noch nicht zum Gegenstand von besonderen Experimentalstudien gemacht haben dürften. So ist mir z. B. wiederholt von technischer Seite die Ansicht entgegentreten, daß das Wasser, welches nach dem Augenschein bereits in den meisten Fetten mechanisch sehr fein verteilt erscheint, sich in krystallwasserähnlicher Verbindung mit der Seife befindet.

S. R. Stanislawski<sup>5)</sup> meint, daß Wasser im Fett bleiben muß, um ihm 1. eine größere Haltbarkeit zu geben, und 2. wegen eines schöneren glänzenderen Aussehens. Der erstgenannte Grund ist nach dem oben Gesagten gewiß richtig, aber bisher kaum irgendwo ursächlich erörtert. Man weiß nur, daß die nicht mit Wasser vermischt Fette sämtlich das Öl „loslassen“, wie die den Tatbestand zufällig annähernd richtig treffende Ausdrucksweise der Praxis besagt. Hinzuzufügen ist, daß auch mit

<sup>4)</sup> Berl. Berichte 34, 2938 (1907).

<sup>5)</sup> Chem. Revue über die Fett- und Harzindustrie 10. 33 (1903).

Wasser verrührte Fette bei nicht geeigneter Zusammensetzung oder Behandlung das ihnen einverlebte Öl nach einiger Zeit mehr oder weniger schnell loslassen. Doch dürfte es sich auch hierbei stets, wie meine Versuche gezeigt haben, um Konzentrationsänderungen, die Abstoßung von seifenärmerem Öl bedingen, handeln.

Dagegen wird der Glanz des Fettes, sofern damit eine gewisse von den Abnehmern geschätzte Transparenz gemeint ist, sowohl nach meinen Erfahrungen als auch nach derjenigen der meisten mit diesem Gegenstand vertrauten Fabrikanten durch Wasserzusatz vermindert.

Nach einigen Vorversuchen, die ich Ihnen hier vorführe, scheint es mir möglich, durch systematische Versuchsreihen in die berührten Fragen einige Aufklärung hineinzubringen. Die Versuche wurden veranlaßt durch Vorführung der Bereitung von konsistenten Fetten in meinen Vorlesungen. Hierbei gelang es in folgender Weise, die Bedingungen für die Herstellung einer haltbaren und genügend hoch abtröpfenden Fettmischung zu erreichen.

#### Experimenteller Teil.

##### 1. Beziehung des Wassergehalts zur Konsistenz und Durchsicht der Fette und Bestimmung der letzteren.

Eine 22%ige zähflüssige, bei Zimmerwärme vom Glassstab noch bequem abfließende Auflösung von Rübökalkseife, welche durch Erhitzen von 25 T. rohem Rüböl mit 2,13 T. gelöschtem Kalk auf 220 bis 240° erhalten worden war, in schwerem russischen Mineralöl 1<sup>6)</sup>) wird im Mörser mit 2% Wasser verrührt. Während anfänglich beim Verrühren die Masse noch flüssig bleibt, wird sie fast momentan salbenartig, wenn das Wasser eben in der ölichen Masse bis zu einer äußerst feinen Emulsion verteilt ist. Das so erhaltene Fett sei mit 1 bezeichnet. War die wasserfreie Auflösung der Seife fast völlig klar erschienen, so ist sie nunmehr deutlich trübe und tropft im U b e l o h d e s c h e n Apparat erst bei etwa 70°, wie Sie auch an der hier bereiteten Probe sehen. Derjenige Punkt, bei dem am unteren Rande des U b e l o h d e s c h e n Tropfgläschens sich vor dem Abtropfen schon eine Wölbung der Fettmasse zeigt, also der sogen. Erweichungspunkt oder Beginn der Tropfenbildung — ich schlage die Abkürzung Beg. Tr. vor — (U b e l o h d e nannte ihn „Fließpunkt“), liegt im vorliegenden Fall etwa 5° unter dem Abtropfpunkt (Tr.), indessen kann Beg. Tr. nicht so scharf bestimmt werden wie Tr. Bemerkenswert ist, was ich schon früher beobachtet hatte, daß die abgetropfte Masse im vorliegenden Falle nicht mehr den Zustand einer sehr feinen Emulsion zeigte, sondern größere abgetrennte Bläschen neben klarerem Öl erkennen läßt. Es scheint also beim Erhitzen bis zu der hohen Temperatur des Tropfpunktes der feine Emulsionszusammenhang, der die Masse bei niederer Tempe-

<sup>6)</sup> fe (Engler) bei 20° = 37, Aufstieg im U-Rohr bei — 10° 12 mm, bei — 12° 5 mm, bei — 15° 0 mm, fp. (Pensky) 199°, spez. Gew. bei 15° = 0,9018.

ratur zusammenhält, durch Erhöhung der Dampfspannung der Wasserbläschen gesprengt zu werden.

Ein konsistentes Fett 2 von fast gleich hohem Tropf- und Erweichungspunkt als das eben beschriebene erhält man auch, wenn man nur 0,75% Wasser mit den oben beschriebenen Kalkseifenlösung innigst verröhrt.

