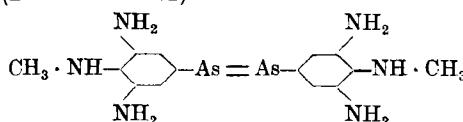


Da jeweils der eintretende Mercaptorest die Stelle eines eliminierten Methylensulfoxylatrestes anzugeben scheint, so kann man daraus auf die Anzahl der vorhanden gewesenen Methylensulfoxylatreste schließen, was direkt nicht immer möglich ist. Prüft man in dieser Weise das Neosalvarsan, so erhält man Verbindungen, welche dem Reaktionsschema II entsprechen, woraus die Berechtigung der modifizierten Formel für das Neosalvarsan hervorgeht. Man kann sich die Methylensulfoxylatketten auch gleichmäßig auf die Aminogruppen verteilt denken. Die Angliederung an ein Stickstoffatom ist hier in Analogie zum Verhalten des Anilinomethylensulfoxylates gewählt worden, welches mit Mercaptanen Derivate  $C_6H_5N(SR)_2$  gibt.

Das Bestreben, an Stelle von solchen Salvarsanpräparaten, die wie Salvarsan und Neosalvarsan in Lösung nicht haltbar sind, andere zu finden, deren Lösungen beständig sind, röhrt nicht nur daher, daß es dem Arzt ein sicheres Arbeiten gestatten würde, wenn im Laufe von Stunden der Wert für die Dosis tolerata konstant bliebe. Es wäre vielmehr auch von großem Vorteil, wenn man an Stelle der festen Substanzen Dauerlösungen in den Handel bringen könnte. Denn so einfach es dem Chemiker erscheint, eine Substanz in Wasser zu lösen, so verwickelt ist das im Fall von solchen Präparaten, die zum intravenösen Einspritzen bestimmt sind. Hier droht Gefahr von Spuren chemischer oder biologischer Verunreinigungen, auf die der lebende Organismus scharf reagiert, von denen man sich aber beim chemischen Arbeiten für gewöhnlich nichts träumen läßt, und die analytisch unfaßbar sind. Aus diesem Grunde ist auch die Fabrikation der Salvarsanpräparate so schwierig, und darum ist der Preis mit Recht ein hoher, und ebenfalls mit Recht das Vertrauen in die deutsche, biologisch im Speyer-Haus kontrollierte Ware größer als das in die ausländischen Konkurrenzprodukte. Beim Lösen also muß ein Wasser verwendet werden, das an Reinheit etwa mit dem vergleichbar ist, das man durch Ausfrieren oder durch Destillieren aus Platingefäßern bereitet, wenn man bei physikochemischen Messungen ein absolut reines Medium haben will. Arzt oder Apotheker stellen solches Wasser durch zweimaliges Destillieren aus Quarzgefäßern her, und es wäre ein Fortschritt, wenn an Stelle dieses umständlichen Kleinbetriebes der Verkauf der fertigen Lösungen trüte. Von diesem Standpunkt aus sind zwei Präparate von Interesse. Das eine ist Bis-methylhexaminoarseno-benzol (D. R. P. 285 572)



das, wie Giems a gefunden hat<sup>20</sup>), sich als Carbaminat in Bicarbonat löst und in dieser Form Arsalylt genannt wird. Über die Zusammensetzung des anderen von Kolle als haltbar und chemotherapeutisch wirksam erkannten Präparates darf zur Zeit noch nichts ausgesagt werden. Es wird von den Höchster Farbwerken unter der Bezeichnung „Präparat Nr. 1495“ hergestellt; bei ihm ist der chemotherapeutische Index<sup>21</sup> (bei Kaninchen-syphilis), günstiger als der des Altsalvarsans, ohne daß das klinische Urteil einstweilen feststeht. Arsalylt zeigt nach Kolle einen weniger günstigen Index (1/5—1/6)<sup>21</sup>), während Giems a<sup>22</sup>) 1/12,7 fand. Beim Öffnen der evakuierten oder mit einem indifferenten Glas gefüllten Ampullen färbt es sich durch Oxydation, womit sich beim Konsumenten, zu Recht oder Unrecht, der Begriff vom Entstehen giftiger Produkte verbindet. Es gelang Giems a, diesen Nachteil durch Zusatz von Natriumsulfit zu beheben.

