

„Mischung“, „geheimer Kunst der Mischung“, nämlich von Feuer und Wasser), und greift nebenbei wieder auf eine ehemalige Konjektur Brugschs zurück (der den Chim des uralten ägyptischen „Totenbuches“ dem hellenistischen Pan gleichsetzte). Hinsichtlich der unerklärlichen Jahreszeit für die „Tarichéia“ sei hier daran erinnert, daß ihr Beginn mit dem der kühlenden, Etesien genannten Winde zusammenfällt, daher denn der „Stein der Weisen“ auch den Namen des „etesischen Steines“ führt. Das gleichfalls schwer begreifliche „strafende Feuer“ geht auf ursprünglich iranische Vorstellungen zurück: Feuer und Wasser, auch als Männliches und Weibliches symbolisiert, waren bei den Persern welterschaffende Mächte, und zwar galt das Feuer als das gute Prinzip, dessen Charakter erst durch spätabylonische (chaldäische) Einflüsse in sein Gegenteil verkehrt wurde.

Aber auch die allgemeinen kulturgeschichtlichen Beziehungen hat die Verfasserin meines Erachtens nicht genügend berücksichtigt; anderenfalls wäre es schwer zu erklären, wie sie zu ihrem mit dogmatischer Bestimmtheit aufgestellten Lehrsatz kam, daß es eine besondere, scharf abgegrenzte „älteste Alchemie“ gab, der eine Gemeinde als einer Form von Religion und einer Anweisung zur Erlösung angehangen habe. Zahlreichen Analogien nach ist es unschwer zu verstehen, daß Gemeinden religiösen Geheimdiensten und mystischen Heilserwartungen (oft des absonderlichsten Wesens) ergeben waren, mit denen sie Vorstellungen aller Art, selbst künstlerische und wissenschaftliche, in Einklang zu setzen suchten, wobei auch die weitest hergeholten Umdeutungen und Allegorien weder als zweckwidrig noch als absurd empfunden zu werden pflegen. Daher ist es naheliegend, daß im Zeitalter des alexandrinischen Synkretismus griechische, ägyptische und orientalische (besonders durch Juden vermittelte spätpersische) Anschauungen, sowie philosophische (namentlich neupythagoräische und neuplatonische), astrologische und religiöse (besonders gnostische) Lehren aller Art auch die Theorien der Alchemisten in weitgehendem Maße beeinflussten, sofern eine Alchemie schon vorhanden war. Unbegreiflich und aller Erfahrung widersprechend erscheint hingegen die Annahme, die Silber- und Goldmacherei sei nicht durch Auslegungen und Gleichnisse mit religiösen Ideen in Verbindung gebracht worden, sondern selbst eine durch Offenbarung entstandene Religion und eine Anweisung zur Erlösung gewesen; Tatsache ist doch, daß (nach eigenem Eingeständnis) schon die Vorgänger der Alchemisten, und erst recht diese selbst, dem Gold und Silber, den Edelsteinen und kostbaren Farbstoffen, aus den naheliegendsten, rein materiellen Gründen nachstrebten, daher man ihren bemäntelnden Phrasen von der „Heilung der großen Krankheit der Armut“ (die sie unter Umständen auch durch eine „reiche Heirat“ verwirklicht sahen) nicht mehr Wert beizumessen hat, als jenen, sie müßten ihre Kunst deshalb geheimhalten, weil sonst zufolge allgemeinen Reichtums die Moral der Menschheit gefährdet würde! Bestimmte Spuren jener ältesten alchemistischen Offenbarungs- und Erlösungsreligion sind nach der Verfasserin in den Kleopatra-Dialogen enthalten, sowie in den Gedichten der vier allegorischen Hofpoeten, denen sie daher besondere Bedeutung beimißt; aber auch in dieser Hinsicht vermag ich ihr nicht beizustimmen, muß mich aber an dieser Stelle begnügen, allein auf die bahnbrechenden Forschungen Reitzensteins zu verweisen. Diesen gemäß ist die Quelle der Kleopatra-Dialoge ein syrischer Text etwa aus der Mitte des 3. Jahrhunderts, dessen ursprünglichen Inhalt ein iranisches Erweckungs-Mysterium bildete, und der erst in Ägypten, wohin er etwas später gelangte, in alchemistischem Sinne umgearbeitet wurde; der alten Quelle entstammen die in diesem Zusammenhange als mandäisch und manichäisch erwiesenen Termini Wasser des Lichtes, Wasser des Lebens, Wiederbelebung, Wiedergeburt, Rufer der Auferstehung, Wolke, heilige Ehe, neuer Mensch, usw. Bei den allegorischen Gedichten wieder ist die enge Übereinstimmung nicht verwunderlich, da sie (wie übrigens schon im 17. Jahrhundert Reinesius behauptete) sämtlich vom nämlichen Verfasser herrühren, der zum Teil unter der Maske der alten Philosophen Theophrast und Archelaos deren Lehren zu erneuern versucht, zum Teil aber unter Benützung der Kleopatra-Schrift ein syrisches Mysterium über die sog. „heilige Ehe“ bearbeitet. Auf derlei Grundlagen hin die hypothetische älteste Alchemie zu rekonstruieren, bietet also kaum mehr Aussicht, als etwa dies für die älteste ägyptische Religion aus dem „Isis-Osiris“-Buche des Plutarch unternehmen zu wollen, für die griechische Zoologie aus dem „Physiologus“, für die urchristliche Lehre aus der „Offenbarung Johannis“, oder für die wissenschaftliche Medizin aus einem theosophischen „Buche der Gesundheit“. — Daß man aus verworrenen alchemistischen Schriften religiös allegorisch-symbolischer Verbrämung nachträglich den technischen Inhalt „herausgezogen“ und als solchen weiter überliefert habe⁹⁰⁾, erscheint, wie an dieser Stelle bemerkt sei, ebenfalls sehr wenig wahrscheinlich; Parallelen, die die Werke der Paracelsisten, Rosenkreuzer, Illuminaten, oder unserer modernen Okkultisten zu ziehen gestatten, sprechen für einen umgekehrten Werdegang.

