

Laboratorium der Karlsruher Technischen Hochschule in Angriff genommen.

Ubbelohdes Ausführungen haben auch in L. Singer⁸⁷⁾ einen eifrigen Verteidiger gefunden, dessen Abhandlung außerdem interessante Angaben über verschiedene Vorrichtungen für Graphitschmierung und verschiedene Lagerkonstruktionen enthält.

Eine tabellarische Zusammenstellung der Anforderungen, welche von verschiedenen Behörden an Maschinen- und Zylinderöle gestellt werden, enthält der von D. Holde⁸⁸⁾ gehaltene Vortrag über Prüfung und Bewertung der Schmiermittel.

Speranski und Karawajew⁸⁹⁾ haben die Zähigkeit mehrerer Destillate des Balachanschen Erdöls, mit spez. Gew. 0,858—0,883 (sogenannte Solaröle) bei sehr niedrigen Temperaturen (bis -50° herab) bestimmt; die Zähigkeitstemperturkurven zeigen den bekannten Verlauf und sind um so steiler, je höher das spezifische Gewicht des Öles ist.

Keine wesentlich neuen Gesichtspunkte bringt auch die Arbeit von Dunstan und Stevens⁹⁰⁾ über die innere Reibung verschiedener Schmieröle bei Temperaturen zwischen 70 und 200° .

Die Veränderungen, welchen Schmieröle in Dampfturbinen unterliegen, bilden den Gegenstand einer Untersuchung von P. Conradson⁹¹⁾. Nach längerer Benutzung der Öle beobachtete der Verfasser eine Zunahme des Säuregehaltes von $0,3\%$ bis $2,5\%$, berechnet als Ölsäure, und eine bedeutende Abnahme der Jodzahl: nach einjähriger Arbeit fiel diese von $11-12$ auf $4-5$; auch die entstehenden Säuren hatten eine so niedrige Jodzahl. Sehr interessant ist der vom Verfasser nachgewiesene Einfluß der Metalle auf die Veränderungen der Turbinenöle; so z. B. hat sich das Öl nach $2\frac{1}{2}$ monatlichem Durchblasen von Luft mittels eines Glasrohres bei $65-82^{\circ}$ in Gegenwart von Wasser und Stahldraht in bezug auf Farbe und Säuregehalt kaum verändert, während beim Ersatz des Glasrohres durch ein Kupferrohr und in Gegenwart von verzinktem Eisendraht, Eisen, Messing und Kupfer, der Säuregehalt meistens bis auf $2-2\frac{1}{2}\%$ vermehrt wurde und auch viel stärkere Niederschläge sich gebildet hatten.

Verschiedene Angaben über die Eigenschaften der Heißdampfzylinderöle macht F. Otto⁹²⁾.

Paraffin, J. Tanne und G. Oberländer⁹³⁾ modifizieren ihr bekanntes Verfahren⁹⁴⁾ zur Abscheidung von Paraffin und Ozokerit aus Erdölrückständen derart, daß sie das Ausgangsmaterial in seinem halben bis gleichen Gewicht Tetrachlorkohlenstoff oder dgl. unter Zusatz von $5-10\%$ einer niederen Fettsäure auflösen und die Lösung abkühlen lassen.

Zwei Patente von E. Pyzel⁹⁵⁾ betreffen ein neues Verfahren zum fraktionierten Ausschwitzen von Paraffin; die mit dem Schwitzgut beladenen Wagen werden in einem langen, mit Gleisen versehenen Schwitzofen in abfallender Richtung einem regelbaren, heißen Luft- oder Dampfstrom entgegengeführt.

Sehr interessanter Meinungs austausch betr. die Transparenz und das Vergilben von Paraffinen findet sich in der bereits oben referierten Arbeit von Sommer und den daran sich anknüpfenden Bemerkungen von Graefe⁹⁶⁾. Durch wiederholtes Erstarren- und Schwitzenlassen der letzten Abläufe des Paraffinschwitzprozesses, Abkühlen des so gewonnenen Paraffinöls unter Null und Auspressen konnte Sommer ein nahezu paraffinfreies Öl erhalten, welches zum größten Teil aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen bestand, da es sich zu $\frac{3}{4}$ in konzentrierter Schwefelsäure löste, eine Jodzahl $44,4$ aufwies und 63% Formolit er-

