

Bakterien Vorschub leisten würde. Die besseren Trockenmilchpulver dürften 4—5 Monate haltbar sein, soweit sie aus Vollmilch hergestellt sind, Magermilchpulver doppelt so lange. Die geschilderten Verhältnisse und der Umstand, daß Trockenmilch außerordentlich hygroskopisch ist, bedingen eine sofortige und gute Verpackung der frisch hergestellten Milchpulver. Die mittlere Zusammensetzung von Magermilch- und Vollmilchpulver ist nach Grimmer etwa folgende:

	Wasser	Fett	N-Substanz	Milchzucker	Asche
Vollmilch . . .	5 %	27 %	24 %	38 %	6 %
Magermilch . . .	9 %	1 %	38 %	45 %	7 %

Sollen die bei der Käsefabrikation abfallenden Molken zur Milchzuckerfabrikation verwandt werden, so geschieht dies in der Weise, daß man sie zunächst einem Erhitzungsprozeß, zur Ausscheidung der in ihnen noch vorhandenen Eiweißstoffe (Molkeneiweiß und Albumin) unterzieht. Der nun folgende Fabrikationsprozeß beruht darauf, daß die filtrierten Molken in einem Vakuumkessel bis zu einem gewissen Grade eingedampft werden, die eingedickte Lösung bringt man in Kristallisierungsschalen zur Kristallisation, wobei ein bräunlich gefärbtes Kristallgemisch entsteht. Durch Schleudern wird dieses von der Mutterlauge getrennt. Da die Ansprüche der Arzneibücher an Aussehen und Reinheitsgrad des Milchzuckers sehr hoch sind, so muß dieser Prozeß wiederholt werden, bis ein vollkommen rein weißer Zucker erhalten wird. Die Mutterlaugen werden in der üblichen Weise aufgearbeitet. Die Gesamtausbeute an gereinigtem Milchzucker beträgt 2,5—3 % der angewandten Molkenmenge.

[A. 57.]

## Über Umwandlung von Mineralöl in kolloiden Systemen.

Von Dr. F. EVERs.

Forschungslaboratorium der Siemens & Halske A.-G.  
und der Siemens-Schuckertwerke G. m. b. H., Siemensstadt.  
(Eingeg. 29. 5. 1925.)

Man hat bisher die Mineralöle, im besonderen die Transformatoren- und Schalteröle, nur vom chemischen und physikalischen Standpunkt aus betrachtet und beurteilt, indem man sich damit begnügte, die Verteerungszahl, das spezifische Gewicht, die Durchschlagsfestigkeit und ähnliche Zahlen zu bestimmen. Versucht man einmal unsere Kenntnisse auf dem Gebiete der Kolloidchemie auf die Veränderungen, die Mineralöl beim Gebrauch erleidet, anzuwenden, so ergeben sich bald eine Reihe neuer Ausblicke, auf Grund deren die Beurteilung eines Mineralöls ganz anders ausfällt. Vielfach herrscht noch die Ansicht, daß ein Mineralöl, wenn es den geforderten Werten entspricht, als unveränderlich anzusehen ist. Man hält es meist für überflüssig, dem Öl noch eine besondere Pflege zu widmen und wechselt die Ölfüllungen von Transformatoren und Schaltern erst dann, wenn es unbedingt sein muß.

Die folgenden Ausführungen mögen dazu beitragen, die Erkenntnis zu verbreiten, daß Mineralöl ebenso einer Wartung bedarf wie irgendeine Maschine. Denn die Mineralöle sind nicht solche widerstandsfähigen Körper, als daß sie jahrelang ohne Schädigung ihren Dienst versiehen können.