Den Zusammenhang der Alchemie mit der Tätigkeit des spät-hellenistischen, synkretistisch beeinflussten Priesterstandes, — der alt-ägyptische oder ptolemäische kommt unmittelbar gar nicht in Frage —, lehnt die Verfasserin rundweg ab; sie verschließt sich den sehr mannigfachen und namentlich in ihrer Gesamtheit durchaus überzeugenden Gründen, vermag aber keinen anderen glaubhaften Ursprung darzulegen und geht auch über einige von ihr selbst erwähnte ein-

schlägige Umstände etwas flüchtig hinweg. Weshalb z. B. werden jene „Eingeweihten“, für die „wahrscheinlich sämtliche Schriften der alten Alchemie geschrieben waren“, gerade als „Symprophetai“ (Mitpropheten) angeredet⁹¹⁾? Weshalb erhält Isis im Tempel zu Hormanuthi (welches Wort Verfasserin als Bezeichnung der Eingeweihten auffaßt) von einem „Propheten“ und einem „Archieréus“ Auskunft über Alchemie⁹²⁾? Weshalb spricht Olympiodor von „ägyptischen Propheten“ (als welche Verfasserin willkürlich Ostanes und Krates hinstellt⁹³⁾? Weshalb erwähnt das sogenannte 5. Buch des Demokritos „persische Propheten“ als Alchemisten in Ägypten⁹⁴⁾? Weshalb warnt Zosimos die Theosebeia vor dem lügnischen „Propheten“ Neilos und nennt ihn „deinen Priester“⁹⁵⁾? Alle diese Fragen finden sogleich ihre Erledigung, wenn man sich erinnert, daß die offiziellen Titel des ersten und zweiten Priesters in den hellenistischen Tempeln Ägyptens „Archieréus“ und „Prophetes“ lauteten, und zugleich erklärt es sich, daß die Alchemie die „heilige, göttliche, dogmatische Kunst“ heißt, daß das erste Auftreten des Demokritos und anderer berühmter Alchemisten in die Tempel verlegt wird, daß die alchemistischen Anweisungen in diesen aufbewahrt, versteckt und aufgefunden werden, daß sie in Geheimschrift (Hieroglyphen) auf deren Säulen stehen sollen, usw.