Das Verreiben der ölichen Kalkseifenlösung im Mörser ohne Wasserzusatz läßt die ölige Konsistenz unbeeinflußt.

Die Tatsache, daß der Wasserzusatz im vorliegenden Fall bei gleichzeitiger Anwesenheit eines emulgierenden Stoffes, nämlich der Kalkseife, die ursprünglich öliche Masse in eine salbenartige verwandelt, steht in Einklang mit der starken Erhöhung der inneren Reibung, welche — mutatis mutandis — K. Beck<sup>7)</sup> bei Untersuchung der Emulsionen von Gummilösungen und Ricinusöl beobachtet hat und auch manchem mit Salbenreiben vertrauten Apotheker begegnet sein dürfte. Beck macht auf das eigentümliche (auch von mir öfters bemerkte) Knacken der zerriebenen Masse im Augenblick der stärksten Emulsionsbildung aufmerksam. Daß in dem von mir beschriebenen Falle die Erhöhung der inneren Reibung der anfänglich ölichen Masse bis zur salbenartigen Konsistenz geht, läßt sich auch unter Hinzuziehung der Wirkung der Oberflächenerscheinungen in der Emulsion erklären. Dieser Faktor kann erst in Wirkung treten, wenn, wie es in der Tat der Fall ist, die Wasserteilchen aufs feinste im Öl verteilt sind, da vorher die flüssige Ölmasse noch ungehindert von Wasserteilchen ihren Weg durch die Wirkung der Schwerkraft nach unten nehmen. Nach Ansicht von U b e l o h d e läßt sich vielleicht auch die Tatsache, daß die Oberflächenspannungen der Flüssigkeiten mit wachsender Temperatur sich so verändern, daß die Emulsion aufgehoben wird, zur Erklärung des Abtropfens des Fettes bei wesentlicher Erhöhung der Temperatur mitverwerten.

Die feine nur mechanische Verteilung des Wassers in dem nicht erhitzen, mit Wasser verriebenen Fett ergibt sich, wie schon oben ange deutet, aus der Trübung der vor dem Wasserzusatz fast klaren Masse und aus der Beobachtung von kleinen, mit bloßem Auge nicht mehr einzeln zu erkennenden Bläschen unter dem Mikroskop. Solange aber beim Verrühren der Kalkseifenlösung mit Wasser dieses noch bequem mit bloßem Auge in einzelnen Bläschen zu erkennen ist, fehlt, wie auch der Beobachtung entspricht, die physikalische Voraussetzung für die salbenartige Konsistenz.

Es gibt allerdings auch Fälle, die später erörtert werden, in denen Auflösungen von Kalkseife in Mineralölen (leichtere Öle) durch geringe Mengen zugesetztes Wasser kaum ihre Durchsicht einbüßen.

In den zuerst geschilderten Fällen konnte regelmäßig mit zunehmendem Gehalt an Wasser eine Abnahme der Durchsichtigkeit festgestellt werden. Diese Erscheinungen ließen sich übrigens recht gut an der Quecksilberkugel des Thermometers des U b e l o h d e schen Tropfpunktsapparats nach Aufschieben des mit Fett gefüllten zylindrischen Tropfgläschens auf das Quecksilbergefäß beobachten. War z. B. in einem Falle, wo

ein mit schwerem russischen Öl (S c h i b a e f f I) hergestelltes Fett vorlag, bei 1% Wassergehalt die Quecksilberkugel noch gut sichtbar, so war sie bei 2% Wassergehalt kaum noch sichtbar. Bei Erhöhung der Temperatur während der Tropfpunktsbestimmung wurde dann aus den oben geschilderten Gründen die Durchsicht in jedem Falle besser, besonders nahe beim Tropfpunkt.

Da man es nun beim U b e l o h d e schen Apparat, falls er genügend gleichmäßig gebaut wird, mit einer zwischen der Thermometerkugel und der Wandung des Tropfgläschens ruhenden gleichmäßig dicken Fettschicht (etwa 2 mm) zu tun hat, so kann man den Apparat auch bequem für eine auf bestimmte Abmessungen gestützte Beobachtung der Durchsicht für vergleichende technische Untersuchungen von Maschinenfetten und ähnlichen Produkten, z. B. Vaseline, Salben usw. benutzen, deren Tropfpunkte jetzt in der Technik schon vielfach zur Bewertung ihrer Güte mit dem Apparate ermittelt werden.