gab. Um nun zu prüfen, welche Bestandteile dieses, in allen Handelsparaffinen in größerer oder geringerer Menge enthaltenen Öles das Vergilben des Paraffins verursachen, hat Sommer einen Teil davon mit 15% konzentrierter Schwefelsäure raffiniert, einen anderen mit überschüssiger Säure und dann mit Formalin behandelt, wonach nur ca. 20% des ursprünglichen Öls verblieben. Als nun reinstes Paraffin, das auch nach monatelangem Lagern am Lichte keinerlei Färbung angenommen hatte, einmal mit $0,7\%$ des nach der Formalinbehandlung zurückgebliebenen Öles, das anderemal mit $0,7\%$ des nur mit 15% Säure raffinierten Öles versetzt wurde, ergab sich, daß das letztere rasch vergilbte, das erstere aber vollkommen weiß blieb; in der Transparenz der beiden Proben war dagegen kein Unterschied zu bemerken; beide waren gleichmäßig groß. Daraus ist zu schließen, daß es die ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind — ungesättigt in weitem Sinne des Wortes verstanden, d. h. aromatische, terpenartige u. dgl. mit inbegriffen —, die das Vergilben der Paraffine verursachen. Daß man aber diesen Satz nicht umkehren und nicht behaupten darf, daß alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe das Vergilben bewirken können, scheint aus dem von Graefe erwähnten Beispiele geschlossen werden zu müssen, daß ein Braunkohlenweichparaffin mit Jodzahl über 5 viel langsamer vergilbte, als ein amerikanisches Paraffin von nur $1,5$ und ein galizisches von $0,3$ Jodzahl.

Aus dem Umstande, daß beide oben erwähnten mit $0,7\%$ Öl versetzten Paraffinproben gleichmäßig opak waren, zieht Sommer den Schluß, daß die Hypothese der isomorphen Krystallisation der Paraffinkohlenwasserstoffe fallen gelassen werden muß. Demgegenüber weist Graefe mit Recht darauf hin, daß Versuche mit öligen Kohlenwasserstoffen über die isomorphe Krystallisation von festen Kohlenwasserstoffen nichts aussagen können. Graefe weist vielmehr nach, daß nicht nur gesättigte, sondern auch ungesättigte feste Kohlenwasserstoffe imstande sind, mit Paraffin zusammen zu krystallisieren; so z. B. hatte ein fast glasklares, also sicher kein eingeschlossenes Öl enthaltendes Braunkohlenteerparaffin eine Jodzahl von $5,77$. Auch ein Braunkohlenteerhartparaffin, das durch mehrfache Umkrystallisation gereinigt wurde, zeigte immer noch eine Jodzahl von $2,5$ (allerdings scheint dabei die oben erwähnte, von Schultz⁹⁷⁾ gemachte Beobachtung noch keine Berücksichtigung gefunden zu haben).

Prüfung und Beurteilung von Dampfturbinenölen

(Mitteilung aus dem Königlichen Materialprüfungsamt)

VON F. SCHWARZ UND J. MARCUSSON.

(Eingeg. 22./5. 1913.)

Während bei dem Betriebe der Zylinderdampfmaschinen und bei der gewöhnlichen Lagerschmierung das verwendete Öl ständig durch neues ersetzt wird, wird bei der Ringschmierung und im Dampfturbinenbetrieb ein und dasselbe Öl längere Zeit (unter Umständen Tausende von Stunden) benutzt. Infolgedessen müssen naturgemäß an die Haltbarkeit und Widerstandsfähigkeit der auszuwählenden Öle erhöhte Anforderungen gestellt werden.

Man nahm früher an, daß Mineralschmieröle im Gegensatz zu fetten Ölen kein für praktische Zwecke wesentlich in Betracht kommendes Verharzungsvermögen zeigen. Seit Einführung der Dampfturbinen hat man aber auch mit reinen Mineralölen infolge eintretender Verharzung zum Teil recht ungünstige Erfahrungen gemacht. Bei der dauernden Einwirkung von Luftsauerstoff und Wasser, das nie ganz fernzuhalten ist, bilden die Öle Oxydationsprodukte von Säurecharakter, welche Metall unter Bildung von Salzen (Seifen) anzugreifen vermögen. Diese Seifen vereinigen sich mit Öl und Wasser zu zähen, gummiartigen Massen, die infolge Versetzen von Ventilen u. dgl. zu Betriebsstörungen führen können.

Es ist das Verdienst R. Kißlings, zuerst ein Verfahren zur Bestimmung des Verharzungsvermögens, welches

⁸⁷⁾ Petroleum 7, 1307.

⁸⁸⁾ Petroleum 7, 994.

⁸⁹⁾ Neftjanoje Djelo 1912, Nr. 9.

⁹⁰⁾ J. Soc. Chem. Ind. 1912, 1063.

⁹¹⁾ Chem.-Ztg. 1912, 1220.

⁹²⁾ Seifensiederztg. 1912, Nr. 28 u. 29.

⁹³⁾ D. R. P. 249 593; Angew. Chem. 25, 1745.

⁹⁴⁾ D. R. P. 226 136 u. 227 334.

⁹⁵⁾ D. R. P. 246 478 u. 249 552; Angew. Chem. 25, 1745.

⁹⁶⁾ Petroleum 7, 410.

bei verschiedenartigen Mineralölen stark wechselt, angegeben zu haben¹⁾.