Ein Mineralöl ist niemals ein einheitliches System wie z. B. Benzol, sondern ein disperses System mit mindestens zwei Phasen. Die eine Phase ist das Gemisch niedrigmolekularer Kohlenwasserstoffe und die zweite das ähn-

liche der hochmolekularen Bestandteile, also im Prinzip vergleichbar einer kolloiden Lösung von Gelatine im Wasser. Untersuchungen über die Solvatation von Ionen und Molekülen (Fricke, Fajans, Born, Lenard u. a.) haben ergeben, daß diese molekular-dispersen Körper eine Wasserhülle besitzen, sobald sie mit Wasser in Berührung kommen. Ganz ebenso umgeben sich die meisten Kolloide mit einer Wasserhülle. Ich erwähne nur eins von den vielen untersuchten Systemen, die Untersuchung der Seifenquellungen von M. H. Fischer. Wir begehen sicher keinen Fehler, wenn wir annehmen, daß eine derartige Solvatation auch bei den hochmolekularen Bestandteilen des Mineralöls vorhanden ist. Nur daß in diesem Fall nicht Wasser, sondern das Öl selbst das Medium zur Solvation in den niedrigmolekularen Kohlenwasserstoffen liefert. Man muß sich diese Solvatation wohl analog der Solvatation der Gelatine durch Wasser vorstellen. Die niedrigmolekularen Bestandteile bilden eine ähnliche Flüssigkeitshülle um die hochmolekularen Ölteilchen wie das Wasser um die Gelatine-mizellen. Unterstützt wird diese Ansicht durch folgende Erscheinung. Bringt man Stücke von Kautschuk in Öl, so beobachtet man dieselben Quellungserscheinungen, wie man sie bei der Quellung von Gelatine in Wasser sieht. Man ersieht daraus, daß auch andere hochmolekulare Körper durch Öl eine Solvatation erfahren. Ferner hat Rabe<sup>1)</sup> nachgewiesen, daß selbst Kohlenwasserstoffe wie Methan und Äthan mit Wasser Aggregate bilden, die sogar eine bestimmte stöchiometrische Zusammensetzung besitzen. Es ist also ohne Zweifel im Öl-molekül noch ein Restbestandteil von Kräften vorhanden, der unter bestimmten Bedingungen in Erscheinung treten kann.

Erinnern wir uns, wie fest das Wasser oft in Kolloiden gebunden ist! Es gelingt schwer, Solvate wie z. B. gequollene Gelatine, Kieselsäurehydrate u. a. vollkommen zu entwässern. Man erkennt daraus, daß die Oberflächenkräfte in Gelen groß sein müssen, ja oft sogar ganz beträchtliche Dimensionen annehmen können. Die Erscheinung, daß Petroleum auf rauen Metallocberflächen viel schwieriger verdunstet als auf glatten Flächen, ferner die oft beobachtete Tatsache, daß metallene Gefäße, die für Wasser vollkommen dicht sind, dies für Öl noch lange nicht zu sein brauchen (Flansche und Schweißnähte), weiter die feste Bindung von Öl in Reinigungsgeräten wie Fullererde und Kieselerde, aus denen sich selbst durch kräftiges Pressen nicht alles Öl entfernen läßt; alle diese Erscheinungen zeigen, daß Öl in die feinsten capillaren Hohlräume einzudringen vermag und dort in ähnlicher Weise festgehalten wird wie Wasser.

Ein gebrauchsfertiger Transformatoren oder Schalter enthält neben dem Öl eine Reihe von Baustoffen mit vielen capillaren Hohlräumen und von großer Oberfläche, z. B. Baumwollbänder, Holz, Preßspan u. dgl. Es ist sehr erwünscht, daß das Öl die feinen Capillaren dieser Stoffe alle möglichst restlos erfüllt und das Wasser daraus verdrängt. Zu diesem Zwecke kocht man ja den fertigen Transformatoren mit seiner Ölfüllung aus, um sicher zu sein, daß das Wasser völlig entfernt wird. Während der Lebensdauer der Transformatoren, die wegen des hohen Anschaffungspreises möglichst hoch sein muß, wird es sich nicht vermeiden lassen, daß Wasser und Luft wieder in das Öl gelangen. Und nun setzt gewissermaßen ein „Konkurrenzkampf“ um die Capillaren zwischen dem Öl und dem eingedrungenen Wasser ein. Man kann sich leicht von dieser Tatsache überzeugen, wenn man einen mit Öl getränkten

<sup>1)</sup> P. Rabe, Z. ang. Ch. 37, 797 [1924].