Früher wurde der Apparat allerdings, was die Weite und Form der Tropfgläschchen, sowie der am Thermometer festgekitteten Einspannhülse für die Gläschchen betrifft, nicht genügend gleichmäßig hergestellt, wodurch auch die Übereinstimmung der Ermittlungen des Beginns der Tropfenbildung erheblich, weniger der des Endpunkts des Tropfens beeinflußt werden kann. So hatte ich Tropfgläser von den Formen a und b in der Hand, die 1 mm Unterschied in der



Weite zeigten und sich auch dadurch unterschieden, daß a einen ausgezogenen, b einen flachen Tropfrand hat. Bei letzterem Glas, das ebenso wie ein anderes Glas c nicht in das zu a gehörige Thermometer hineinpaßt, weil die federnde Hülse zu eng ist, ist die Beobachtung der Tropfenbildung begreiflicherweise viel unschärfer und gibt daher zu größeren Differenzen bei Wiederholungsversuchen Anlaß als die Form a. Letztere dürfte unbedingt vorzuziehen sein. Auch die Durchsicht der Fette erscheint schon bei den geringen Weitendifferenzen der beiden Gläser a und b wesentlich verschieden — ein gutes Zeichen für die Empfindlichkeit der Probe, die man ja z. B. für Identitätsprüfungen und andere Zwecke — bei bestimmter Temperatur, am besten gleich in einem mit klarem, ausgekochten Wasser gefüllten Glase ausführen wird. Seit einiger Zeit sollen jedoch die Gläschchen nach Mitteilung der mit der Ausführung betrauten Firma<sup>8)</sup>, völlig gleichmäßig hergestellt werden. Es wäre zu erwägen, ob der Apparat, auf dessen richtige Abmessungen es sehr ankommt, nicht einer Aichkontrolle durch eine amtliche Prüfungsstelle zu unterziehen ist.

Bei den von mir hergestellten, durch Wasserzusatz getrübten Fetten beobachtete ich nach kurzer Zeit an den Rändern der Fette eine auffällige Erhöhung der Transparenz, und mehrfach auch gerade hier zuerst Abscheidung geringer Mengen klaren (seifenhaltigen) Öls. Diese Erscheinung läßt sich durch Verdunsten des Wassers an dem äußeren der Luft

<sup>7)</sup> Zeitschr. f. physik. Chem. 58, 409 (1907).

<sup>8)</sup> Bleckmann & Bürger, Berlin.

ausgesetzten Teile des Fettes erklären, da, wie alle Versuche zeigten, nur durch den Emulsionszustand, d. h. bei Gegenwart von Wasser der gleichmäßige Zusammenhang von Seife und Öl erhalten bleibt. Indessen soll die Möglichkeit, daß auch andere noch näher zu ermittelnde Ursachen bei diesem Zerfall mitwirken, nicht in Abrede gestellt werden. Man beobachtet die hier erwähnte, bei den Verbrauchern natürlich nicht beliebte Erscheinung vielfach auch an Handelsfetten.

Einen zu hohen Wassergehalt dem konsistenten Fett einzuverleiben, ist nicht angängig, weil dieser auf die Zähigkeit des Fettes dann herabmindernd wirkt und das Fett — dies betrifft allerdings nur das Aussehen — zu trübe macht. Daher überschreitet der Wassergehalt bei den mir bekannten Maschinenfetten 7% überhaupt nicht, er hält sich meistens in weit niedrigeren Grenzen.

## 2. Einfluß der Ölmenge und der Ölart auf die Konsistenz.

Als Fett 1 mit so viel Öl versetzt wurde, daß es im Gegensatz zu dem ursprünglichen Fett vom Mörserpistill abgeschleudert werden konnte (Fett 3), zeigte sich die überraschende und für die vergleichende technische Bewertung solcher Fette wichtige Tatsache, daß der Tropfpunkt des wesentlich dünnern Fettes kaum merklich, der Beginn der Tropfenbildung, also das Auftreten einer Wölbung an der unteren Mündung des Abtropfgläschens dagegen um etwa 35—40° niedriger als vorher war.

Ähnliche, auch noch größere Differenzen zwischen Beg. Tr. und Tr. wurden bei weicheren Fetten beobachtet, die entweder aus zu dünnem Öl oder unter ungeeigneten Erhitzungsbedingungen aus dickerem, schweren Maschinenöl hergestellt worden waren.

Meine hierauf in der Technik, z. B. bei den Ölwerken Stern-Sonneborn, Hamburg, und Herrn Dr. W. Normann, Herford, eingezogenen Erkundigungen ergaben, daß man auch dort der Differenz zwischen Beg. Tr. und Tr. eine erhebliche Bedeutung beimißt, ferner daß auch in der Technik die flüssige Beschaffenheit der Kalkseifenlösung vor dem Verrühren mit Wasser nicht als Hindernis für die Erzielung eines genügend konsistenten Fettes angesehen wird. Auch meine sonstigen über den Einfluß von Wasser auf Transparenz usw. gemachten Beobachtungen sind von Herrn Dr. Oberländer, dem Betriebsleiter der genannten Ölwerke, u. a. bestätigt worden.

## 3. Einfluß der Lagerung, Dauer und Höhe der Erhitzung der Fette, sowie der Herstellung der Kalkseife auf die Konsistenz der Fette.

Schon früher hatte ich bemerkt, daß einzelne weichere Fette, die sich im Mörser beim Bewegen des letzteren langsam bewegten, diese Beweglichkeit nach einiger Zeit verloren und beim Herausnehmen von Proben mit dem Spatel auch schärfere, auf eine zähtere Konsistenz hinweisende Kanten an den Fettklumpen zeigten. Diesen Beobachtungen konnten an den neuerdings hergestellten Proben zahlenmäßige Stützpunkte gegeben werden.