Die K i ß l i n g'sche Arbeitsweise ist aber nach den hier vorliegenden Erfahrungen noch verbesserungsfähig, wie im nachfolgenden gezeigt werden wird. Unsere Untersuchungen betrafen weitere Ausbildung des Prüfungsverfahrens, Festlegung der Anforderungen, welche an Dampfturbinenöle zu stellen sind, sowie Klärung der Frage, welche Bestandteile der Öle die Verharzung bedingen.

I. Festlegung des Prüfungsverfahrens.

Nach der K i ß l i n g'schen Vorschrift erhitzt man 50 g Öl 50 Stunden auf 150° und schüttelt das erhitzte Öl behufs Bindung der durch Oxydation gebildeten sauren Bestandteile bei etwa 80° mit 50 ccm einer 4%igen wässerig-alkoholischen Natronlauge aus. Aus der Lauge werden die als „Teer“ bezeichneten Säuren nach Zusatz von Salzsäure mit Benzol ausgezogen. Die gefundenen Teermengen werden prozentisch berechnet als „Verteerungszahl“ bezeichnet.

Die Oxydation der Öle bleibt unter Umständen bei der Bildung von säureartigen Stoffen nicht stehen, vielmehr werden manchmal auch neutrale asphaltartige Oxydationsprodukte gebildet; diese werden nach K i ß l i n g in der Weise bestimmt, daß die von Teerstoffen gemäß obigem befreiten Öle einer Behandlung mit Benzin unterworfen werden. Die Menge der ausfallenden Asphaltstoffe in Prozenten ergibt die sog. „Verkokungszahl“.

Bei unseren Versuchen hat sich gezeigt, daß die angegebene Bestimmungsweise umständlich ist, und daß sich auch zuweilen Schwierigkeiten in der Versuchsausführung ergeben. Es scheiden sich nämlich bei stark verharzenden Ölen während der Behandlung mit Lauge klumpige, weder im Öl, noch in der Lauge lösliche Massen aus, welche scharfe Abtrennung der Teer- und Koksstoffe vom unangegriffenen Öl erschweren. Die angegebenen Mißstände lassen sich vermeiden, wenn man aus dem erhitzten Öl zunächst mit Benzin die Koksstoffe abscheidet und erst hinterher, nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels, die Verteerungszahl bestimmt. Indessen ist das Verfahren auch in dieser Form noch umständlich und erfordert große Mengen Benzin. Eine wesentliche Vereinfachung läßt sich erzielen, wenn man die Erhitzung statt bei 150° bei 120° vornimmt, weil sich, wie die hier ausgeführten Versuche ergeben haben, bei dieser Temperatur so geringe Mengen Koks bilden, daß die Bestimmung der Verkokungszahl gänzlich fortfallen kann.

Die somit allein zu ermittelnden Verteerungszahlen kennzeichnen die Eigenart der Turbinenöle ebenso gut wie die nach K i ß l i n g zu bestimmende Summe von Verteerungs- und Verkokungszahl (vgl. Tab. I). Übrigens wird die Erhitzung auf 120° auch bereits nach den Lieferungsbedingungen der Vereinigung der Elektrizitätswerke bei der Untersuchung von Transformatorenölen vorgenommen, allerdings mit der Maßgabe, daß ständig Sauerstoff in die Öle eingeleitet wird.

Bei der Bestimmung der Verteerungszahl ist eine Reihe von Vorsichtsmaßregeln zu beobachten, wenn genügende Übereinstimmung auch an verschiedenen Prüfungsstellen gewährleistet werden soll. Wir verfahren in tunlichster Anlehnung an die K i ß l i n g'sche Vorschrift folgendermaßen:

50 g Öl werden in einem Erlenmeyerkolben von 200 ccm Inhalt (unterer Durchmesser 7,5 cm, Höhe 12,5 cm) 50 Stdn. ununterbrochen in einem geräumigen Trockenschrank auf 120° erhitzt. Auf Gleichmäßigkeit der Temperatur ist ganz besonderer Wert zu legen, da sonst stark schwankende Ergebnisse erhalten werden. Bei unseren Versuchen wurden die inneren Wände des Schrankes zur Abhaltung der strahlenden Wärme mit Asbest ausgekleidet. Die Erlenmeyerkolben standen in einem flachen, dickwandigen Porzellangefäß, welches einige Zentimeter über dem Boden des Trockenschrankes auf einer dicken Asbestplatte ruhte. Durch Einstellen von Maximumthermometern wurde die Temperatur auch während der Nacht kontrolliert. Nach Beendigung der Erhitzung werden die Öle mit je 50 ccm einer 50 gewichtsprozentigen Alkohol und 4% Natriumhydrat enthaltenden Lösung 15 Minuten auf etwa 80° am Dephlegmatorrohr erhitzt und 5 Minuten

kräftig geschüttelt; sodann gießt man das Flüssigkeitsgemisch in einen Scheidetrichter und läßt über Nacht absitzen. Ein möglichst großer Teil der Lauge wird in einen Meßzylinder abfiltriert, zwecks Entfernung von wenig anhaftendem Öl einmal mit 30 ccm leichtsiedendem Benzin ausgezogen und dann mit verd. Salzsäure bis zur sauren Reaktion versetzt. Nach zwei- bis dreimaligem Ausschütteln der sauren Lösung mit je 50 ccm Benzol werden die gereinigten Benzolauszüge mit wenig dest. Wasser mineralisäurefrei gewaschen, eingedampft, der Rückstand 10 Minuten bei 105° getrocknet.