Die ersten Anfänge der Alchemie setzt Verfasserin in das 2. oder 3. Jahrhundert, ihre erste Erwähnung bei Profanen sogar erst gegen Ende des 5. Jahrhunderts, da sie den Bericht, der an die Niederwerfung des alexandrinischen Aufstandes durch Kaiser Diokletian anknüpft, als „nicht glaubwürdig“ beiseite schiebt⁹⁶⁾, wie mir scheint ganz ohne ausreichende Gründe. Solche fehlen auch, wo sie die mit ihrer späten Datierung des Zosimos (5. Jahrhundert) unvereinbare Deutung eines „persischen Vorläufers des Antichrist“ auf Manichaios (3. Jahrhundert) als „sicherlich unrichtig“ ablehnt⁹⁷⁾, welche Worte sie freilich alsbald selber auf „wenig wahrscheinlich“ einschränkt⁹⁸⁾; betreff der außerordentlichen Wichtigkeit des Manichaios (der meist syrisch schrieb) und seiner Anhänger, der mandäischen und manichäischen Lehren, sowie ihrer vielseitigen Einflüsse, kann auch hier nur auf die grundlegenden Ergebnisse Reitzensteins hingedeutet werden, besonders auf die seines neuesten, wahrhaft tief sinnigen, noch nicht nach Gebühr gewürdigten Werkes „Das iranische Erlösungsmysterium“. Die frühe syrische und arabische Literatur der Alchemie hat die Verf. ganz ungenügend berücksichtigt, was sehr bedauerlich ist, denn schon das wenige, was wir derzeit aus ihr wissen, füllt (wie ich in meiner „Alchemie“ zeigte) wesentliche Lücken der hellenistischen Tradition aus und bringt uns besonders aus der letzten Zeit vor dem Einbrüche der Araber vielerlei zur Kenntnis, was in den griechischen Texten nicht mehr erhalten blieb. Unzutreffend ist die Ansicht, in dieser späten Periode habe die praktische alchemistische Arbeit völlig aufgehört und erst unter dem Einflusse der Araber sei sie neu aufgenommen worden⁹⁹⁾. Schon ältere Forscher haben mit Recht in der Entlehnung einer ausgedehnten griechischen Terminologie den Beweis gesehen, daß die Araber griechische Lehrmeister besaßen; wie wären sie sonst auch, angesichts ihres ursprünglichen Bildungszustandes, überhaupt fähig gewesen, alsbald Alchemie zu betreiben, zu der sie ohnehin nicht wissenschaftliche Interessen zogen, die sie damals noch gar nicht besaßen, sondern allein Habsucht und Verlangen nach Schätzen!

Schließlich sei noch bemerkt, daß die Verfasserin leider Inhaltsverzeichnisse und Register gänzlich fehlen ließ; da sie sich mit ihren Vorgängern kaum irgendwo auseinandersetzt, vieles, was schon bei diesen zu finden ist, für neu gehalten zu haben scheint und es als solches vorbringt, endlich auch manches Zusammengehörige an verschiedenen Orten erwähnt, muß der Leser fortwährend nachschlagen und empfindet hierbei den angeführten Mangel als einen sehr störenden¹⁰⁰⁾.

[A. 210.]

Kiefernöl

(„Flüssiges Harz“, „Polyterpen“, „Sulfatharz“)¹⁾.

Von Dr. HÅKAN SANDQVIST²⁾.

(Eingeg. am 25./8. 1922.)

Bei der Darstellung des Holzzellstoffes nach der Sulfat-(Natron-)methode scheidet sich aus der Schwarzlauge eine dunkle Seife aus. Diese gibt mit verdünnten Säuren etwa die Hälfte ihres Gewichtes eines dickflüssigen Öles, das Kiefernöl.

⁹⁰⁾ 90. ⁹¹⁾ 74 ff. ⁹²⁾ 61. ⁹³⁾ 98. ⁹⁴⁾ 108. ⁹⁵⁾ 78 ff.

⁹⁶⁾ 113; ähnlichen Ausdrücken, wie „offenbar“, „jedenfalls“, „ohne Zweifel“, usw., begegnet man öfters, bemerkenswerterweise auch gelegentlich gewagter Hypothesen (neuplatonische Schullektüre; genaue Gewichtsangaben der Rezepte; zuzufügende alchemistische Rezepte des Demokritos usw.)

⁹⁷⁾ 115. ⁹⁸⁾ 157.

⁹⁹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Zwei unserer ersten Fachgelehrten kommen, wie ich soeben erfahre, auch in philologischer Hinsicht zu scharfer Ablehnung der Behauptungen von Frau Hammer-Jensen und dürften sich hierüber noch selbst des näheren aussprechen.

¹⁾ In der deutschen Literatur findet man auch die sonderbare Zwitterform „Tallöl“ vom schwedischen „Tall“ = Kiefer und deutschen Öl, was auf schwedisch „Bier“ bedeutet.

²⁾ Eine ausführlichere Mitteilung findet man in Svenska Ingeniörsvetenskapsakademiens handlingar Nr. 10. Stockholm 1922. (In Schwedisch.)