Leinwandlappen, der beim Auswringen kein Öl mehr abgibt, in Wasser legt. Binnen kurzer Zeit bedeckt sich die Oberfläche des Wassers mit einer Ölschicht. Flüssigkeiten stehen in den Capillaren unter hohem Druck, der von der Oberflächenspannung der Flüssigkeiten abhängig ist. Wir sehen also, daß in Apparaten, wie Transformatoren oder Schaltern, kolloide Systeme vorhanden sind, in denen Kräfte wirken, die im allgemeinen bei chemischen Reaktionen verhältnismäßig selten vorkommen. Derartige Systeme kennt man aber schon länger und man weiß auch, daß, wenn in ihnen chemische Reaktionen vor sich gehen, deren Geschwindigkeit von der Größe der Oberfläche abhängig ist. So haben z. B. E. Armstrong und F. P. Hilditch<sup>2)</sup> gefunden, daß die Reduktionskatalyse von Aldehyden mit Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel der Oberflächengröße des Nickels proportional ist.

O. Warburg<sup>3)</sup> hat beobachtet, daß Oxydationsreaktionen auf der Oberfläche von Kohle dann besonders begünstigt werden, wenn der Kohle Eisenoxyd beigemengt ist. Nach Untersuchungen von Paneth<sup>4)</sup> werden Farbstoffe oder radioaktive Substanzen auf großoberflächigen Stoffen in der Art adsorbiert, daß die gebildete Adsorptionsschicht von molekularer Dimension ist. Mit guten Gründen können wir daher auf der großen Oberfläche der Baustoffe von Transformatoren und Schaltern derartige Schichten von molekularer Ausdehnung voraussetzen. Bei dem selektiven Adsorptionsvermögen, das die meisten oberflächenreichen Substanzen auszeichnet, wird sich zuerst aus dem Öl der hochmolekulare Anteil in gequollener, solvatisierter Form in den Capillaren niederschlagen. Berüci sichtigt man dann noch den großen Flüssigkeitsdruck in den Capillaren, so ist es nicht unwahrscheinlich, daß das Öl in den Capillaren eine gesättigte Lösung von Sauerstoff in Öl darstellt, sobald genügend Zeit verstrichen ist, daß der Sauerstoff durch das Öl in die Capillaren hineindiffundieren kann. Theoretisch kann man das Eindringen des Öls in die Baustoffe auch als Solvatation auffassen. In der Hauptsache wird man aber wohl von einer Capillaritätswirkung sprechen. Als weitere Komponente haben wir dann noch das Wasser in diesem komplexen System anzunehmen. In diesem mehrfachen System — Öl-Wasser-Sauerstoff-Gelbestandteile des Öls — können chemische Reaktionen anders und schneller verlaufen, als wir es sonst gewöhnt sind.

Läßt man z. B. ein gutes gewöhnliches Mineralöl an der Luft stehen, so wird es Wasser aufnehmen, Säuren bilden, auch wohl nachdunkeln; aber die Reaktionen verlaufen in diesem Falle sehr langsam und sind nicht sehr tiefgreifend. Füllt man aber einen Schalter oder Transformator mit Öl und läßt ihn stehen, ohne ihn unter Spannung zu setzen, so scheidet sich bald, je nach der Art des Öls, ein brauner Schlammi ab. Man erzielt also eine weitergreifende Veränderung des Öls, wenn man es mit Stoffen von großer Oberfläche und capillaren Hohlräumen zusammenbringt. Es versteht sich von selbst, daß das Öl in einem Schalter oder Transformator, der unter Spannung steht, diesen Veränderungen in noch höherem Maße unterworfen ist. Ganz abgesehen davon, daß die oft beträchtlichen elektrischen Felder verändernd auf das Öl wirken können, ist es nicht zu vermeiden, daß die Apparate sich erhitzen und abkühlen. Damit geht aber eine Abgabe und Aufnahme von Wasser und Sauerstoff Hand in Hand, der Apparat „atmet“.

<sup>2)</sup> E. Armstrong und F. P. Hilditch, Proc. Royal Soc. London, Serie A, 98, 27—40; C. 1921 I, 650. — Dieselben, Proc. Royal Soc. London, Serie A, 99, 490—495; C. 1921 III, 1388.