Die Menge der erhaltenen Teerstoffe ist, da nicht die gesamte Lauge zurückgewonnen werden kann, auf 50 ccm zu beziehen, schließlich ist der Befund auf die angewandte Ölmenge prozentual umzurechnen.

Bei Befolgung obiger Vorschrift ergaben Versuche, die von verschiedenen Beobachtern ausgeführt wurden, gute Übereinstimmung, und zwar auch dann, wenn die einzelnen Proben zu verschiedenen Zeiten erhitzt waren. Die Abweichungen betragen in der Regel²⁾ nur einige Hundertstel Prozente. (Näheres s. Tab. I.)

II. Anforderungen an Dampfturbinenöle.

Es erscheint nicht angängig, auf die Höhe der Teerzahl allein eine Beurteilung der Turbinenöle zu begründen. Vielmehr sind auch noch andere Faktoren in Betracht zu ziehen. Man hat zu erwägen, daß im Turbinenbetrieb Wasser von den Ölen nie ganz fernzuhalten ist, und daß durch Gegenwart von Wasser und verschiedenen Metallen das Verharzungsvermögen gesteigert werden kann. Demgemäß sind tunlichst solche Öle auszuwählen, welche mit Wasser nicht emulgieren, sondern sich leicht abtrennen lassen. Bekanntlich wird das Turbinenöl, sobald es seine Schmierwirkung ausgeübt hat, in ein Sammelbassin übergeführt und nach möglichst weitgehender Klärung wiederum den Schmierstellen zugeführt. Enthält ein Öl z. B. von ungenügender Raffination herrührende seifenartige Bestandteile, so ist vollständige Klärung kaum durchführbar, das Öl gelangt wasserhaltig an die Betriebsstelle zurück, wodurch Oxyd- (Rost-)bildung des Metalles, Verharzen des Öles und Entstehung von Metallseifen begünstigt wird. Bei seifenfreien Ölen wird die Abtrennung des Wassers um so leichter vor sich gehen, je geringer spezifisches Gewicht und Flüssigkeitsgrad des Öles sind. Man darf aber mit dem Flüssigkeitsgrad nicht zu weit heruntergehen, da sonst die Schmierung unvollkommen wird.

Um Anhaltspunkte dafür zu gewinnen, welche Anforderungen hinsichtlich des Flüssigkeitsgrades, des spezifischen Gewichts, der Verteerungszahl usw. zu stellen sind, wurde von staatlichen und privaten Großbetrieben eine Reihe von teils bewährten, teils nicht bewährten Dampfturbinenölen bezogen und einer eingehenden Prüfung unterworfen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt.

Aus der Tabelle geht im Einklang mit obigen Ausführungen hervor, daß sich im allgemeinen Öle mit hohem Flüssigkeitsgrad (25 und darüber bei 20°) und gleichzeitig hohem spez. Gewicht (0,905 und darüber) nicht bewährt haben (vgl. Nr. 11–13 der Tabelle). Die Teerzahl der fraglichen Öle schwankte, soweit festgestellt, von 0,38–0,62.

Günstig haben sich dagegen im Betriebe meistens Öle verhalten, welche einen Flüssigkeitsgrad von 9–14 aufwiesen; das spez. Gewicht dieser Öle schwankte von 0,875 bis 0,904, die Verteerungszahl von 0,12–0,37 (vgl. Nr. 1, 2, 4 und 6 der Tabelle).

Von fünf bei der Kaiserlichen Marine verwendeten Dampfturbinenölen hat sich am besten das Öl Nr. 3 bewährt, welches gleichzeitig niedrigen Flüssigkeitsgrad (9,1 bei 20°), geringes spez. Gewicht (0,8756 bzw. 0,8693) und niedrige Verteerungszahl (0,11) aufwies. Ein gleichartiges Öl (vgl. Nr. 2) hat sich auch im Privatbetriebe günstig verhalten.

Vereinzelte haben sich nach der Angabe der Verbraucher

²⁾ Eine Ausnahme bildete nur das Öl Nr. 5 der Tabelle, das freilich auch insofern eine Sonderstellung einnahm, als es im Gegensatz zu den anderen Ölen fast wasserhelle Farbe zeigte (offenbar infolge Behandlung mit rauchender Schwefelsäure) und auffallend hohe Teerzahl hatte.

