

Tabelle 3.

Viscosität der ohne Unterbrechung bei 270° polymerisierten Sonnenblumenöle.

Konzentration des Katalysators	0%	1%	2%
Erhitzungsdauer in Stunden	30	20	25
Temperatur der Viscositätsbestimmung			
30°	89,1	111,1	—
40°	51,2	60,2	119,8
55°	26,1	28,5	53,5
70°	14,8	16,7	29,4
85°	9,5	10,5	18,1
95°	7,3	7,9	13,2
110°	5,1	5,4	9,1

Es ist interessant zu bemerken, daß die Herabsetzung der Ungesättigkeit des Öls bei der Oxydation mit Luft langsamer vor sich geht als bei der Polymerisation.

Die polymerisierten Sonnenblumenöle sind nicht nur zähflüssig; sie besitzen eine gute Adhäsionsfähigkeit, sind ölig anzufühlen und haben überhaupt die Eigenschaften guter Schmieröle.

Was aber von besonderer Wichtigkeit ist — sie besitzen einen kleinen Koeffizient der Viscositätsveränderung mit der Temperatur.

Während die Viscosität der Mineralöle schnell bei Erhöhung der Temperatur sinkt, ist dieses bei den polymerisierten Ölen viel weniger der Fall, und in dieser Hinsicht übertreffen sie sogar das klassische Rizinusöl.

Dieses ist deutlich aus der Tabelle 4 zu sehen, in welcher die Viscosität verschiedener Öle bei verschiedenen Temperaturen angeführt ist.

Tabelle 4.

Temperatur der Viscositätsbestimmung	Zylinderöl	Polymerisiert bei 270° mit Al-Salz	„Vapor“	Polymerisiertes Sonnenblumenöl	Rizinusöl
30°	—	—	86	37	53
40°	64,0	60	37	22	31
55°	25,0	28	15	12	14
70°	14,0	17	8	7,5	7
85°	8,0	11	4,2	4,9	4,2
95°	5,5	8	3,1	3,9	3,2
110°	—	5,4	2,2	3,3	2,2

Somit haben die in Anwesenheit von Aluminiumnaphthenaten polymerisierten Sonnenblumenöle, indem sie zugleich alle Forderungen, welche an Schmieröle gestellt werden, befriedigen, einen kleinen Temperaturkoeffizienten der Viscositätsveränderung. [A. 186.]

Prüfungsverfahren für mit Salzlösung imprägnierte Hölzer.

Von Dr. Dr.-Ing. F. MOLL, Berlin.

(Eingeg. 2./10. 1924.)

In der Praxis macht sich häufig der Wunsch geltend, die Imprägnierung von gegen Fäulnis geschützten Hölzern, wie Telegraphenstangen, Leitungsmasten und Eisenbahnschwellen feststellen zu können. Da mit Ausnahme des Kupfervitriols und der Dinitrophenole alle Imprägniersalze farblos sind, die beiden vorgenannten aber auch vielfach nur sehr undeutlich zu erkennen sind, so ist es notwendig, Reaktionen anzuwenden, welche die Salze in einer jeden Zweifel ausschließenden Weise kenntlich machen.

Die Salze, welche wir vor allem zu prüfen haben, sind Mercurichlorid, Kupfervitriol, Chlorzink und Fluornatrium. Bei der Prüfung ist zu berücksichtigen, daß manche Reagenzien auch mit Bestandteilen des Holzes gefärbte Produkte ergeben, welche unter Umständen die gewünschte Reaktion stören können.

Nachstehend sollen die bis jetzt am besten bewährten Reaktionen kurz zusammengestellt werden:

1. Mercurichlorid, benutzt im Verfahren der Kyanisierung. Das Salz wird auch im Gemisch mit Fluornatrium im Verfahren der verbesserten Kyanisierung angewandt. Die chemische Untersuchung auf Reinheit des Sublimates erfolgt am besten durch Bestimmung als Quecksilbersulfid mit Hilfe von Schwefelwasserstoff. Die Eindringungstiefe in Holz wird mit Schwefelammonium festgestellt. Dieses gibt mit Sublimat eine sehr deutlich erkennbare Schwarzfärbung. Das Schwefelammonium darf nicht zu alt sein. Die Farbe ist haltbar. Bei altimprägnierten Hölzern ist die Reaktion nicht immer deutlich zu erkennen. Quecksilberchlorid wird zum Teil unter Einfluß des Lichtes und hydrolytischer Vorgänge in Quecksilberoxyd und Oxychloride umgewandelt. In solchem Falle ist zweckmäßig, das Holz vorher mit verdünnter Salzsäure anzufeuchten.