Somit ist also die Frage nach der Darstellung haltbarer Lösungen noch nicht abgeschlossen, aber sie ist in Fluß, und ein Komplex von Erfindungen, die ärztlich und für Deutschland auch volkswirtschaftlich bedeutsam sind, beginnt damit auszureifen. [A. 172.]

## Über Oberflächenspannungen auf dem Ölgebiete.

Von D. HOLDE und N. SINGALOWSKY,

(Vortrag, gehalten von D. Holde, auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Hannover 1920, in der Fachgruppe für Mineralölchemie und verwandte Fächer.)

(Eingeg. am 13./9. 1920.)

Den Anlaß zu vorliegenden Untersuchungen geben Beschäftigungen mit verschiedenen Schmieröl-, Firnis- und Leinölersatzstoffen während des Krieges. Abgesehen von einem Hinweis Ubbelohde<sup>1)</sup> auf die Bedeutung der Oberflächenspannung und des Randwinkels für das Eindringungsvermögen der Öle in die engen Räume zwischen Lager und Achse usw. hatte man bisher die genannten Konstanten, für welche auch Ubbelohde selbst noch

<sup>20</sup>) Münch. med. Wochenschr. 1913, 1074. D. R. P. 291 317.  
Vgl. Karrer, Ber. 47, 2275 [1914].

<sup>21</sup>) Vgl. Kolle, Deutsche med. Wochensch. a. a. O.

<sup>22</sup>) Deutsche med. Wochenschrift 1918, Nr. 35, 1919, Nr. 4.

keine Bestimmungen angeführt hat, bei der technischen Prüfung der Schmieröle nicht herangezogen<sup>2)</sup> und sich neben der Prüfung auf Reinheit und sonstige Zusammensetzung, mit den üblichen Feststellungen der Zähigkeit, Kältepunkt, spez. Gew. usw. begnügt. Immer aber bestand die auch durch eine Reihe neuerer Arbeiten umstrittene Vermutung, daß die Zähigkeit allein nicht neben den chemischen Prüfungen für die mechanische Beurteilung der Öle ausschlaggebend sei. Würde sie allein den mechanischen Wirkungsgrad der Schmieröle — deren genügende chemische Indifferenz vorausgesetzt — kennzeichnen, so müßten ja die bekannten ölfreien Schmieröle, wie Melasselösungen, Zellstofflaugen, anorganische Salzlösungen usw., wenn man die Verdunstung des Wassers verhindert, genügende billige Schmiermittel darstellen. Aber alle diese Lösungen haben zu hohe Oberflächenspannung und Randwinkel im Vergleich zu den normalen Ölen, so daß sie nur als Notbehelf dienen können und große Aufmerksamkeit erfordern. Selbst die hochsiedenden Steinkohlenteeröle, sog. Anthrazenoöl, haben im Vergleich zu normalen Mineralschmierölen und fetten Ölen zu hohe Oberflächenspannung, d. h. sie bilden, auf Glas oder Metall ausgebrettet, sog. Pfützen, und es wurde daher von P. Eitner während des Krieges ein Patent angemeldet, durch Zusatz von Petrolpech die Oberflächenspannung dieser Öle zu verringern und ihre Benetzungsfähigkeit damit zu erhöhen. Trotzdem diese Sachlage an sich den eingeweihten Kreisen bekannt war, fehlte es an zahlenmäßigen Bestimmungen der Capillaritätskonstanten bei all diesen Ölen nahezu vollständig. Nur für Olivenöl, geschmolzenes Paraffin und Petroleum fanden sich einige Bestimmungen in der Literatur vor. Auch bei den Firnisersatzstoffen schien eine zahlenmäßige Orientierung erwünscht, da mir auffiel, daß alle synthetischen, meistens Kondensationsprodukte darstellenden Leinöl- und Leinölfirnisersatzstoffe sich nicht so gut wie die Naturstoffe auf Glas ausbreiteten und scharf abgegrenzte Ränder und Pfützen zu bilden geneigt waren. Es sind dies grundsätzliche, dem Verhalten der schweren Steinkohlenteeröle entsprechende Unterschiede, welche einer zahlenmäßigen Stütze bedurften, zumal sie auch technisch bei Verstreichen der Firnis von Bedeutung sein könnten. Diese qualitative Beobachtung wurde später durch die zahlenmäßige Bestimmung ebenso wie bei den Teerölen bestätigt.