¹⁾ Chem.-Ztg. 1906, 932; 1907, 328; 1908, 938; 1909, 521.

Tabelle I.

Lfd. Nr.	Verbraucher	Angaben der Verbraucher über Bewährung	Flüssigkeitsgrad nach Engler (Wasser von 20° = 1) bei °		Spez. Gewicht bei 15° × 10000 (Wasser von 4° = 1)	Jodzahl nach v. Hübl-Waller	Brechungs-exponent bei 20°	Prüfung auf Verharzungsfähigkeit nach Erhitzen auf				
			20	50				150°			120°	
								Ver-teerungs-zahl	Ver-kokungs-zahl	Summe aus Ver-teerungs- und Verkokungszahl	Verteerungszahl	Einzel-werte
I. Bewährte Öle*.												
1	Hamburg-Amerika-Linie	bewährt, aber nicht so gut wie lfd. Nr. 5	8,80	2,60	8754	14,2	1,4828	0,44	0,50	0,94	0,12 0,14	0,13
2	Vulkan	Störungen sind nicht aufgetreten	9,08	2,66	8756	12,8	1,4826	0,37	0,17	0,54	0,12 0,12	0,12
3	Kaiserliche Marine	von den bei der Marine benutzten Ölen am besten bewährt	9,1	2,61	8756**)	11,7	1,4814	—	—	—	0,11 0,10	0,11
4	Siemens-Schuckert-Werke	gut geeignet	9,78	2,66	9037	5,8	1,5020	0,68	0,63	1,31	0,24 0,24	0,24
5	Hamburg-Amerika-Linie	sehr gut bewährt	10,8	2,81	8831	0,4	1,4795	2,10	0	2,10	1,23 0,87	1,05
6	Norddeutscher Lloyd	mit gutem Erfolg benutzt	13,8	3,32	9003	7,1	1,4965	0,74	0,82	1,56	0,37 0,36	0,37
7	Siemens-Schuckert-Werke	gut geeignet	19,3	4,08	9076	8,5	1,5034	0,84	1,02	1,86	0,35 0,42	0,39
8	Germania-Werft Kiel	seit 2 Jahren mit gutem Erfolg verwendet	22,5	4,32	9042	4,3	1,4940	0,64	0,92	1,56	0,37 0,40	0,39
9	Kaiserliche Marine	bewährt, die Rückstände, die sich bei dem Gebrauch von Öl Nr. 10 zeigten, fallen hier fast ganz weg	31,7	6,4	8774	10,4	1,4826	0,46	0,57	1,03	0,27 0,30	0,29
II. Nicht bewährte Öle*).												
10	Kaiserliche Marine	nur teilweise bewährt, bei einem Dauerversuch hatten sich schon nach 3000 Betriebsstunden schlammartige Rückstände gebildet	20,9	4,73	8727	10,4	1,4822	0,65	0,92	1,57	0,22 0,23	0,23
11	desgl.	nicht bewährt; nach 2857 Betriebsstunden hatte sich das Öl stark verdickt	25,4	4,57	9053	3,9	1,4965	—	—	—	—	—
12	Germania-Werft Kiel	das Öl verseifte schnell, die Lagerstellen wurden sehr schnell warm	28,7	5,13	9069	4,6	1,4948	0,63	0,79	1,42	0,37 0,38	0,38
13	Kaiserliche Marine	nicht bewährt	30,0	5,28	9053	6,1	1,4949	0,82	1,10	1,92	0,63 0,61	0,62
14	Betriebsverwaltung einer Straßenbahn-Gesellschaft	hat Rückstände auf der Welle hinterlassen	13,1	3,20	9037	—	—	—	—	—	0,27 0,32	0,30

Öle als geeignet erwiesen, deren Flüssigkeitsgrad bei verhältnismäßig hohem spez. Gewicht merklich über 14 (dagegen unter 25) lag (vgl. 7 und 8). Hinsichtlich der Bewährung von Turbinenölen ist aber zu berücksichtigen, daß die jeweiligen Betriebsverhältnisse wechselnd sind, und daß auch Umstände in Betracht kommen, welche von der Natur des Öles unabhängig sind. Beispielsweise soll nach Mit-

teilungen aus der Praxis auf die Veränderlichkeit der Öle von Einfluß sein, ob die Turbinen neu oder eingelaufen sind. Ferner ist nach Beobachtungen von Conradson³⁾ die Zahl und Art der mit dem Öl bei Gegenwart von Wasser in Berührung kommenden wahrscheinlich elektrolitisch wirkenden Metalle auf die Veränderlichkeit der Öle von Einfluß.

*) Sämtliche Proben sind reine, säure- und seifenfreie, helle Mineralöle.