<sup>3)</sup> O. Warburg, Biochem. Z. 145, 461 [1924].

<sup>4)</sup> F. Paneth und W. Thimann, B. 57, 1215 [1924].

Kreisströme, verursacht durch die erzeugte Wärme, entstehen im Öl und gleichzeitig damit werden Sauerstoff und Wasser hin- und hertransportiert. So sind die Bedingungen für das Einsetzen der Reaktionen, die den Schlammi erzeugen, verhältnismäßig günstig. Untersucht man den Schlammi aus einem Transformator, also aus einem Apparat, dessen spannungsführende Teile durch feste Isolationsstoffe umhüllt sind und in dem normalerweise kein Anlaß zur Bildung einer Funkenstrecke unter Öl vorhanden ist, so findet man, daß dieser Schlammi einige besondere Eigenschaften hat, die ihn gut charakterisieren<sup>5)</sup>. Er ist in Chloroform und Benzol löslich, läßt sich durch Benzin wieder aus diesen Lösungen ausfällen und enthält relativ viel Sauerstoff, oft bis zu 20%. Man muß sich die Entstehung dieses Schlamms wohl so erklären, daß in dem mehrphasigen System — Öl-Wasser-Sauerstoff-adsorbierte Ölbestandteile des Öls — die Oxydation des Öls einsetzt, hervorgerufen durch den hohen Flüssigkeitsdruck und durch die hohen Konzentrationen der reagierenden Substanzen. Durch Diffusion tritt ein Teil der gebildeten Säuren ins Öl, ein anderer Teil bleibt in den capillaren Hohlräumen adsorbiert. Die ins Öl gelangten Säuren anhydrieren sich unter Vergrößerung ihres Moleküls. Es bilden sich verhältnismäßig schnell höher molekulare Komplexe, die zum Teil an den äußeren Oberflächen der Baustoffe des Transformators adsorbiert werden, zum Teil auch noch eine Zeitlang kolloid im Öl verteilt bleiben. Schließlich tritt aber Flockung ein und das geflockte Gel setzt sich auf den wagerecht liegenden Isoliersteinen ab<sup>6)</sup>.

Welche Bestandteile des Öls dieser Oxydation zuerst anheimfallen, ist vorläufig schwer zu entscheiden. Durch die Arbeiten von C. Engler und W. Manchot sind als primäre Oxydationsprodukte die Anlagerungsprodukte molekularen Sauerstoffs an oxydable Körper, die Moloxyde, bekannt geworden. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe bilden derartige Moloxyde. Aber es ist nicht ausgeschlossen, daß selbst die gesättigten Anteile des Öls in der gleichen Weise verändert werden. Haben wir doch in der Oxydationskatalyse des Paraffins zu Fettsäuren, wie sie Grün, Kelber u. a. ausgeführt haben, einen ähnlichen Vorgang. Der zugesetzte Katalysator, z. B. Braunstein oder Eisenoxyd, hat eine große Oberfläche und viele feine Capillaren, in denen wohl ähnliche Verhältnisse in bezug auf den Sauerstoff herrschen wie in den Capillaren der Baustoffe eines Transformators. Die hohe Temperatur beschleunigt die Oxydation und als Endprodukt treten Fettsäuren auf. Daß hier weniger Polymerisationsprodukte gefunden werden als in dem oben angeführten Fall der langsamen Oxydation im Transformator, kann man, meines Erachtens, auf das Konto der abweichenden gewählten Versuchsbedingungen setzen.

Kelber<sup>7)</sup> und Grün<sup>8)</sup> haben zwar später gezeigt, daß die Oxydation des Paraffins bei höherer Temperatur auch ohne Katalysator zu den nämlichen Endprodukten führt. Die Reduktionskatalysen mit edlen und unedlen Metallen (Skita, Paal, Willstätter, Zelinsky, Sabatier) zeigen aber ein Bild des Reaktionsverlaufes, das dem der oben geschilderten Oxydation des Öls bei Gegenwart von Stoffen mit großer Oberfläche außerordent-

<sup>5)</sup> Vgl. auch W. Braunen, E. T. Z. 1914, 145.