Für die Ermittlung der Oberflächenspannung wurde von mir die besonders von J. Traube in vielen Abhandlungen seit nahezu 4 Jahrzehnten empfohlene alte stalagmometrische, für den Chemiker den Reiz größter Einfachheit bietende Methode und der einfache nicht gebogene Tropfenzähler von Traube (Lieferant C. Gerhardt, Bonn) benutzt<sup>3)</sup>. Allerdings hielt ich die von letzterem empfohlene bloße Auszählung der Tropfen eines gleichbleibenden Kugelvolumens der geraden Tropfröhre und der Benutzung dieser, für Flüssigkeiten verschiedener Oberflächenspannung verschiedenen Tropfenzähler als Vergleichsmittelstab im vorliegenden Falle für unzweckmäßig; ich erachtete die Wägung einer bestimmten Tropfenzahl, z. B. 20, wie ich dies bei einem Vortrag von Eschbaum in der Pharmazeutischen Gesellschaft gesehen hatte, im vorliegenden Falle für praktischer und berechnete für jede Probe die Oberflächenspannung in mg/mm aus dem Tropfengewicht  $g$  (Wasser) oder  $g_1$  (Öl) nach den Gleichungen  $g$  (Wasser) =  $2 \pi \alpha$  und  $g_1$  =  $2 \pi \alpha_1$ ;  $\alpha$  ist die bekannte Oberflächenspannung des Wassers 7,61,  $\alpha_1$  diejenige des Öls. Hieraus berechnet sich  $\alpha_1 = g_1 \cdot \frac{a}{g}$ ;  $\frac{a}{g}$  ist die Konstante  $K$ , welche für jedes Rohr durch Auswägung einer bestimmten Tropfenzahl (z. B. 20) von Wasser in der geraden Tropfröhre ermittelt wurde. Da nach Th. Lohnstein das Tropfengewicht nur dann ein richtiger Maßstab der Oberflächenspannung ist, wenn die Zeit der Bildung eines Tropfens bis zum Abfallen wenigstens 2 Sekunden beträgt, wurde dieser Anforderung dadurch Rechnung getragen, daß auf das Tropfröhrchen ein Gummischlauch mit einem empfindlichen Schraubentquetschhahn aufgesetzt und nur eine beschränkte Menge Luft beim Ablassen der Tropfen zugelassen wurde. Bei viscosen Flüssigkeiten war diese Maßnahme nicht nötig, weil die Tropfzeit auch unter gewöhnlichen Umständen der Lohnsteinschen Anforderung entsprach.

Die wissenschaftliche Zulässigkeit der Tropfengewichtsmethode für die Ermittlung von  $\alpha$  ist, besonders für viscose Flüssigkeiten, sehr umstritten. Obwohl Kohlrausch die Methode mit den Lohnsteinschen Korrekturen in sein bekanntes Handbuch aufgenommen hat, ist sie nach privaten an mich gelangten Mitteilungen namhafter Physiker für viscose Flüssigkeiten wie Schmieröle usw. wegen zahlreicher ganz unkontrollierbarer Fehlerquellen gänzlich unbrauchbar. Lenard selbst stellte an Proben, die ich ihm auf seinen Wunsch sandte, fest, daß auch die von ihm 1880

<sup>1)</sup> Petroleum 1911/12, S. 773.

<sup>2)</sup> S. a. Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle usw. 5. Aufl. S. 43 ff.