Ein russisches Mineralöl Schibaeff I (fe. Engler bei 20° = 45, fp. Pensky = 200°, spez. Gew.

bei +15° = 0,905/8) wurde unter Erhitzen auf 195° mit 22% Rübökalkseife versetzt. Wurde die Auflösung bei wesentlich niederer Temperatur vorgenommen, z. B. bei 150°, so blieb nicht nur die Lösung beim Abkühlen auf Zimmerwärme länger flüssig, sondern es wurde auch beim Verreiben mit Wasser nicht ein genügend zähes, sondern ein dickflüssig bleibendes Fett erhalten.

Als die auf 195° erhitzte Auflösung der Kalkseife im Öl nach dem Abkühlen mit 1 und 2% Wasser verrieben worden war, ergab sich im ersten Fall ein ziemlich weiches, vom Mörserpistill aber in kleineren Massen anhaftendes, also nicht mehr abfließendes Fett 4, im zweiten Fall ein vom Mörserpistill leichter abschleuderbares Fett 5.

Bei der Tropfpunktsbestimmung zeigte sich bald nach Herstellung der Fette deutliche Wölbung des Fettes an der Mündung des Abtropfgläschens bei Fett 4 zwischen 40—50°, Abtropfen bei 68°. 3 Wochen später aber erschienen die Fette weniger leicht beweglich, und es war bei Fett 4 Beg. Tr. = 63,5 und Tr. 67,5. Bei Fett 5 ergab die erste Prüfung Beg. Tr. 40—45°, Tr. 67—68°, nach 3 Wochen aber Beg. Tr. = 62,5 und Tr. = 66,5.

2 Tage nach diesen Prüfungen zeigte Fett 4 Beg. Tr. 58 und 59°, Tr. = 67,5 und 68,5°, Fett 5 Beg. Tr. 63 und 64°, Tr. = 66,5 und 67°.

Hier nach ist der Tropfpunkt, d. i. derjenige Punkt, bei dem der oben beschriebene innige Emulsionszustand von Kalkseifeöllösung und Wasser zerstört wird, im Gegensatz zu dem Beginn des Tropfens auch bei weichen Fetten, eine ziemlich konstant bleibende Größe, was sich aus den angedeuteten Beziehungen von Temperatur zur Oberflächen- und Dampfspannung der Wasserbläschen und zur inneren Reibung der Emulsion erklären läßt.

Die Änderungen des Erweichungspunktes lassen sich erklären, wenn man sich das Verhalten der wasserfreien ölichen Kalkseifenlösungen vergegenwärtigt. Diese erscheinen kurz nach der Herstellung oft, wie z. B. auch der vorgeführte Versuch zeigt, ganz ölig und kaum getrübt. Bei ein- oder mehrtägigem Stehen aber, bisweilen auch schon kürzere Zeit nach der Herstellung, scheiden sie gallertartige Kalkseife aus, die sich bei längerem Stehen in der Hauptmasse zu Boden setzt, ähnlich wie man bei anderen kolloiden Lösungen fester Substanzen, z. B. Kautschuk Ausscheidungen gallertartiger Massen beobachtet.

Prüfungen der bei Zimmerwärme abfiltrierten ölichen Anteile ergaben, daß diese in mehreren Fällen nur 1—2% Kalkseife enthielten, während die ursprüngliche, die ganze Seife enthaltende, zu Anfang dickflüssig erscheinende Lösung 22%, ein dickerer gallertartiger Filterrückstand 15% Kalkseife enthielt. Läßt man die seifenreichen Lösungen in dünnerer Schicht (1—2 mm), z. B. in einer Glasschale erkalten, so sieht man den Beginn der Haubildung an der Oberfläche, und die ganze Masse erstarrt schließlich zu einer mit dem Glasstab sehr leicht beweglichen Gallerie, die anfänglich klar durchsichtig erscheint, später aber schwach trübe wird.

Man kann sicher annehmen, daß diese Ausscheidungen — nur in nicht so augenfälliger Weise, wie bei den wasserfreien Auflösungen der Kalkseife im Mineralöl — auch in den mit Wasser versetzten

vor sich gehen und die beschriebenen Änderungen im Beginn des Erweichens bedingen. Weil sich die Kalkseifenlösung in einer Emulsion mit den Wasserröpfchen befindet, kann man die allmählich eintretenden Ausscheidungen der gallertartigen Kalkseife nicht sehen, sondern nur an der gesamten Änderung der Konsistenz der Fette beim Stehen erkennen und durch Ermittlung von Beg. Tr. zahlenmäßig kennzeichnen.

Die gallertartig erstarrten wasserfreien Auflösungen von Kalkseife (20—22%) in den bisher beschriebenen schweren russischen Maschinenölen, zeigten im Gegensatz zu den gleichen, mit wenig Wasser (0,75—2%) verriebenen salbenartigen Lösungen einen nahe bei 30° liegenden Tropfpunkt. Wenn indessen die Gallerte vorher bewegt worden ist, lag auch der Tropfpunkt der wasserfreien Auflösung nahe bei Zimmerwärme, bei vorangehender stärkerer Erhitzung der Fette und darauf folgender ruhiger Abkühlung vereinzelt auch wesentlich höher als 30°.