***) Eine im Dezember 1912 eingesandte Nachlieferung hatte das spezifische Gewicht 0,8693. Mit dieser ist auch die Teerzahl 0,11 ermittelt.

³⁾ Chem.-Ztg. 1912, 1220.

Auf Grund der bisherigen Unterlagen dürfte es sich empfehlen, an Dampfturbinenöle, von denen zu erwarten ist, daß sie weitgehenden Ansprüchen genügen werden, die nachfolgenden Anforderungen zu stellen:

Flüssigkeitsgrad bei 20° 9–14.

Spez. Gewicht bei 15° 0,870–0,905.

Verterungszahl höchstens 0,2.

(bestimmt nach 50stündigem, ununterbrochenen Erhitzen auf 120°.)

Die Öle müssen reine, säure- und seifenfreie Mineralöle sein. Der Aschengehalt darf demgemäß 0,01% nicht übersteigen.

Es können naturgemäß, wie auch aus der Tabelle ersichtlich, hin und wieder Öle sich günstig verhalten, welche in dem einen oder anderen Punkte den obigen Festsetzungen nicht entsprechen.

Inwieweit für weiße und halbweiße, mit rauchender Schwefelsäure behandelte Öle eine erheblich höhere Teerzahl als 0,2 zugelassen werden kann, bedarf mit Rücksicht

dem von H o l d e und E i c k m a n n für die Abscheidung heller Harze aus Mineralölen verwendeten Verfahren⁵⁾.

30 g eines aus schwerem, russischen Maschinenöl (fe 43,2 bei 20°) gewonnenen Acetonauszuges vom Flüssigkeitsgrad 81,1 bei 20° wurden nach Mischung mit 20 g Knochenkohle und 35 g Sand im Graefeapparat erschöpfend mit leicht siedendem Benzin ausgezogen. Der wesentlich aufgehellte Extrakt hatte nur den Flüssigkeitsgrad 56,0. Auch das spez. Gewicht, der Brechungsexponent und das Verharzungsvermögen waren gesunken, wie aus Tab. II hervorgeht.

Das Öl wurde nach Feststellung der Konstanten nochmals in gleichartiger Weise mit Knochenkohle und Benzin behandelt, wodurch eine weitere erhebliche Verminderung der Verharzungsfähigkeit erzielt wurde (s. Tabelle II). Aus der Knochenkohle waren durch Chloroform helle Harze ausziehbar, die bei längerem Erhitzen auf 120° aus der Luft unter Schwarzfärbung Sauerstoff aufnahmen und in benzinunlösliche Asphalte übergingen.

Tabelle II.

Art des Öles		Etwa %		Spez. Gewicht bei 15 ° × 10000 (Wasser von 4 ° = 1)	Flüssigkeitsgrad nach Engler Wasser von 20 ° = 1)		Brechungs- exponent bei 20 °	Jodzahl	Ver- teerungs- zahl ¹⁾	Ver- kokungs- zahl ¹⁾	
		bezogen auf ursprüng- liches Maschinen- öl	bezogen auf die aceton- löslichen Anteile		bei °						
					20	50					
Russisches Maschinenöl		—	—	9085	43,2	6,70	1,4977	6,0	0,76	0,28	
Nach drei- maliger Be- handlung : mit Aceton	a ungelöst	81	—	8991	40,5	6,66	1,4896	5,2	0,55	0	
	b gelöst	19	—	9544	81,1	8,54	1,5313	9,2	1,8	1,7	
Aus dem acetonlöslichen Öl b	durch einmalige Behandlung mit Knochenkohle gewonnenes Öl	17,5	92	9447	56,0	—	1,5246	—	—	1,0	
	durch zweimalige Behandlung mit Knochenkohle gewonnenes Öl	16,4	86	—	—	—	1,5178	—	0,69	—	
	nach Behandlung mit Ricinöl erhaltene	ungelöste Anteile	10	50	9271	—	—	1,5124	—	0,36	—
		gelöste Anteile	4,5	25	10152	etwa 1000	37,6	1,5776	12,4	—	—
		aus der Ricinusöl- lösung durch Ben- zin ausgewaschene Anteile	4,5	25	9534	—	—	1,5309	—	—	—

darauf, daß ein solches Öl (vgl. Nr. 5 der Tabelle I) trotz der hohen Teerzahl 1,05 sich bewährt hat, noch der Klärung.

III. Träger des Verharzungsvermögens.

Den Ausgangspunkt für die Klärung der Frage, welche Bestandteile der Mineralöle die Verharzung bedingen, bildeten früher hier gemachte Beobachtungen⁴⁾, nach welchen beim Behandeln von Maschinenölen mit Aceton die am leichtesten verharzenden Anteile in die Acetonlösung übergehen. Die Menge des Acetonauszuges betrug unter den eingeschlagenen Versuchsbedingungen meistens 10–30%; bei diesen Mengenverhältnissen war anzunehmen, daß neben den eigentlichen Trägern des Verharzungsvermögens in den acetonlöslichen Anteilen noch reichliche Mengen beständiger Ölanteile zugegen seien. Es kam somit darauf an, die stark verharzenden Bestandteile des Acetonauszuges anzureichern und nach Möglichkeit zu kennzeichnen.