In der Technik verwendet man etwas verschiedene Verfahren für die Darstellung des Kiefernöls. Am besten trägt man die Seife in kleinen Portionen in eine siedende Lösung von saurem Natriumsulfat (etwa 1000 kg Salz in 2 cbm) ein und setzt die Kockung fort, bis die Säure, die anfangs etwa 8-normal war, nur noch etwa 0,3-normal wird. Gewöhnlich geschieht das Kochen in bleibekleideten und am Boden mit säurefesten Steinen ausgelegten Bottichen von 4–7 cbm Rauminhalt während einiger Stunden. Das Kochen wird eine Stunde fortgesetzt, nachdem die Zufuhr von Seife abgebrochen worden ist. Nach Abgießen des oben schwimmenden Öles wird dieses in einigen Fabriken nochmals mit Wasser gekocht und durch Erhitzen mit indirektem Dampf getrocknet. Die meisten Fabriken setzen beim Kochen zu viel Seife zu und liefern daher ein sehr unreines Produkt.

Sulfatzellstoff kocht man in Schweden gewöhnlich aus einer Mischung von Fichten- und Kiefernholz. Da das Fichtenholz wenig oder keine Seife gibt, ist die Ausbeute an Kiefernöl von der relativen Menge des Kiefernholzes abhängig. Hat man nur Kiefernholz verwendet, so kann die Ausbeute über 45 kg Öl auf 1000 kg Sulfatzellstoff betragen. Entsprechend der üblichen Fichtenholzmenge ist die Ausbeute im allgemeinen beim guten Arbeiten durchschnittlich 30 kg. Da die Sulfatfabriken Schwedens 250000000 kg Sulfatzellstoff im Jahre erzeugen können, so sollten sie 7500000 kg Kiefernöl herstellen können. 1917, als die Kiefernölproduktion am größten war, betrug sie 3003000 kg. Zurzeit stellt man sehr wenig Kiefernöl her.

Für die Verwendung in der Waschmittelfabrikation — sonstige Verwendungsarten haben geringeres Interesse — wird das Öl oft gereinigt. Man kocht es da mit sehr verdünnter Schwefelsäure, wäscht mit Wasser und trocknet durch Erhitzen mit indirektem Dampf. Dann wird es mit überhitztem (360°) Dampf in gelindem Vakuum bei etwa 260° destilliert. Durchschnittlich bekommt man 75% Destillat und 16% Rückstand (Pech, das als „Ersatz“ für Montanwachs dienen kann). Über die Untersuchung der Produkte einer solchen technischen Destillation wird unten berichtet.

Die Bereitung von Kiefernöl begann 1902 in Skutskär, und die erste Untersuchung desselben wurde von E. Larsson³⁾ ausgeführt. Dann haben unter andern auch Fahrion⁴⁾ und besonders H. Bergström⁵⁾ mit diesem Produkt gearbeitet.

Die wichtigsten Resultate früherer Forscher können etwa folgendermaßen zusammengefaßt werden.

Das reine (nicht natronhaltige) Kiefernöl hat ein spezifisches Gewicht, das wenig unter 1 liegt, seine Säurezahl ist im allgemeinen etwa 160–165, es enthält 8–14% Unverseifbares, 30–50% Harzsäuren und 40–60% Fettsäuren. Im Unverseifbaren fand Bergström einen phytosterinartigen Stoff, den ich unten etwas näher beschreibe. Er spricht auch ohne nähere Angaben von einer terpenartigen Verbindung. Phenole hat er nicht gefunden. Jedoch dürften wenigstens Spuren davon vorhanden sein. Bergström hat auch wahrscheinlich gemacht, daß sich in der Säuremischung Ölsäure und Linolensäure befinden. Er behauptet, auch etwas Palmitinsäure gefunden zu haben. Weiter befinden sich unter den Säuren Harzsäuren von der Zusammensetzung der Abietinsäure. Unter diesen haben Aschan⁶⁾ und seine Schüler eine neue einheitliche Harzsäure gefunden, die sie Pinabietinsäure nennen, und daneben eine andere von der Zusammensetzung $C_{16}H_{22}O_4$, Hexadkakolophensäure genannt⁷⁾.

Um die sozusagen „natürlichen“ Variationen des Kiefernöls festzustellen, habe ich einige Proben von verschiedenen schwedischen Fabriken untersucht. Die Resultate sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt worden.

Die Durchsichtigkeit ist die Dicke in Millimetern einer Schicht des Kiefernöls, die eben die glühenden Drähte einer Metalldrahtlampe von 25 Kerzen in 80 cm Entfernung abbildet. Die Abbildung geschieht durch die im Kiefernöl aufgeschwemmten festen Körper, und die Durchsichtigkeit ist somit ein Maß für den Gehalt an festen

Körpern. Diese sind meistens Kriställchen, Nadeln und dreieckige Blätter, die gewöhnlich 0,005–0,1 mm groß sind. Daneben kommt auch ein amorpher, wahrscheinlich brauner Stoff vor.

Die Viscosität ist bei 18° gemessen und auf Wasser von 18° als Einheit bezogen worden. Die höheren Werte sind sehr unsicher.