2. Chlorzink. Ist in Deutschland gegenwärtig etwas in den Hintergrund getreten. Trotzdem wird eine Prüfungsmethode, da die Aufgabe doch gelegentlich auch an den Sachverständigen herantritt, nicht unwillkommen sein. Die beste Prüfung beruht darauf, daß Ferricyanzink Jod frei setzt, und daß Jod seinerseits wieder mit Stärkelösung eine tiefblaue Farbe gibt. Wird also mit Chlorzink imprägniertes Holz mit Ferricyankalium behandelt, so wird daraus Ferricyanzink entstehen, und die vorgeschriebene Reaktion eintreten. Die Reaktion von Jod auf Stärke ist ja allgemein bekannt. Zum Gebrauch setzt man sich 100—200 ccm von folgenden drei Lösungen an: 1%ige Ferricyankaliumlösung, 1%ige Jodkaliumlösung und 5%ige Stärkelösung. Bei der Stärkelösung muß man nur darauf achten, daß solange gekocht wird, bis auch tatsächlich alles gelöst ist, und daß diese Lösung nicht haltbar ist. Man muß sie also immer verhältnismäßig frisch ansetzen. Zur Prüfung nimmt man eine Holzscheibe, welche verhältnismäßig trocken ist. Es werden je 10 ccm der drei Stammlösungen gemischt und mit einem Zerstäuber auf das Holz gespritzt. In sehr kurzer Zeit färbt sich die imprägnierte Schicht tiefblau.

3. Kupfervitriol. Auch die Imprägnierung mit Kupfervitriol ist im allgemeinen in Deutschland aufgegeben, kommt aber doch hin und wieder noch mal vor, und vor allem stehen noch eine größere Anzahl Masten, welche derartig imprägniert sind. Vielfach ist das Kupfervitriol schon durch die Bildung von grasgrün gefärbten harzsauren Kupferverbindungen zu erkennen. Eine gute Farbreaktion wird durch Aufstreichen einer 1%igen Lösung von Ferrocyankalium bewirkt. Es bildet sich Ferrocyan kupfer, welches durch ziegelrote bis braunrote Färbung zu erkennen ist. Wenn die Färbung nach und nach schmutzig-grünblau wird, so deutet das auf Verwendung eines Kupfervitriols, welches Eisensulfat enthalten hat.

4. Fluornatrium (auch Salzgemische, wie Basilit und Triolit). Die Prüfungen auf Fluornatrium beruhen darauf, daß Fluornatrium mit Eisensalzen sich zu Eisenfluorid umsetzt. Der Überschuß der Eisensalze kann sehr leicht durch die außerordentlich deutliche Farbreaktion dieser Verbindungen kenntlich gemacht werden. Bei stärkeren Fluornatriumlösungen, etwa von 2 % aufwärts, läßt sich ein sehr deutliches Bild durch Bespritzen der Holzscheibe mit Eisenrhodanat gewinnen. Da diese Lösung möglichst

frisch sein soll, so wird sie zweckmäßig kurz vor Gebrauch durch Mischen von Kaliumrhodanat und einem geeigneten Eisensalz hergestellt. In einem vorliegenden Falle wurden 0,6 g Kaliumrhodanat und 0,7 g Eisensulfat, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, auf 200 ccm Wasser verwandt. Diese Lösung, welche blutrot gefärbt ist, wird auf das zu prüfende Holz aufgespritzt. Soweit Fluornatrium eingedrungen ist, entfärbt sie sich. Schärfer und zugleich dauerhafter ist folgende Reaktion, welche auf der Bildung von Preußischblau beruht: Holz wird zuerst mit einer 5%igen Lösung von Ferricyankalium bespritzt, getrocknet und dann mit einer 5%igen Lösung von Eisenammonchlorid bespritzt. Sobald die Linie, welche das unimprägnierte und das imprägnierte Holz trennt, klar erscheint, wird die Oberfläche des Holzes gründlich mit Wasser gewaschen. Der unimprägnierte Teil des Holzes wird tiefblau gefärbt. Die Reaktion kann allerdings durch Gerbsäure gestört werden, welche mit den Ferrisalzen eine schmutzige Schwarzfärbung gibt. Bei Hölzern, welche Gerbsäure enthalten, ist es daher zweckmäßig, Eisenammonsulfat zu verwenden.

Wenn es sich darum handelt, Telegraphenstangen, Leitungsmasten u. dgl. auf der Strecke zu untersuchen, so muß man sich natürlich mit den einfachsten Methoden begnügen. Man wird meistens nur Bohrkerne mit dem Preßlerschen Zuwachsbohrer aus dem Holze entnehmen können, welche man in ein Fläschchen der Kontrollösung hineintaucht. Bei dieser Prüfungsmethode ist man jedoch allen möglichen Zufälligkeiten ausgesetzt; denn auch bei sorgfältiger Imprägnierung sind stets Stellen im Holze enthalten, welche die Imprägnierflüssigkeit schlecht oder gar nicht angenommen haben, z. B. Harzgallen, Äste u. dgl. Auch gibt eine solche Probe nie ein Bild über die Verteilung der Imprägnierung; denn diese ist auf dem Umfange, wie bemerkt werden muß, nicht ganz gleichmäßig. Sie hängt von den Wachstumsverhältnissen des Holzes sehr stark ab. Wo irgend möglich sollten daher, wenn es sich um wichtige Streitfragen handelt, nur volle Querschnittscheiben von Holz zur Prüfung verwandt werden. Diese sollen mindestens 25 cm vom Ende geschnitten sein. Kurz vor Aufbringung der Reagenzien müssen die Scheiben durch feuchte Tücher oder in ähnlicher Weise angefeuchtet werden. Ein Begießen mit Wasser ist nicht zweckmäßig, da hierdurch die Imprägniersalze über den Querschnitt herübergeführt werden können. Dann sollen die Scheiben kurze Zeit getrocknet und im halbfeuchten Zustande der Prüfung unterworfen werden. [A. 221.]