Selbst die nur wenig Kalkseife enthaltenden ölichen Filtrate der z. T. gallertartig erstarrten Auflösungen von Kalkseife in schweren Mineralölen zeigten bei längerem Stehen mehrfach feine häutige Abscheidungen an der Oberfläche, ein Beweis, daß wir es hier mit sehr zu Überkältigungszuständen neigenden kolloiden Lösungen, die ständig überschüssige Kalkseife ausscheiden, zu tun haben.

In jedem Fall nun, ob die bisher beschriebenen Kalkseifenlösungen sich bei Zimmerwärme noch im dickölichen Zustande befanden, oder ob sie — sichtbar zerfallen — gallertartig oder z. T. gallertartig, z. T. dickölig waren, wurde durch die Verreibung der Lösungen mit kleinen Mengen Wasser ein hoher, nahe bei 70° liegender Tropfpunkt und ein dauernder emulsionsartiger Zusammenhang zwischen Seife und Öl erzielt.

Man kann hiernach die bisher beschriebenen Maschinenfette physikalisch als salbenartige Emulsionen überkälteter kolloider Lösungen von Kalkseife in Mineralölen und bereits ausgeschiedener, kolloid-gallertartiger Kalkseife mit wenig Wasser ansuchen.

Wesentlich andere Ergebnisse gab die Auflösung von 20% gefällter Kalkseife (erhalten durch Fällen von Rübölalkaliseife mit Chlorcalcium) in einem leichteren paraffinhaltigen amerikanischen Mineralöl 3. Dieses hatte fe (Engler) bei 20° = 19,2, Aufstieg im U-Rohr bei 0° = 0 mm, bei +3° = 4 mm, spez. Gew. bei +15° = 0,876, fp Pensky = 168°.

Die gefällte Seife, die im Gegensatz zu der bräunlich durchscheinenden, zähgallertartigen gekochten Seife körnig und hellgelb war, löste sich so schwer, daß sich beim Erhitzen leicht erstarrende bröcklige, gelatinöse Massen bildeten, auch als die Erhitzung unter stetem Rühren bis 210° zwecks möglichst vollständiger Auflösung der Seife in dem Mineralöl getrieben worden war.

Die erkaltete Masse war tief braunrot durchscheinend, starr gelatiniert, zeigte hellere Partikelchen von auch in der Hitze anscheinend nicht gelöster Seife und tropfte im Gegensatz zu den früher beschriebenen wasserfreien ölichen Kalksteinlösungen im U b e l o h d e s c h e n Apparat erst bei 91°,

nachdem sich bei 75—80° Erweichen (Beg. Tr.) gezeigt hatte.

Wurde diese schwer zu verflüssigende Gallerte nur mit 1% Wasser verrieben (Fett 6), so nahm sie nun eigentümlicherweise die Beschaffenheit einer flüssigen, brauen Emulsion an, die auch bei längerem Stehen flüssig blieb. Da die wasserfreie Gallerte auch schon wenige Tage nach der Bereitung kleinere Menge leichtflüssiges Öl abschied und nach einigen Wochen zum größten Teil in leichtflüssiges Öl und Seife von selbst zerfiel, so läßt sich die zunächst eigenartig berührende Verflüssigung der ursprünglichen starren Mischung bzw. Auflösung von Seife in Öl durch Verreiben mit Wasser dadurch erklären, daß in der erstarrten Masse hauptsächlich eine mechanische Mischung von leichtflüssigem, seifenarmen Öl mit reichlich auskristallisierter, einen hohen Tropfpunkt der Masse bedingender Kalkseife vorlag.

Auch eine Mischung von nur 6,2% der gefällten Rübökalkseife mit dem zuletzt beschriebenen Mineralöl 3, mußte zwecks völliger Auflösung der Seife auf 225° erhitzt werden. Beim Erkalten war die Masse bei +28° gallertartig, sehr leicht beweglich, und sonderte nicht nur beim Verrühren bei Zimmerwärme, sondern auch beim Stehen von selbst flüssige Teile ab. Beim Verreiben der Masse mit 1% Wasser entstand eine rötlichbraune tropfbar flüssige Masse (Fett 7).

Eine andere Probe aber, die durch Auflösen von 6,2% gefällter Kalkseife in dem Mineralöl 3 unter Erhitzung bis 255° erhalten worden war, wurde beim Erkalten dünn gallertartig, beim Lagern in dicker Schicht z. T. flüssig und gab beim Verrühren mit 1% Wasser ein bei Zimmerwärme nicht flüssiges, vaselineartiges, dunkelrotbraunes, in dünner Schicht durchsichtiges Fett, das kurz nach der Bereitung im U b e l o h d e s c h e n Apparat bei +25° zu fließen begann, und erst bei +74° tropfte (Fett 8).