<sup>6)</sup> H. Staeger (Z. ang. Ch. 38, 476 [1925]) hat in seiner letzten Arbeit gezeigt, daß die Säurebildung im Öl der primäre Vorgang ist und die Schlammausscheidung erst später erfolgt. Ich habe ähnliche Beobachtungen gemacht und werde später darüber berichten.

<sup>7)</sup> C. Kelber, B. 53, 66 [1920]; C. 1920 II, 349.

<sup>8)</sup> A. Grün, B. 53, 987—996 [1920]; C. 1920 III, 473; Z. ang. Ch. 36, 125—126; C. 1923 II, 975.

lich ähnelt. Ohne den zugesetzten großporigen Katalysator finden die Reduktionsvorgänge überhaupt nicht statt oder verlaufen nur sehr träge. Zelinsky verwendet bei seinen Versuchen den Wasserstoff in hochkomprimiertem Zustand (150—200 Atm.). Dadurch wird aber wohl nur die Konzentration des Wasserstoffs in der flüssigen Phase erhöht. Im Verhältnis zu dem hohen Druck, unter dem die flüssige Phase und damit der Wasserstoff in den Capillaren steht, wird dieser Erhöhung des Partialdruckes des Wasserstoffs keine ausschlaggebende Bedeutung zukommen, zumal viele der Reduktionen auch unter gewöhnlichem Druck vor sich gehen.

Das Wesentliche bei allen diesen Reaktionen ist aber die Anwesenheit eines oder mehrerer Körper mit großer Oberfläche in dem reagierenden System und die Verdichtung und Konzentration der reagierenden Stoffe in den capillaren Hohlräumen.

Unter diesen Bedingungen verlaufen nun die chemischen Veränderungen des Mineralöls schneller, aber niemals so schnell wie z. B. Ionenreaktionen im wässrigen Medium. Sie brauchen trotz alledem zur Sichtbarmachung der Veränderungen Zeit.

Wird ein Transformator- oder Schalteröl während eines längeren Zeitraumes im Betriebe überwacht, so kann man meist schon nach kurzer Zeit eine Veränderung des Öls feststellen. (Verteierungszahl). Durch einen Zufall bin ich in den Besitz einer geringen Menge Öl aus einem Transformator gelangt, der lange Jahre ohne Erneuerung der Ölfüllung im Betrieb gewesen ist. Diese Probe Öl würde niemand als Mineralöl ansprechen, sie ist nämlich fest geworden und sieht einem Stück Asphalt äußerlich sehr ähnlich. Allein die genaue Analyse ergab doch erhebliche Unterschiede gegenüber Naturasphalt. Die Untersuchung der Zusammensetzung dieses verfeierten Öls und einem natürlich vorkommenden Asphalt, dem Gilsonit, zeigte folgendes Bild:

Tabelle 1.

Prozentische Zusammensetzung nach Marcusson:

	Verteertes Transformatorenöl	Gilsonit
Saure Bestandteile . . . . .	48%	6%
Asphaltene . . . . .	4%	43%
Erdöl und Erdölharze . . . . .	48%	51%

Das verfeierte Transformatorenöl hat einen bedeutend höheren Gehalt an sauren Bestandteilen als der Gilsonit, während sich die Menge der Asphaltene gerade umgekehrt verhält. Damit ist aber erwiesen, daß die primären Veränderungen des Mineralöls in einer Sauerstoffaufnahme bestehen, eine Ansicht, die von Fr. Frank, Staeger und anderen schon seit langem vertreten wird. Der Endzustand, den ein Mineralöl nach genügend langer Zeit einnehmen wird, ist wohl durch den Gilsonit dargestellt. Es zeigt sich diese Annäherung an den Endzustand auch schon bei dem verfeierten Transformatorenöl. Wie der Gilsonit ist das verfeierte Mineralöl in Benzol löslich, läßt sich durch Benzin aber wieder teilweise fällen. Untersucht man diese benzinunlöslichen Anteile beider Proben auf ihren Sauerstoffgehalt durch Elementaranalyse, so findet man, daß wiederum das verfeierte Transformatorenöl viel mehr Sauerstoff enthält als der Gilsonit.