<sup>3)</sup> Ber. 17, 2294 [1884]; Liebigs Ann. 265, 27; Arch. f. d. ges. Physiol. 105, 541, 559 [1904]; s. a. F. Bottazzi bei C. Neuberg, Der Harn usw. Verlag v. J. Springer, Berlin. II. T. S. 1708.

eingeführte Tropfenschwingungsmethode für viscose Öle unzureichend ist. v. Dallwitz-Wegner, welcher sich auf Veranlassung von Duffing und neuerdings auch unter Mitwirkung von Lenard eingehend mit den Beziehungen der Capillarkräfte zu den Schmierergiebigkeitseigenschaften der Schmieröle in äußerst fruchtbare Weise beschäftigt hat<sup>4)</sup>, bedient sich daher anderen und zwar mehrerer Methoden zur Ermittlung der capillaren Eigenschaften der Schmieröle, nämlich der Filmabreißmethode von Procter-Hall, des capillaren Aufstiegs zwischen verschiedenen gegeneinander zu neigenden Metallplatten von auswechselbarem Material (weil die Art des Metalls die capillaren Eigenschaften beeinflußt) und endlich der direkten Bestimmung des Randwinkels mittels der Randwinkellehre. Es wird aber immerhin einige Zeit vergehen, bis diese, zum Teil verhältnismäßig kostspielige Geräte erfordernden Arbeiten und Methoden, deren Auswertung in chemischer Hinsicht noch in den Kinderschuhen steckt, Gemeingut der interessierten Chemiker geworden sind. Bei der oben erwähnten Stellungnahme kompetenter Physiker zu der von Tate begründeten, von Quincke, Traube, Ollivier, Livingstone und Morgan u. a. ausgeübten, in der Traubenschen Form apparativ einfachen Tropfmethode könnte man immerhin versucht sein, von den Bestimmungen nach dieser Methode bei viscosen Substanzen ganz abzusehen, wenn sich nicht tatsächlich bei den von mir vor etwa 2 Jahren nach dieser Methode ausgeführten Untersuchungen bemerkenswerte, den praktischen Erfahrungen und chemischen Charakteren der Öle entsprechende Beziehungen der gefundenen Zahlen, und auch beachtenswerte Übereinstimmungen der letzteren mit den früheren und neuern, auch nach anderen Methoden ermittelten Werten namhafter Physiker ergeben hätten, soweit solche Werte zum Vergleich herangezogen werden konnten. Durch diese, die Ansprüche des Chemikers zunächst recht befriedigenden Feststellungen an einem Gerät von denkbar größter Einfachheit und Billigkeit, wie es die Traubensche Tropfhöhre ist, wurde ich bewogen, Herrn N. Singalowsky um seine Mitarbeit bei einer Reihe von Kontrollprüfungen an Flüssigkeiten von bekannten Oberflächenspannungen, auch Glycerin, also einer viscosen Flüssigkeit zu bitten. Und auch hier ergaben sich wiederum gute Übereinstimmungen mit den Literaturwerten. Endlich wurde noch eine wertvolle Kontrolle der von uns ermittelten Werte dadurch erzielt, daß 4 Schmieröle, eines davon ein schweres Cumaronharzdestillat vom spez. Gew. 1,049, die anderen normale viscose Mineralschmieröle von den spez. Gew. 0,926—0,954 (letzteres von Pacura, also einem unraffinierten Erdölrückstand) bei 15°, nachdem ihre Oberflächenspannung nach der oben beschriebenen Tropfmethode von uns ermittelt worden war, in der Reichsanstalt für Maße und Gewichte auf freundliche Veranlassung von Herrn Regierungsrat Dr. Bein durch Herrn Dr. Hartmann nach zwei anderen Methoden, nämlich der Auswägung der Wulstgewichte der zu prüfenden Öle an Platten (Berührungs- und Abreißmethode) auf Oberflächenspannung bei Zimmerwärme geprüft wurden.