Der Wassergehalt wurde durch Trocknen bei 105–110° bestimmt. Wird für das Verdampfen der Substanz korrigiert, so stimmen die Werte leidlich mit denen, welche man durch Destillation im Vakuum bei 100° erhält, überein.

Die Säurezahl wurde durch Titrieren mit 0,1-n. wässriger Natronlauge in Alkohol-Äther-Wasserlösung festgestellt unter Verwendung von anfangs Phenolphthalein, dann α -Naphtholphthalein, das viel besser ist als Indikator. Eine konstante Verseifungszahl hat das Kiefernöl nicht. Sie ist ziemlich klein und ganz von den Versuchsbedingungen abhängig. Die Jodzahl bestimmen zu wollen, wäre auch verkehrt, da sie weitgehend mit Einwirkungsdauer und Halogenüberschuß schwankt.

Bei der Analyse wurde zuerst das Rohprodukt in Äther gelöst, die Lösung filtriert, mit halbnormaler Salzsäure ausgeschüttelt und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das nach Abdestillieren des Äthers erhaltene Reinöl hielt Äther hartnäckig zurück. Sie wurde analysiert. Die indifferente Substanz wurde durch Ausschütteln mit Äther aus alkalischer Lösung bestimmt, die Fett- und Harzsäuren durch Esterifikation mit Äthylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure etwa nach Wolff und Scholze⁸⁾ getrennt. Die Analysenzahlen werden hier auf 100% umgerechnet und ohne Rücksicht auf etwaige andere Bestandteile angeführt.

Die Durchsichtigkeit der Reinöle wechselt stark in verschiedenen Bereitungen derselben Probe und mit der Zeit. Der Aschengehalt derselben ist praktisch genommen Null.

Die Zahlenwerte für das Rohprodukt sind in den meisten Fällen von seinem Gehalt an eingemengter Seife abhängig. Spezifisches Gewicht, Wasser- und Aschengehalt wie auch Ätherunlösliches verlaufen einander einigermaßen symbath, die Säurezahl ist natürlich um so kleiner, je mehr Asche (hauptsächlich Natriumcarbonat) da ist. Das Wasser scheint größtenteils in der Seife gebunden zu sein.

Reinöl oder, was dasselbe ist, sorgfältig vorbereitetes technisches Produkt enthält somit 12–19% indifferenter Substanz, 34–53% Harzsäuren und 29–51% Fettsäuren, oder im Mittel: 16% indifferente Substanz, 43% Harzsäuren und 41% Fettsäuren. Hoher Fettsäuregehalt bewirkt niedrige Viscosität und spezifisches Gewicht. Eine niedrige Säurezahl deutet hohen Gehalt an indifferenter Substanz an.

Das in Äther Unlösliche enthält mancherlei Verunreinigungen und daneben eine Seife, die eine ziemlich sauerstoffarme, zweibasische Laktosäure(?) mit hohem Molekulargewicht (wahrscheinlich über 800) und dem Schmelzpunkt 72–73°, gibt. Dieselbe Säure ist auch in einem kleinen, in verdünnter Natronlauge nicht löslichen Anteil des Kiefernöls sowie auch unter den Fettsäuren gefunden worden.

Ein brauner oder grauer Niederschlag tritt oft beim Analysieren zwischen Äther- und Wasserschichten auf. Er ist in Wasser und Äther unlöslich, löst sich dagegen leicht in Alkohol mit brauner Farbe. Seine Menge ist etwa 0,5% des Kiefernöls. Er enthält Stickstoff.

Die indifferente Substanz ist nicht ganz neutral (Säurezahl 4–11), sehr zähflüssig und teilweise kristallisiert. Ihr spezifisches Gewicht ist 0,99–1,01. Sie besitzt ein wechselndes, positives Drehungsvermögen (in Benzol) für polarisiertes Licht. Der kristallisierende Anteil beträgt etwa 3% des Kiefernöls. Er ist ein phytosterinartiger Stoff vom Schmelzpunkt 136–137° [α]_D²⁰ = –19° und der Formel $(C_{27}H_{44}O)_2$. Er gibt ein Acetylderivat $C_{46}H_{76}O_3$ vom Schmelzpunkt 122–123° und zeigt viele Ähnlichkeiten mit Liebermanns⁹⁾ Cholesterol (Hesses¹⁰⁾ Cinchol). — Der flüssige Anteil der indifferenter Substanz enthält bedeutend mehr Sauerstoff als die Substanz $(C_{27}H_{44}O)_2$.