Tabelle 2.

Analyse der benzinunlöslichen Anteile von:

	Verteertem Transformatorenöl	Gilsonit
Kohlenstoff . . . . .	78,8%	84,4%
Wasserstoff . . . . .	7,1%	10,6%
Sauerstoff . . . . .	14,1%	5,0%

Das gleiche Bild zeigt sich auch, nur nicht ganz so stark ausgeprägt, bei der Elementaranalyse der sauren Bestandteile, die nach Marcusson isoliert sind (siehe Tabelle 1 unter „saure Bestandteile“).

Tabelle 3.  
Analyse der benzinunlöslichen Säuren aus:

	Verteertem Transformatorenöl	Gilsonit
Kohlenstoff . . . . .	72,2%	76,0%
Wasserstoff . . . . .	7,8%	10,5%
Sauerstoff . . . . .	20,0%	13,5%

Es unterliegt also keinem Zweifel, daß der Sauerstoff ein Öl so stark verändern und oxydieren kann, daß es einem Asphalt ähnlich wird, sobald man der Oxydation genügend Zeit läßt. Das Problem, solche Oxydation von Mineralöl bei Gegenwart von Stoffen mit großer Oberfläche und vielen Capillaren im Laboratorium durchzuführen, und die dabei auftretenden Erscheinungen zu studieren, ist in Angriff genommen. Die ersten Versuche haben bereits gute Ergebnisse erzielt, und ich hoffe darüber später eingehend berichten zu können.

Die Oxydation des Mineralöls im Betrieb von Transformatoren und Schaltern ist aber durchaus unerwünscht. Ganz wird man den Sauerstoff und das Wasser, wie oben ausgeführt ist, nicht ausschließen können, und muß daher der Tatsache Rechnung tragen, daß das in die Transformatoren und Schalter gefüllte Öl nach einiger Zeit sauer wird und sich in seiner Qualität verschlechtert. Dem Elektrotechniker ist das sehr unangenehm, weil einmal die Isolationsfähigkeit des Öls darunter leidet und dann auch die gebildeten Säuren Metalle und Isolierstoffe angreifen und korrodieren. Man wird also dahin geführt, von Zeit zu Zeit das Öl einer Behandlung unterwerfen zu müssen, die ihm die sauren Bestandteile entzieht. Das einfachste Mittel, die Säuren aus dem Öl durch Laugen und Waschen zu entfernen, läßt sich praktisch aber nicht durchführen, weil es sich meist nur um kleinere Quanten Öl handelt. Die Raffinationskosten werden so hoch, daß es, anstatt das Öl zu reinigen, billiger wird, das schlecht gewordene Öl durch gutes, neues Öl zu ersetzen. Die Betriebsverhältnisse werden es in den meisten Fällen auch gar nicht gestatten, einen Transformator oder Schalter für längere Zeit außer Betrieb zu setzen, um das schlecht gewordene Öl einer Raffinerie zur Reinigung zu überweisen. Um also ohne große Betriebsstörung das schlechte Öl wieder gebrauchsfähig zu machen, ist man gezwungen, ein schnell wirkendes Verfahren anzuwenden und diese Bedingung kann in diesem Falle nur ein Adsorptionsverfahren erfüllen<sup>9)</sup>.

In der Mineralölindustrie wird schon seit langen Jahren die Fullererde als Bleichungsmittel angewandt. Von andern Adsorptionsmitteln kommen für die Aufgabe, saure und asphaltartige Stoffe zu binden, noch in Betracht: Kieselsäuregel, ferner gewisse Bleicherden. Es ist nun durchaus nicht gleichgültig, wie man bei der Entfernung der schädlichen Stoffe vorgeht und welches Adsorptionsmittel man wählt.