Die unter Berücksichtigung der spez. Gewichte der Öle umgerechneten Zahlen der Reichsanstalt stimmten, wie nachfolgende Zusammenstellung zeigt, ganz vorzüglich mit den von uns ermittelten Werten überein:

Ölarten	I aus Cumaronharz	Mineralschmieröle		
		II	III	IV
Reichsanstalt	3,97	3,30	3,26	3,19
Werte für Holde und Singalowsky	3,96	3,14	3,12	3,19

Im folgenden seien die von uns gefundenen und die in der Literatur verzeichneten Werte (in Klammern gesetzt) einer Reihe bekannter Stoffe angegeben: Oberflächenspannung  $\alpha$  mg/mm Benzol 3,04 (2,97—3,08), amerikanisches Leuchtöl ( $d = 0,772$ ): 2,48 (2,41 bis 2,45),  $d = 0,760/780$ , russisches Petroleum  $d = 0,830$ : 2,79 (2,69—2,71  $d = 0,82/84$ ), Anilin 4,43 (4,49), Nitrobenzol 4,44 (4,67), Chloroform 2,70 (2,64—2,72), Glycerin 6,50 (6,51/65), Essigsäure-anhydrid 3,22 (3,29). Olein und Knochenöl 3,18 und 3,29 (nicht trocknende Öle, chemisch etwa dem Knochenöl entsprechend, wie Olivenöl, Mandelöl usw. 3,30—3,40), Cottonöl 3,23 (andere halbtrocknende, chemisch dem Cottonöl ähnliche Öle wie Sesamöl und Leindotteröl 3,24 und 3,36), Leinöl 3,27 und 3,32 (für die dem Leinöl chemisch ähnlichen trocknenden Öle Walnuß- und Hanföl 3,37 und 3,51<sup>5)</sup>). Da es sich bereits bei den fetten Ölen um immerhin

<sup>4)</sup> Über neue Wege zur Untersuchung von Schmiermitteln. 1919, München und Berlin, Verlag v. Oldenburg; das Wesen der Capillarität, ihre Beziehungen zur Schmierergiebigkeit der Schmieröle und zur Schmierfähigkeit der Metalle, Petroleum 16, 259 ff. u. 285 ff. [1920].

<sup>5)</sup> Die für fette Öle angegebenen Literaturwerte entstammen einer neueren Arbeit von L. Grunmach und W. Bein in den Wissenschaftl. Abhandl. der Kaiserlichen Normaleichungskommission 1919, Heft 9 (Methode Capillarplattenapparat).

etwas viscose Produkte handelt, und die hier vermerkten Literaturwerte der unten angeführten neueren Arbeit von Grunmach und Bein entstammen, von denen der erstere durch seine Methode der Ermittlung der Oberflächenspannungen durch Stimmgabelschwingungszählung auf dem Capillaritätsgebiet lange bekannt ist, und diese Autoren nach der Capillarplattenmethode, also einer von der Tropfmethode wesentlich abweichenden Methode gearbeitet haben, so ist die gute Übereinstimmung ihrer Werte mit den von uns gefundenen besonders bemerkenswert. Recht beachtenswert ist der charakteristische Unterschied im Wert von  $\alpha$  bei den naphthenreichen Leuchtölen aus russischem Erdöl und den naphthenarmen aus amerikanischem Erdöl.

Für schweres Steinkohlenteeröl ( $d = 1,093$ ), sog. Anthracenöl, fand ich vor 2 Jahren  $\alpha = 4,37$ , für helle raffinierte Mineralschmieröle, auch eingedicktes Maschinenöl aus Braunkohlenteerparaffinöl der Riebeckschen Montanwerke 3,10—3,14, dagegen wiederum für die spez. schweren synthetischen Leinöl- und Leinölfirnisersatzstoffe von F. Bayer, Elberfeld, die hohen Werte 3,95 und 4,02. Bemerkenswert war, daß die Werte von  $\alpha$  für die verschiedenen Teerfettöle nach der Tropfmethode zwischen 3,78 und 3,88 gefunden wurden, also wesentlich höher als bei normalen Mineralschmierölen, aber immerhin auch merklich niedriger noch als bei unbehandeltem Anthracenöl. Die Bestimmung der Oberflächenspannung dürfte mithin einen Fingerzeig für die technische Richtung geben, nach welcher hin sich die Fabrikation aus Teeren usw. zu gewinnenden Mineralschmierölersatzstoffen zu bewegen hat. Andererseits ist es recht bemerkenswert, daß die reinen Mineralschmieröle, sowohl die hellen wie die dunklen weniger oder nicht raffinierten Öle, z. B. die rumänische Pacura IV (spez. Gew. 0,952), auch eingedicktes Braunkohlenteeröl sämtlich nahe beieinander liegende, den fetten Ölen sich sehr nährende, keinerfalls aber größere, eher noch niedrigere Oberflächenspannungen als letztere zeigen, nämlich 3,10—3,19 (nach Bein und Hartmann bis 3,30).