Die Harzsäuren haben das spezifische Gewicht 1,104, sie sind ziemlich stark braun gefärbt und zeigen in Benzol positive Drehung, (etwa 9°). In der vorliegenden amorphen Form erweichen sie bei

¹⁾ Svensk kemisk tidskrift 17, 148 [1905].

²⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 22, 582 [1909].

³⁾ Bihang till Jern-Kontorets Annaler 12, 507 [1911] n. a.

⁴⁾ Annalen der Chemie 424, 117 [1921].

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 54, 867 [1921]. Vgl. Fahrion daselbst 1944.

⁶⁾ Chem.-Ztg. 38, 369 [1914].

⁷⁾ Berichte d. deutsch. chem. Ges. 17, 871 [1884], 18, 1803 [1885].

⁸⁾ Annalen der Chemie 228, 294 [1885], 234, 375 [1886].

Bezeichnung der Proben	Rohprodukt							Reinöl							
	Viscosität	Durchsichtigkeit	D ^{15°} ₄₀	Wassergehalt %	Asche %	Säurezahl	In Äther unlöslich %	Viscosität*)	D ^{15°} ₄₀	Säurezahl	Indiff. Subst. %	Harzsäuren		Fettsäuren	
												‰	Säurezahl	‰	Säurezahl
A	8000000	2,4	1,015	2,8	2,53	120	4,2	1700—2800	0,993	150,5	17	42	—	41	—
B	13000	5,4	1,026	7,2	4,62	107	1,2	740—940	0,987	158,5	12	44	173,5	44	193
C	1300000	0,43	1,014	3,5	0,95	141	1,6	3200	0,999	153	14	47	168,5	39	189
D	717	2,75	0,977	1,0	0,06	160	< 0,1	334—435	0,967	161,5	15	34	176	51	194
E	4200000	2,92	1,004	1,3	0,75	135	1,4	1000—2000	0,940	146	18	43	168	39	191,5
F	300000	1,21	1,004	1,4	0,07	156	< 0,1	1540	0,992	156	15	45	—	40	—
G	39100	1,19	1,024	3,0	1,92	111	2,7	3000—4000	1,001	150	18	53	—	29	—
H**	—	6,5	0,989	0,69	0,27	145,5	—	—	(0,989)	(145,5)	19	39	166,5	42	189

^{*)} Verschiedene Bereitungen von Reinöl. — ^{**)} Mit verdünnter Schwefelsäure technisch gereinigtes Produkt.

80–90° und werden bei etwa 130° flüssig. Einigermassen gereinigt kristallisieren sie gut und schmelzen nach vorhergehendem Sintern bei 158–165°.

Die Fettsäuren erhält man in einer Ausbeute von etwa 91%, aus den dünnflüssigen Äthylestern. Sie bilden eine etwas zähe, gelbe oder braune Flüssigkeit vom spez. Gew. (Durchschnittprobe) 0,968 und zeigen keine optische Aktivität. Nach einiger Zeit scheiden sich zahlreiche Kriställchen aus, die wenigstens teilweise aus der früher erwähnten Säure vom Schmelzpunkt 72–73° bestehen. Der flüssige Anteil der Fettsäuren gab beim Hydrieren etwas Stearinsäure und kann somit Ölsäure und Linolensäure enthalten. Palmitinsäure habe ich nicht gefunden. Es mag hier hervorgehoben werden, daß die Bezeichnung „Fettsäuren“ hier nur die herkömmliche analytische Bedeutung hat. Daß die in der Mischung eingehenden Säuren alle der aliphatischen Reihe angehören, ist aus mehreren Gründen nicht einmal wahrscheinlich. So ist das spezifische Gewicht des flüssigen Anteils (0,964) höher, als mit der Annahme eines größeren Gehalts an Fettsäuren verträglich ist.

Da die technische Anwendbarkeit des Kiefernöls zurzeit sehr davon abhängt, ob man die Harz- und Fettsäuren trennen kann, habe ich einige Trennungverfahren analytisch nachgeprüft. Das einzige technische Verfahren dürfte die Destillation sein, jeweilig mit Abzentrifugieren des kristallisierenden Anteils des Destillats vereinigt. Von der Probe H liegen auch die Produkte der technischen Destillation mit überhitztem Dampf vor: das Destillat H II 78,5% und der Rückstand H III 18% von H, 3,5% waren Verlust in Gasform. Das Destillat enthielt kristallisierte Substanz, die abfiltriert wurde. Sie betrug 15,6% des Destillats. Sowohl das Destillat als Ganzes wie auch seine beiden Anteile sind analysiert worden:

H II, davon 15,6% fest u. 84,4% flüssig.