Die acetonlöslichen Anteile der Maschinenöle sind nun stets dunkler gefärbt als die ursprünglichen Öle und die acetonunlöslichen Bestandteile. Dieses Verhalten legte die Annahme nahe, daß sich in den acetonlöslichen Stoffen sauerstoff- oder schwefelhaltige Verbindungen anreicherten, und daß diese besonders zur Verharzung neigen. Es wurde infolgedessen versucht, die genannten Verbindungen abzuscheiden, und zwar mit Hilfe von Knochenkohle entsprechend

Aus diesen Versuchen ist zu schließen, daß in erster Linie die durch Knochenkohle leicht adsorbierbaren sauerstoff- und schwefelhaltigen Bestandteile die Verharzung bedingen.

Daß geschwefelte Kohlenwasserstoffe zur Verharzung neigen, ist übrigens bekannt; durch besondere Versuche konnte nachgewiesen werden, daß die beim Verharzen von Ölen sich ausscheidenden leicht zu Betriebsstörungen Anlaß gebenden Massen schwefelreicher sind als das Ausgangsmaterial. Ein Öl vom Flüssigkeitsgrad 4,3 bei 20° und dem Schwefelgehalt 0,34% zeigte nach 400stündigem Erhitzen auf 120° beträchtliche Menge eines braunschwarzen, asphaltartigen Bodensatzes. Dieser enthielt 2,1% Schwefel.

Ein anderer Weg zur Kennzeichnung der leichtverharzenden Stoffe ergab sich durch die von F. S c h w a r z gemachte Beobachtung, daß beim Schütteln von Maschinenölen mit Ricinusöl die am stärksten gefärbten Anteile in das Ricinusöl übergehen. Scheidet man aus der Ricinusöllösung das gelöste Mineralöl durch Behandlung nach S p i t z und H ö n i g wieder ab, so zeigt es weit stärkeres Verharzungsvermögen als das ursprüngliche und das unlösliche Öl. Auch Flüssigkeitsgrad, spez. Gewicht und Brechungsexponent sind, wie aus Tabelle III hervorgeht, beträchtlich erhöht.

Die Behandlung mit Ricinusöl läßt sich nun zweckmäßig

⁴⁾ Chem.-Ztg. 1911, 413.

⁵⁾ Vgl. Mitteilungen aus dem Kgl. Materialprüfungsamt 1907, 145ff.

¹⁾ Bestimmt nach Erhitzen von 10 g Öl auf 120° in einem Erlenmeyerkölbchen von 100 ccm Inhalt.

mit der Acetonbehandlung in der Weise verbinden, daß mit Aceton ausgezogene Bestandteile nachträglich noch mit Ricinusöl ausgeschüttelt werden. Auf diese Weise kann eine erhebliche Anreicherung der verharzenden Stoffe erzielt werden. Wir verfahren folgendermaßen:

Aus schwerem russischen Maschinenöl vom Flüssigkeitsgrad 43,2 (20°) wurden durch dreimalige Behandlung mit gleichen Raumteilen Aceton etwa 19% löslicher Stoffe ausgezogen. Diese waren erheblich dunkler als das Ausgangsmaterial, hatten bedeutend höheres spez. Gewicht (0,9544 gegenüber 0,9085), höheren Flüssigkeitsgrad (81,1 gegenüber 43,2 bei 20°) und höheren Brechungsexponenten (1,5313 gegenüber 1,4977).

40 g des acetonlöslichen Öles wurden (zur Erzielung rascherer Schichtentrennung in Benzinlösung) zweimal mit je 40 g Ricinusöl ausgeschüttelt. Die vereinigten Ricinusölauszüge wurden zur Entfernung von mechanisch anhaftendem Öl einmal mit Benzin gewaschen. Durch diese Behandlung gelang es (nach Abtrennung des Ricinusöles durch Ver-

Durch zweimalige Behandlung mit Fullererde und Ausziehen mit Benzin im Graefeapparat konnte Zerlegung in etwa 15% feste Harze und etwa 85% dickölige, nur wenig fadenziehende Anteile erfolgen. Letztere hatten das spez. Gew. 1,005, den Flüssigkeitsgrad etwa 600 (20°), 23,5 (50°) und den hohen Brechungsexponenten 1,5755.

Die in Maschinenölen vorkommenden hellen Harze sind nach Hold e und E i c k m a n n⁶⁾ vermutlich als Oxydations-, Polymerisations- und Kondensationsprodukte terpenartiger Kohlenwasserstoffe, zum Teil auch von Schwefelverbindungen anzusehen. Die neben den festen Harzen von uns isolierten dicköiligen Anteile müssen als Übergangsstufen von den Mineralölkohlenwasserstoffen zu den festen Harzen angesehen werden.