Kieselsäure verliert selbst in anhydrischer Form nie den Charakter eines elektronegativen Körpers. Die oben angeführte Untersuchung des verfeierten Mineralöls hat gezeigt, daß die Veränderungsprodukte des Mineralöls Säuren sind, also ebenfalls elektronegativ sind. Deswegen wird die Kieselsäure z. B. als Silica-Gel niemals eine durchgreifende Entfernung der sauren Bestandteile des Öls bewirken. Anders wird dagegen die Wirksamkeit von Silicaten sein. Diese enthalten immer eine bestimmte An-

<sup>9)</sup> Vgl. dazu: W. Estorff, Sonderheft der Vereinigung der Elektrizitätswerke (April 1925): Die Behandlung der Isolieröle im Betriebe.

zahl elektropositiver Bestandteile und vermögen daher die Säuren des Öls viel besser zu binden. Besäßen die Adsorptionsmittel keine große Oberfläche, so würde für die Reinigung nur ihr elektrochemischer Charakter maßgebend sein. Da aber die Oberfläche bei allen Adsorptionsmitteln sehr groß ist, so überdecken sich die kolloidchemische und elektrochemische Adsorption meistens. Immerhin kann man aber bei der Untersuchung deutlich einen Unterschied im Adsorptionsvermögen von Kiesel säure und Silicaten feststellen.

Einige Zahlen mögen diese Anschauung belegen. Ein Öl von bestimmtem Säure- und Teergehalt wurde darauf hin untersucht, wie sich der Säure- und Teergehalt bei der Adsorption mit Kiesel säure und Silicaten ändert. Es zeigte sich, daß gemäß genannter Anschauung das Silicat die stärker adsorbierende Wirkung besaß. Das angewandte Öl hatte eine Säurezahl von 0,20 und eine Teerzahl von 0,24 (n. Kießling).

Die Einwirkung von Kiesel säuregel auf das Öl war gering. Wurde z. B. 500 g Öl mit 200 g Kiesel säure in innige Berührung gebracht, indein das Öl die Kiesel säure schicht langsam passierte, so änderte sich an den Werten für die Säure- und Teerzahl meist nur sehr wenig. Um eine hinreichende Wirkung zu erzielen, muß man das Kiesel säuregel mit dem Öl wochenlang in Berührung lassen.

Etwas besser verlief der Prozeß, sobald dem Kiesel säuregel 5 % seines Gewichtes an konzentrierter Schwefelsäure zugemischt wurden. Jetzt trat zwar eine Vermin derung von Säure und Teer ein, aber diese Differenz ist der Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure zuzuschreiben, die auf der Oberfläche des Gels adsorbiert war. Die chemische Wirkung der Schwefelsäure überdeckte also die Adsorptionswirkung des Öls.

Wesentlich besser verlief die Einwirkung von Silicaten. Auf 500 g Öl wurden nur bis zu 40 g Silicat verwandt und mit diesen geringen Mengen ohne Zusatz von Schwefelsäure eine Senkung der Säure- und Teerzahl erzielt, so daß das Öl den Ansprüchen, die man an neues Öl stellt, genügte.

Man erkennt deutlich, wie bei steigendem Zusatz des Silicats die Säure- und Teerzahl abnimmt. Im Versuch Nr. 10 wurden zuerst 4 % Silicat zugesetzt, dann wurde eine halbe Stunde kalt verrührt, kurz auf etwa 60° er-

Tabelle 4.

Vers.-Nr.	Öl-Nr.	Säurezahl	Teerzahl	Zugesetzte Menge Silicat in Proz. des Ölge wichtes	
1	1009	0,20	0,24	—	Unveränd. Öl
8	1009 c B	0,17	0,23	2%	
9	1009 c C	0,09	0,19	5%	
10	1009 c D	0,10	0,15	4% + 4%	

wärmt, filtriert und der Versuch mit 4 % des Silicats wiederholt. Führt man den Versuch sofort mit 8 % Silicat aus, so verläuft die Adsorption nicht so gut. Offenbar wird die Adsorptionsfähigkeit der Oberfläche des Pulvers besser ausgenutzt, wenn man einen Teil der adsorbierten Bestandteile mit der ersten Hälfte der nötigen Menge Adsorptionsmittel herausschafft und den zweiten Teil des Pulvers zur Nachraffination benutzt. Diese Erkenntnis wird bei der Raffination von Rohöl ja schon seit langem ausgenutzt, indem man mit einem kleinen Teil konzentrierter Schwefelsäure das Öl vorraffiniert und mit der anderen Portion nachraffiniert.