Spezifisches Gewicht . . .	0,971		0,959
Säurezahl	163,5	177,5	161,3
Indiff. Substanz-Prozente . . .	14,8	4,7	16,8
Harzsäuren-Prozente	35,0 (178)	78,0 (183)	27,1 (175)
Fettsäuren-Prozente	50,2 (195,8)	17,3 (177,5)	56,1 (196,5)

Die Zahlen in Klammern sind die Säurezahlen.

Der Destillationsrückstand, das Pech, hatte das spez. Gew. 1,04. Die alkalische Lösung des Pechs enthielt einen Niederschlag, der etwa 10% Asche enthielt.

H III Analyse: Asche	2,4%
Der Niederschlag	1,2%
Indifferente Substanz	34,8%
Harzsäuren	24,0%
Fettsäuren	37,6%

Die Bestandteile haben hier beträchtlich andere Eigenschaften als in den anderen Fällen.

Aus den Analysen von H, H II und H III bekommt man folgende Übersicht:

	Asche	Wasser (II) Nieder- schlag (III)	Indiff.	Harz- säuren	Fettsäuren	Summe
H II	—	0,2	11,6	27,4	39,3	78,5
H III	0,4	0,2	6,3	4,3	6,8	18,0
Summe . . .	0,4	0,4	17,9	31,7	46,1	96,5
Gef. für H .	0,3	0,7	18,5	38,7	41,6	99,8
Differenz .	0,1	— 0,3	— 0,6	— 7,0	4,5	

Wie man sieht, vermindert sich die Menge der Harzsäuren durch die Destillation, während die fettsäureartigen Stoffe an Menge zuzunehmen scheinen. — Eine einigermaßen vollständige Trennung der Harz- und Fettsäuren bewirkt weder die Destillation, noch ein darauf folgendes Abtrennen des kristallisierten Teiles des Destillats.

Ein Versuch wurde gemacht, die alkalische Lösung des Kiefernöls teilweise durch Kalkwasser zu fällen. Die Probe E (Reinöl) wurde dazu benutzt. Der nicht gefällte Anteil, 47% des Ausgangsmaterials, wurde analysiert. Er bestand zu etwa der Hälfte aus indifferenter Substanz, seine Säuren bestanden aus etwa 60% Harzsäuren und 40% Fettsäuren. Eine kleine Anreicherung von Harzsäuren im nicht gefällten Anteil ist somit eingetreten.

Bei einem anderen Versuch wurde die alkalische Lösung desselben Öles mit verdünnter Salzsäure teilweise gefällt. Das gefällte = A, das in Lösung gebliebene = B:

E = 59,7% A + 40,3% B

Indiff. Substanz-Prozente	18,3	30,5	0,8
Harzsäuren-Prozente	43,1 (168)	44,8 (171)	38,4
Fettsäuren-Prozente	38,6 (191,5)	24,7 (182)	60,8 (190)

Man bekommt somit hier eine ziemlich beträchtliche Anhäufung von Fettsäuren.

Bei einem anderen Versuch wurde aus einer gleichen Lösung etwa die Hälfte der darin erhaltenen Seife durch Chloratrium ausgefälscht. Dieser Anteil enthielt 0,8 der indifferenter Substanz, die Trennung von Harz- und Fettsäuren war unbedeutend. [A. 166.]

Über das Krauseverfahren.

Von Dr. SIEGENS.

Vorgetragen auf der Hamburger Hauptversammlung am 9. Juni 1922 in der Fachgruppe für chem. Apparatewesen.

(Eingeg. 28./6. 1922.)

Ein wichtiges Hilfsmittel der chemischen Industrie und der Technik überhaupt ist die Trocknung von Flüssigkeiten, d. h. die Überführung der flüssigen Lösungen in die feste Trockensubstanz durch Entziehung des Lösungsmittels mit Hilfe von Wärme. Sie wird oft, und zwar meistens bei Nahrungsmitteln zum Zwecke der Konservierung angewandt. Ein zweiter, wichtiger Grund für ihre Anwendung ist die Verringerung des Raums und des Gewichts, wodurch Transport- und Verpackungsspesen gespart werden können.

Als Beispiel hierfür und zugleich für die Bedeutung des hier zu schildernden Verfahrens sei folgendes gesagt:

Die Stadt Frankfurt a. M. liegt in einer sehr milchreichen Gegend. Sie muß dieses ideale Nahrungsmittel von sehr weither beziehen. Der längere Transport von flüssiger Milch ist, wenn überhaupt möglich, mit sehr großen Unkosten und vor allen Dingen mit der großen Gefahr des Verderbens verbunden. Der deutschen Technik und kaufmännischem Unternehmungsgeist ist es gelungen, die Stadt Frankfurt a. M. mit ausgezeichnete Milch des 700 km entfernten milchreichen Schleswig zu versehen. In Kappeln, knapp südlich der neuen deutsch-dänischen Grenze, werden täglich mehrere tausend Liter Milch getrocknet und in Form von einigen hundert Kilo Milchpulver nach Frankfurt a. M. geschickt. Dort wird dieses Pulver spielend leicht unter städtischer Kontrolle aufgelöst und an die Bevölkerung verkauft. Die so hergestellte Lösung ist von der Frischmilch selbst durch den geübten Fachmann nur schwer zu unterscheiden.