Rübökalkseife, die durch Kochen von Rüböl mit Kalkhydrat hergestellt worden war und eine zähe, gelbbraune Gallerte bildete, löste sich schon gegen 80° in dem Mineralöl 3, und zwar anscheinend in beliebigen Mengen auf, wenigstens lösten sich 20% Kalkseife sehr schnell zwischen 80 und 90° auf. Aber alle diese Lösungen bedürfen wesentlich höherer Erhitzung, wenn sie nach dem Verreiben mit Wasser bei Zimmerwärme genügend zähe Fette geben sollen.

Ein Fett 9, das durch Auflösen von 11 g gekochter Seife in 50 g Mineralöl 3 (5 Minuten langes Erhitzen auf 205° und Verrühren mit 1% Wasser), erhalten worden war, zeigt im U b e l o h d e s c h e n Apparat Beg. Tr. = 37° und Tr. = 57,5°. Ein Fett 10, das in gleicher Weise, aber unter 15 Minuten langem Erhitzen auf etwa 205° erhalten worden war, zeigte Beg. Tr. = 46° und Tr. 66°. Das längere Erhitzen hatte also einen höheren Beg. Tr. und Tr. zur Folge.

#### 4. Zusammenfassung der unter 1—3 mitgeteilten Ergebnisse.

a) Die Höhe des Tropfpunktes der Maschinenfette und des Beginns der Tropfenbildung sind von folgenden Faktoren abhängig:

1. Von der Menge der in dem Fett enthaltenen Seife bzw. des Öls.
2. Von der Menge des Wasserzusatzes.
3. Von der Höhe und Dauer der Erhitzung der Fette bei der Auflösung der Seife im Öl.
4. Von der Bereitung der Seife (durch Kochen oder Fällen).
5. Von der innigen Verrührung von Wasser und Ölseifenlösung.
6. Von der Zähigkeit des angewandten Mineralöls.

b) Im Beginn der Tropfenbildung unterscheiden sich die im vorstehenden beschriebenen weichen und zäheren Fette in weit höherem Maße voneinander, als in der Höhe des Tropfpunkts. Bei auffallend weichen, z. B. leicht vom Mörserpistill abschleuderbaren Fetten liegt der Beginn des Tropfens um bedeutende Beträge (bis 50°) niedriger als der eigentliche Tropfpunkt. Der Beginn der Tropfenbildung ist aber, wie die angeführten Beispiele gezeigt haben, bei sehr weichen Fetten, beim Lagern der Fette Änderungen im Sinne einer bedeutenden Erhöhung unterworfen.

c) Die Höhe des Tropfpunktes läßt eine brauchbare Vergleichung der Konsistenz der Fette zu, z. B. zeigte ein gleichmäßig festvaselineartiges Fett 11, das aus dem Handel bezogen war, fester als die bisher beschriebenen Fette 1—10 erschien und etwa 23% Seife enthielt, Beg. Tr. = 82° und Tr. 87°, wie überhaupt neuerdings häufig derartig hochschmelzende Fette im Handel vorkommen und von der Technik verlangt werden.

Bemerkenswert ist, daß bei allen fester salbenartigen Fetten wie auch bei der zuletzt erwähnten Probe die Differenz von Beg. Tr. und Tr. nur wenige Grade betrug.

d) Zur Erzielung einer einigermaßen bleibenden zähen Konsistenz der Kalkseifenlösung und eines Tropfpunktes von wenigstens 66° ist die Verreibung des Fettes mit kleinen Mengen Wasser unbedingt nötig.

## 5. Der Kolloidzustand der ölichen Kalkseifenlösungen und der schweren Mineralöle.

Nach Analogie der wässerigen Alkaliseifellösungen und ihrem ganzen sonstigen Verhalten, wie es Ihnen beschrieben wurde, sind die Lösungen der Kalkseifen in Mineralölen als kolloide anzusehen. Durch Siedepunktsbestimmungen läßt sich bei der Natur der in Rede stehenden, hochsiedenden, aus Gemischen bestehenden Lösungsmitteln die kolloide Beschaffenheit der Lösungen nicht ohne weiteres ermitteln. Man muß hier das Ultramikroskop zu Hilfe nehmen, das die Firma C a r l Z e i ß in Jena mir für meine Zwecke bereitwilligst zur Verfügung gestellt hat. Wie Sie in der zurzeit Ihnen vorgeführten Ausstellung der Firma an dem Ultramikroskop selbst Gelegenheit haben werden zu sehen, ist die Lösung der Kalkseife in schwerem Mineralöl, die ich der besseren Beobachtung wegen mit Benzol verdünnte, eine sogen. amikroskopisch kolloide Lösung, d. h. die kolloid gelösten Teilchen sind unter der Bestrahlung durch die Bogenlampe des Ultramikroskops nicht einzeln sichtbar, sondern sie geben nur einen diffus erleuchteten Strahlengang im Gesichtsfeld des Ultra-

mikroskops. Dieser Lichtkegel ist auch, wie Sie sich an den Proben selbst überzeugen können, makroskopisch schön sichtbar, wenn man die Benzollösung oder allein die Lösung der Kalkseife im Mineralöl vor dem verstellbaren Lichtspalt des Ultramikroskops in die Lichtbahn der Bogenlichtquelle bringt. Seine Entstehung beruht bekanntlich auf der Abbeugung des Lichtes durch die scheinbar gelösten, in Wirklichkeit unsichtbar fein schwebenden festen Teilchen.