In den von Duffing veranlaßten Arbeiten von Dallwitz-Wegner, zu denen der Chemiker Stellung zu nehmen genötigt ist, wurden bisher begreiflicherweise, da die Autoren Ingenieure oder Physiker sind und ihre Arbeiten zunächst der Ausbildung der physikalischen Methodik galten, den zwischen der chemischen Zusammensetzung und  $\alpha$ , bestehenden Beziehungen, die z. B. bei Versuchen nach der Tropfmethode im Einklang mit der Literatur den physikalischen Unterschied zwischen amerikanischen und russischen (Naphthene) Leuchtölen zeigen, noch keine Beachtung geschenkt. In der letzten Arbeit des genannten Autors wird sogar Knochenöl, das bisher im neutralen Zustand als eines der besten Schmieröle galt, als ein schlechtes Schmieröl bezeichnet, ohne daß ersichtlich wäre, auf welche Eigenschaften des Öles sich dieses befremdende Urteil gründet. Vergleichende Untersuchungen der capillaren Eigenschaften und Schmierergiebigkeit der bislang als beste Schmieröle geltenden nicht trocknenden fetten Öle mit den Mineralölen, deren  $\alpha$  nach den von uns ermittelten Werten sich von denen der fetten Öle wenig oder höchstens zugunsten der Mineralschmieröle unterscheidet, fehlen leider vorläufig noch ganz in den schönen und bahnbrechenden Arbeiten von Dallwitz-Wegner. Wir möchten den Wunsch aussprechen, daß diese Lücken baldigst ergänzt werden und auch die Beziehungen der Öle auf Naphthenbasis zu denjenigen auf Paraffinbasis und ähnliche Fragen capillarimetrisch studiert werden.

[A. 177.]

## Die Bedeutung des Brechungsvermögens für die Beurteilung von Ölen und Fetten.

Von Oberstabsapotheke Utz, Vorstand des chemischen Unter-suchungsamtes München.

(Vortrag gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Hannover 1920 in der gemeinsamen Sitzung sämtlicher Fachgruppen.

(Schluß von Seite 264.)

Die gleiche Wichtigkeit kommt der Bestimmung der Refraktion bei der Beurteilung von Margarine zu. Man kann in diesen Fettgemischen nicht nur die Refraktion berechnen, wenn deren Bestandteile nebst ihrer Refraktion bekannt sind, sondern man kann auch aus der Refraktion einer vorliegenden Mischung einen Schluß auf die chemische Natur der einzelnen Bestandteile ziehen. Auf die Einzelheiten des Verfahrens kann hier nicht eingegangen werden; es möge daher nur auf die wertvolle Zusammenstellung von W. Arnold in der Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 1914, Bd. 27, Heft 4, hiermit aufmerksam gemacht werden, die allen Wissenswerte enthält. Hiernach besitzt eine Pflanzenmargarine, die außer Cocosfett nur Sesamöl oder Baumwollsamenöl enthält, eine Refraktion zwischen 37 und 43 Skalenteilen; bei einer Margarine mit vorschriftsmäßigem Sesamölgehalt ist eine Refraktion unter 37 (und eine Jodzahl unter 17) niemals denkbar. Bei tierischer Margarine mit vorschriftsmäßiger Zusammensetzung wird die Refraktion stets zwischen 49 und 54 liegen. Daraus ergibt sich ferner,