Aus vorstehendem ist zu schließen, daß die Träger des Verharzungsvermögens der Maschinenöle harzartige und dickölige, in der Regel sauerstoff- und schwefelhaltige Stoffe von hohem spez. Gewicht und hohem Brechkoeffizienten sind, die sich von ungesättigten, vermutlich terpen-

Tabelle III.

Laufende Nummer	Art des Mineralöls		%	Spez. Gewicht bei 15°×10 000 (Wasser von 4 C° = 1)	Flüssigkeitsgrad nach Engler (Wasser von 20 ° = 1)		Brechungs- exponent bei 20 °	Verteerungszahl bestimmt nach Er- hitzen auf 120 ° im Erlenmeyerkolben von 100 cem Inhalt
					bei °	20		
1	Amerikanisches Rohdestillat		—	8994	12,1	—	1,5012	0,50
	Nach 2 maliger Behandlung mit je 10% Ricinusöl ¹⁾	ungelöst	92,6	8925	—	—	1,4963	0,36
		gelöst	7,4	9643	45,8	6,34	1,5496	—
2	Amerikanisches raff. Destillat a		—	8910	11,0	—	1,4942	0,41
	Nach 2 maliger Behandlung mit je 10% Ricinusöl ¹⁾	ungelöst	93,6	8865	—	—	1,4909	0,20
		gelöst	6,4	9568	39,5	5,94	1,5370	—
3	Amerikanisches raff. Destillat b		—	8727	20,9	4,73	1,4804	0,40
	Nach 2 maliger Behandlung mit je 50% Ricinusöl	ungelöst	98,2	8712	—	—	1,4796	0,19
		gelöst	1,8	9666 (ber)	—	—	1,5484	—
4	Russisches Rohdestillat		—	9184	87,8	10,8	1,5016	—
	Nach 2 maliger Behandlung mit je 10 % Ricinusöl ¹⁾	ungelöst	91	9134	72,0	9,60	1,4992	—
		gelöst	9	9525	—	—	1,5246	—

seifen usw.), die verwendeten acetonlöslichen Stoffe in drei verschiedene Teile zu zerlegen, nämlich:

I. Von Ricinusöl nicht gelöstes Öl (50%).

II. Von Ricinusöl, gelöstes Öl (25%).

III. Aus der Ricinusöllösung durch Benzin ausgewaschenes Öl (25%).

Die Eigenschaften dieser drei Öle sind in Tabelle II zusammengestellt. Besonders bemerkenswert ist, daß Öl II weichharzige, stark fadenziehende Beschaffenheit hat, und daß Öl I verhältnismäßig niedrige Verteerungszahl aufweist.

Daraus geht hervor, daß von den angewandten acetonlöslichen Anteilen des Maschinenöles ein großer Teil (etwa die Hälfte) aus brauchbarem, wenig veränderlichen Öl besteht, daß die eigentlichen Träger der Verharzung nur etwa 25% des acetonlöslichen, d. h. etwa 4,5% des ursprünglichen Öles ausmachen.

Diese 4,5% zeigen sehr bemerkenswerte Eigenschaften. Sie sind weichharzig, stark fadenziehend, haben das hohe spez. Gew. 1,0152, den Flüssigkeitsgrad 37,6 bei 50° (bei 20° etwa 1000), den Brechungsexponenten 1,5776 und die Jodzahl 12,4.

¹⁾ Die Ausschüttungen erfolgten bei Zimmerwärme je $\frac{1}{4}$ Stunde.

⁶⁾ Vgl. Hold e und E i c k m a n n, Mitteilungen aus dem Kgl. Materialprüfungsamt 1907, 149.

artigen Verbindungen ableiten. Naturgemäß vermögen auch die übrigen den wesentlichen Bestandteil der Maschinenöle ausmachenden Kohlenwasserstoffgruppen unter geeigneten Bedingungen (z. B. bei stark erhöhter Temperatur) Sauerstoff aus der Luft aufzunehmen, indessen dürfte diesem Verhalten eine geringere Bedeutung beizumessen sein.

Bei vorstehenden Untersuchungen haben uns Herr Dr. G. Meyerheim und Herr Dr. W. Bauerschäfer in dankenswerter Weise unterstützt.

Die Zuckerfabrikation in Deutschland 1887—1912.

Von Dr. ROLLE.

(Eingeg. 27./5. 1913.)

A. Der Rohstoff.

1. Der Zuckerrübenbau in Deutschland bedeckte im Jahre 1887 eine Fläche von 263786 ha und beanspruchte 1912 eine Fläche von 503290 ha, nahm also in 25 Jahren um 90,8% zu.