Zur quantitativen Trennung der in Fetten vorkommenden festen gesättigten von den flüssigen Fettsäuren.

Von D. HOLDE.

(Eingeg. 3./12. 1924.)

A. Grün¹⁾ bemängelt, daß das von ihm und Janko ausgearbeitete Verfahren zur Trennung gesättigter von ungesättigten Fettsäuren in der von mir in Gemeinschaft mit M. Selim und W. Bleyberg ausgeführten Untersuchung über obiges Thema hinsichtlich seiner chemischen, bzw. analytischen Leistungsfähigkeit unrichtig eingeschätzt worden sei, weil wir versucht hätten, nach diesem Verfahren „feste und flüssige Säuren“ voneinander zu trennen, während das Grünsche Verfahren aus-

schließlich die Trennung „gesättigter von ungesättigten Säuren“ bezwecke.

Dieser Einwand erscheint deshalb nicht zutreffend, weil wir uns, wie ja obiges Thema und der Inhalt unserer Arbeit zeigten, auch nur mit der Trennung gesättigter (fester) von ungesättigten (flüssigen) Fettsäuren befaßten. Wir arbeiteten also durchaus im chemischen Bereich des Grün-Jankoschen Verfahrens, das wir wegen seines interessanten Prinzips zu unseren Versuchen heranziehen und kennenlernen wollten. In dem von uns nach Grün-Janko geprüften Falle des Erdnußöls sind die „festen“ Säuren mit den „gesättigten“ und die „flüssigen“ mit den „ungesättigten“ identisch. Daß wir in diesem Falle bei Anwendung der Grün-Jankoschen Bromestermethode trotzdem nicht ans Ziel gelangten, liegt also nicht daran, daß wir versucht hätten, das Verfahren zu einem anderen als dem von seinen Autoren vorgesehenen Zweck zu verwenden, sondern hat andere Ursachen.

Die Anwendbarkeit der Bromestermethode im Einzelfall ist nämlich, wie Grün und Janko selbst zeigten, davon abhängig, ob es möglich ist, die Äthyl- oder Methylester der gesättigten Säuren aus dem Gemisch abzudestillieren, ohne daß sich die Bromierungsprodukte der ungesättigten Ester dabei zersetzen. Dies gelang tatsächlich den genannten Autoren bei einem Gemisch von Stearin- und Ölsäureäthylester, d. h. bei einem Fall der Trennung „fester gesättigter von flüssigen (ungesättigten) Fettsäuren“. Da man es nun beim Erdnußöl zum Teil mit sehr hochmolekularen gesättigten Säuren (Arachinsäure, Lignocerinsäure) zu tun hat, deren Äthylester bei 2 mm Druck jedenfalls erst oberhalb der Zersetzungstemperatur des Dibromstearinsäureesters [nach Grün²⁾ 190° in der Flüssigkeit] siedend, so war die Trennung durch fraktionierte Destillation bei 2–4 mm nach Grün und Janko nicht glatt durchführbar. Vielleicht störte auch etwas der Linolsäuregehalt (7–8%) des Erdnußöls, da nach den Versuchen der genannten Autoren der Äthylester der Tetrabromstearinsäure schon bei wesentlich niedrigeren Temperaturen zersetzlich ist. Die Möglichkeit einer Fraktionierung bei wesentlich geringerem Druck soll damit natürlich nicht bestritten werden. Unsere Erfahrungen bei den Säuren des Erdnußöls brauchen nicht im Gegensatz zu besseren, in anders liegenden Fällen von Grün u. a. erhaltenen Ergebnissen zu stehen.

Auf die von Grün betonten chemischen Vorzüge seines Verfahrens für die Fälle der Abtrennung gesättigter Säuren von festen ungesättigten Säuren (Erucasäure, Isoölsäure) sowie auf das völlige Versagen aller übrigen Trennungsmethoden in diesen Fällen ist von uns selbst bereits so unzweideutig hingewiesen worden, daß auch hier die von Grün angedeutete Unterschätzung des Leistungsbereichs seines Verfahrens durch uns nicht aus unserer Arbeit hervorgeht. [A. 265.]

Nachtrag.

Zu „Bahr und v. d. Heide, Schnellbestimmung von Schwefel, besonders in Kohlen“. Auf Wunsch der Autoren wird nachgetragen, daß die in Nr. 43, Jahrgang 37, vom 23. 10. 1924, in der Z. ang. Ch. erschienene Abhandlung einen Auszug aus der von Dipl.-Ing. v. d. Heide der Bergakademie Clausthal vorgelegten Doktordissertation darstellt.

¹⁾ Z. ang. Ch. 37, 939 [1924].

²⁾ Z. d. Dtsch. Öl- u. Fettind. 41, 573 [1921].