Nun ist allerdings das erste Lösungsmittel der Kalkseife, nämlich das Mineralöl, nach Untersuchungen von J. Schneider und J. Just<sup>9</sup>), wie ich auch an eigenen Versuchen mit verschiedenen hellen und dunkleren Mineralölen bestätigte, selbst als kolloide Lösung anzusehen. Und zwar kann man nach meinen früheren, neuerdings mit späteren Arbeiten zusammengefaßten Untersuchungen<sup>10</sup>) über die in Mineralölen vorkommenden harzartigen Stoffe letztere als die kolloid gelösten Stoffe in den Mineralölen ansehen. Aber ich habe mich unter Benutzung einer Anregung des Herrn P. Werner an einer Auflösung von gefällter Kalkseife in reinem Benzol im Ultramikroskop, die hier einen bläulichen Lichtkegel und submikroskopische nicht zuzählende Teile ergab, auch an Lösungen von Kalkseife in Benzolalkohol überzeugt, daß es sich bei allen Lösungen der Kalkseife nur um kolloide Lösungen handeln kann.

Auch die schwarzen undurchsichtigen Mineralöle, die wir ja als Auflösungen von Asphalt und leichteren Erdölharzen in schweren Mineralölen anzusehen haben, sind, wie Sie sich gleichfalls an dem Öl und an der Benzollösung solcher Öle in dem Gang der Lichtstrahlen der Bogenlampe makroskopisch und im Gesichtsfeld des Ultramikroskops mikroskopisch überzeugen wollen, kolloide amikroskopische Lösungen<sup>11</sup>).

Wenn man nun den Gesichtspunkt, daß die Grundlage der konsistenten Fette, nämlich die ölichen wasserfreien Kalkseifenlösungen und alle schweren Mineralöle kolloide Lösungen sind, festhält, so erklären sich nicht nur die oben beschriebenen Zustandsänderungen der erstgenannten Lösungen und der konsistenten Fette, sondern auch viele sonstige im Laboratorium und in der Technik an den Mineralölen selbst beobachtete, oft als sehr störend empfundene Zustandsänderungen. Ich erinnere an die von mir früher beschriebenen Änderungen des Erstarrungspunktes und der Zähigkeit von Mineralölen unter dem Einfluß von Erhitzung<sup>12</sup>), an die vor 19 Jahren von mir und später gemeinsam mit A. Ruhemann gezeigten Über-

<sup>9</sup>) Zeitschr. f. wissenschaftl. Mikroskopie S. 501 (1905).

<sup>10</sup>) Holde und Eickmann, Mitteilungen aus dem Kgl. Materialprüfungsamt 25, 145 (1907),

<sup>11</sup>) Nach M. A. Rakusin (Untersuchung des Erdöls und seiner Produkte, S. 193 [1906], Vieweg & Sohn) soll G. G. de Metz (Journ. d. russ. phys. chem. Ges. [1902], Abt. f. Phys.) auf Grund von Kompressionskonstanten alle Öle zu den Kolloiden zählen. Optische Daten sollen nicht von de Metz mit herangezogen worden sein.

<sup>12</sup>) Mitteilungen aus dem Kgl. Materialprüfungsamt 10, 126 (1892); 13, 253 (1895); 14, 113 (1896).

kältungszustände bei fetten Ölen<sup>13)</sup>, an die Ausscheidung bzw. Zusammenballung von Asphalt-niederschlägen in anfänglich klar erscheinenden Lösungen dunkler Mineralöle in Benzin<sup>14)</sup> usw., und möchte mir vorbehalten, auf die hier berührten Gebiete und Versuchseinzelheiten später einzugehen.

Es sei mir gestattet, Herrn Dr. W. Scheffer, Lektor an der Universität Berlin und Physiker

der Firma Carl Zeiß in Berlin, der mir in der optischen Werkstatt dieser Firma für die Fortführung der optischen Untersuchungen seine Beihilfe freundlichst zur Verfügung gestellt hat, hierfür verbindlichst zu danken. Bei einigen der unter 3 beschriebenen Versuche wurde ich mehrfach in dankenswerter Weise von den Herren Dr. Pollinger und R. Seeger unterstützt.

## Referate.

### I. 2. Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren.

**Neuerungen an Laboratoriumsapparaten: Doppelbürette.** (Pharm. Zentralh. 49, 633. 6./8. 1908.) Die von Tschapowitz in einer Versammlung der Ortsgruppe Dresden des Vereins deutscher Chemiker demonstrierte Doppelbürette gewährt besonders bei Serien von Titrierungen große Bequemlichkeit und damit Zeitersparnis. Die beiden kurzen, nur 30 cm langen Röhren sind unten durch einen gemeinschaftlichen Hahn verbunden. Man verbraucht beim Titrieren zuerst den Inhalt der einen Röhre, dann nach Halbdrehung des Hahnes den der anderen. Der Arbeitende vermag sitzend stets die ganze Bürette zu überschauen und braucht auch beim Neuauffüllen nicht aufzustehen. Die beiden oberen Öffnungen sind trichterförmig erweitert. *Bucky.*

**W. Schloesser. Bemerkungen über die Genauigkeit der käuflichen maßanalytischen Meßgeräte.** (Z. f. chem. Apparatenkunde 3, 353—356, 1./8. 1908. Charlottenburg.)