Bevor über das Verfahren, nach welchem dieses herrliche Produkt hergestellt wird, berichtet wird, soll einiges über Trocknungsapparate im allgemeinen gesagt werden.

Nach der Art der Wärmeübertragung auf die Lösung unterscheidet sich zwei Trocknungsarten:

1. Das Trocknen mit erwärmten Gasen. Die Apparate, welche nach diesem Prinzip arbeiten, sollen einstweilen, wenn auch nicht ganz richtig, kurz Lufttrockner genannt werden.
2. Das Trocknen mit festen Kontaktflächen. Diese Trockner nenne ich heute kurz Kontakttrockner.

Das Charakteristische der Lufttrockner ist die direkte Übertragung der Wärme auf die Lösung von heißen Gasen. Diese dient dabei nicht nur als Heizmittel, sondern gleichzeitig zur Abführung der entstehenden Wrasen.

Bei den Kontakttrocknern wird die Wärme auf die Lösung von metallischer, gewöhnlich mit Dampf beheizter Oberfläche übertragen. Die Luft dient bei ihnen nur zur Abführung der Wrasen. Sie kann und wird sehr oft durch eine Vakuumpumpe und einen Kondensator ersetzt.

Zu den Lufttrocknern gehören die Kammerntrockner, die Trommel-trockner, die Tunnel-trockner, die Zonentrockner und die Zerstäubungstrockner, in welcher letztere Gruppe auch das Krauseverfahren gehört.

Die gebräuchlichsten Kontakttrockner sind: der Muldentrockner, der Walzentrockner und der Vakuumtrockner.

Die Vor- und Nachteile dieser beiden Trocknungsarten sind allgemein folgende:

Im allgemeinen sind die Kontakttrockner im Wärmeverbrauch wirtschaftlicher. Man kann bei ihnen pro Kilo Wasserverdampfung mit einem Wärmebedarf von 750–1200, also durchschnittlich 900 WE. oder 1,7 kg Abdampf rechnen. Bei Verbundwirkung sind sogar Zahlen von 350 WE. oder 0,7 kg Abdampf möglich.

Die Lufttrockner sind wärmewirtschaftlich ungünstiger. Bei ihnen ist die zuletzt genannte Zahl vollständig unmöglich. Nach Marr beträgt der Wärmebedarf pro Kilo Wasserverdampfung bei Lufttrocknern, die mit niedriger Eintrittstemperatur und 75%iger Sättigung der Abluft arbeiten, in Abhängigkeit von der Sättigung und Temperatur der Frischluft 1060–1645 WE. oder 2–3 kg Abdampf. Bei besonders wirtschaftlichen Apparaten fällt dieser Wärmebedarf auf 650–1160 WE. oder 1,3–2,2 kg Abdampf.

Groß ist auch der Kraftbedarf bei den Lufttrocknern für die Bewegung der großen Mengen Luft.

Der geringen Wärmewirtschaftlichkeit der Lufttrockner steht oft der große Vorteil besserer Qualität des Trockengutes entgegen. Die Trocknung in ihnen erfolgt bedeutend schonender als die Trocknung mit Kontaktflächen. Viele Substanzen nehmen an den metallischen Heizflächen einen eigenartigen Geschmack, den sogenannten Metallgeschmack, an. Bei Lufttrocknern ist dies vollständig ausgeschlossen. Auch tritt an heißen Kontaktflächen leicht Überhitzung des Trockengutes ein. Es ist nämlich hier nicht wie bei den Lufttrocknern die Heizfläche gleichzeitig Verdunstungsfläche. Wo dies der Fall ist, reguliert sich die Temperatur des Trockengutes sicher durch die Verdunstungswärme von selbst. Das Gut kann im Lufttrockner, solange es feucht ist, nie höhere Temperaturen annehmen, als bei voller Sättigung dem Wärmewert der es umspülenden Luft entspricht. Der Wärmewert absolut trockener Luft von z. B. 150° C, mit welcher Temperatur die Luft ungefähr in den Krauseapparat eintritt, beträgt pro Kilo in ihr enthaltener trockener Luft 35,62 WE. Dem entspricht bei 100%iger