Es hat sich gezeigt, daß man neue Einblicke in die komplizierten Verhältnisse der Ölchemie gewinnt, wenn man den Zustand und die Veränderungen des Mineralöls kolloidchemisch betrachtet. Die Solvatation des Öls und der Baustoffe, die wechselnden Konzentrationsverhältnisse der miteinander reagierenden Körper und die Capillaritätswirkung schaffen Bedingungen, unter denen sich Mineralöl schnell verändern kann. Eine erschöpfende Deutung der Vorgänge ist bei unseren heutigen Kenntnissen noch nicht möglich und es wird noch vieler Anstrengung und vieler Versuche bedürfen, ehe man völlige Klarheit über alle diese verwickelten Reaktionen erhält. Immerhin lassen sich aus den heutigen theoretischen Anschauungen doch schon praktisch wichtige Schlüsse ziehen.

#### Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß sich die Veränderung, die Mineralöl in Transformatoren und Schaltern durch Sauerstoff erleidet, auf kolloidchemische Vorgänge zurückführen läßt. Weiter wird die Entfernung von sauren und asphaltartigen Bestandteilen eines Transformatorenöls durch ein Adsorptionsverfahren geschildert. [A. 84.]

## Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

### III. Spezielle chemische Technologie.

#### 5. Wasser, Kesselwasser, Abwässer.

Ed. Züblin & Cie., Straßburg, Els. Verfahren und Vorrichtung zur Klärung von Abwässern in Klärbecken, deren Sohle trichterartige Vertiefungen aufweist, aus denen die Sinkstoffe in darunterliegende Schlammsammelräume gelangen, dad. gek., daß aus den Schlammsammelräumen jeweils nur die am meisten entwässerte untere Schlammschicht abgeführt wird, und zwar dadurch, daß durch die Einwirkung eines Saug- oder Druckmittels oder durch die gleichzeitige Einwirkung beider Mittel eine der aus der ersten Kammer abgeführten Dickschlamm menge gleiche Schlammmenge aus der zweiten Kammer in die erste und eine gleiche Menge aus der dritten Kammer in die zweite usf. unmittelbar nachgeschleust wird. — Das Verfahren gewährleistet auch in Flachbecken die Möglichkeit, nur dicken, reifen Schlamm zu fördern, so daß die abzuführende Menge auf das geringste Maß zurückgeführt ist. Weitere Anspr. u. Zeichn. (D. R. P. 409 008, Kl. 85 c, vom 4. 3. 1921, ausg. 30. 1. 1925, vgl. Chem. Zentr. 1921 I 2399.) *dn.*

Hugo Reik, Wien. Verfahren zur Speisung von Kesseln mit durch Auspuffdampf vorgewärmtem Frischwasser, dad. gek., daß in einer Kesselspeisewasserpumpe, mit welcher durch Kon densation von Abdampf auf die Abdampftemperatur erwärmtes Warmwasser angesaugt wird, ein durch gleichzeitige Ansaugung von Abdampf entstandenes Warmwasser-Dampfgemisch dem Druckhub unterworfen wird, durch welchen Druckhub der Abdampf in dem Warmwasser kondensiert und dadurch das letztere auf eine Temperatur von über 100° vorgewärmt wird. Weitere Anspr. u. Zeichn. (D. R. P. 412 338, Kl. 13 b, vom 23. 6. 1922, Prior. Österreich vom 2. 6. 1922, ausg. 20. 4. 1925.) *dn.*

L'Auxiliaire des Chemins de Fer et de l'Industrie, Paris. Mischvorwärmer mit mehreren Abteilungen, in denen die Flüssigkeit nacheinander zirkuliert und von denen eine oder mehrere mit der Außenluft in Verbindung stehen, 1. dad. gek., daß die Mischkammer von der einen der Abteilungen gebildet wird, die der ersten in Verbindung mit der Außenluft stehenden Abteilung vorangeht und der Heizdampf mittels eines Reglers eingelassen wird, der in dieser Mischkammer einen