Der Nachprüfung der unter Garantie verkauften und der geeichten maßanalytischen Meßgeräte stellen sich als Schwierigkeiten die Unsicherheit über die Maßeinheit und diejenige über die Art der Justierung der Geräte auf Ausguß entgegen. Als Maßeinheit sollte für alle Geräte einheitlich die metrische eingeführt werden. Da die verschiedenen gebräuchlichen Verfahren der Justierung der Geräte auf Ausguß merklich verschiedene Resultate ergeben, so müßte in den Katalogen auch die Art der Entleerung angegeben sein, was nur ganz vereinzelt der Fall ist. Auch die Methoden der Nachprüfung von seiten der amtlichen Institute stimmen leider nicht überein. Ein guter Ausweg scheint hier der von der Normaleichungskommission gewählte zu sein, nach welchem die Wartezeit in das Belieben des Fabrikanten und Chemikers gestellt und nur verlangt wird, daß sie auf den Geräten angegeben ist. Aber auch mit der genauen Angabe der Methoden ist die sachgemäße Justierung oder Prüfung noch nicht gesichert, da eine gewisse Einübung bei Anwendung der Verfahren nötig ist. Verf. zeigt, daß — auch wenn man alle diese Umstände in Betracht zieht — die Genauigkeit der Instrumente der Fabriken nicht den berechtigten Ansprüchen genügt, wie

aus Prüfungen der Normaleichungskommission zu ersehen ist. Die Bedingungen für erheblich größere Sicherheit des Gebrauchs wie für größere Genauigkeit der Geräte wären erst dann gegeben, wenn Klarheit und Übereinstimmung in betreff der Justierung und des Gebrauchs beständen. Hierzu müßten die geeigneten Methoden feststehen und Verfertiger wie Verbraucher gewillt sein, ausschließlich so eingerichtete Geräte herzustellen und zu benutzen. Hoffentlich gelingt es dem internationalen Kongreß zu London, die Arbeiten auf diesem Gebiete zu einem befriedigenden Abschluß zu bringen.

*Bucky.*

**Richard Threlfall. Apparat für Versuche bei hohen Temperaturen und Drucken und seine Anwendung zum Studium von Kohlenstoff.** (J. chem. soc. 549, 1333—1356 [1908].)

Die Abhandlung enthält die eingehende Beschreibung des Apparats und seiner Anwendungen, besonders auf das Verhalten von Kohlenstoff. Mehrere Versuche sind ausführlich beschrieben, ebenso die Methoden zur Prüfung der Reaktionsprodukte. Bildung von Diamantkrystallchen konnte bei den eingehaltenen Bedingungen nicht erwartet werden und wurde auch nicht konstatiert. Der letzte Abschnitt der Arbeit stellt eine zusammenfassende Betrachtung über die künstliche Herstellung von Diamanten dar.

*Bucky.*

**Ed. Donath. Periodisch arbeitender Spiritusdestillierapparat für die Vorlesung.** (Z. f. chem. Apparatenkunde 3, 360—362. 1./8. 1908. Brünn.)

Verf. gibt Vorlesungsapparate zur Demonstration der Prinzipien der Spiritusbrennerei (Rektifikation, Dephlegmation) an, welche sich durch Einfachheit und dadurch auszeichnen, daß sie die dabei obwaltenden Verhältnisse in anschaulicher Weise zur Darstellung bringen. Sie sollen das Verständnis ohne Voraussetzung der Grundbegriffe der Wärmelehre vermitteln.

*Bucky.*

**Emm. Pozzi-Escot. Mikrochemischer Nachweis von Nickel.** (Bll. Soc. chim. Belg. 22, 156—157. [März] April 1908. Lima.)

Die Veröffentlichung bezieht sich auf eine frühere Arbeit des Verf. über den mikrochemischen Nachweis des Nickels als Nickeldoppelmolybdat (Bll. Soc. chim. Belg. 21, 404) und teilt einige Schwierigkeiten mit, die sich inzwischen herausgestellt haben.

*Wr.*

**Emm. Pozzi-Escot. Quantitative Bestimmung von Nickel und Kobalt in einer von anderen Elementen freien Lösung.** (Bll. Soc. chim. Belg. 22, 157—158. [März.] April 1908.)

Die Nickel und Kobalt enthaltende Lösung säuert

<sup>13)</sup> Mitteilungen aus dem Kgl. Materialprüfungsamt 11, 119 (1889) und 16, 287 (1895).

<sup>14)</sup> A. Bender, ebenda 8, 311 (1890) und Holde, ebenda, 11, 261 (1893).