

ausgebildet und sich zu größtem Dank verpflichtet. Erzogen, geführt und begleitet mit einem Interesse an jedem einzelnen, das anhielt auch über das Examen hinaus, das anhielt bis zum letzten Schlag seines treuen Herzens.

Als Mensch war und ist Z i n c k e stets ein Sohn der Heide geblieben, abhold allem Äußerlichen, anspruchslos

für sich selbst, nicht leicht zugänglich für jeden, in der Stille ein zuverlässiger Helfer in aller Not. In seinen Freunden, Schülern und Bekannten lebt als sein Vermächtnis fort: „Schlichtheit, Wahrheit, Streben und Treue!“

F. Krollpfeiffer, Marburg.

[A. 51.]

Der Nachweis von Paraffinzusätzen in Ceresin.

Ein Beitrag zur Kenntnis der technischen Paraffine und Ceresine.

Von D. HOLDE und K. H. SCHÜNEMANN.*)

Aus dem Techn.-Chem. Institut der Technischen Hochschule Berlin und dem Laboratorium der Ernst Schliemann's Ölwerke G. m. b. H., Hamburg.

(Eingeg. 8. März 1928.)

Der hauptsächlich in Polen (Galizien), daneben auch im Kaukasus bergmännisch gewonnene dunkle Rohozokerit, ein wachsartiges, mehr oder minder ölige und andere dunkle Nebenbestandteile enthaltendes Gemisch hochmolekularer Paraffinkohlenwasserstoffe (hauptsächlich Isoparaffine), wird durch Raffination mit konzentrierter Schwefelsäure usw. auf helles „Ceresin“ verarbeitet. Letzteres wird für verschiedene technische Zwecke derart benötigt, daß der naturreine Ozokerit niemals annähernd den Bedarf decken konnte und im Handel daher unter „Ceresin“ in der Regel ein mit Paraffin (vorwiegend Normalparaffine) versetzter raffinierter Ozokerit verstanden wurde. Trotz der vor etwa 15 Jahren im Ceresinhandel getroffenen Vereinbarung, nur den völlig paraffinzusatzfreien raffinierten Ozokerit als „reinen raffinierten Ozokerit“ zu bezeichnen, kommt diese Ware kaum im Handel vor; schon der natürliche Rohozokerit wird häufig mit nennenswerten Mengen Paraffin verschmolzen aus dem Ursprungslande eingeführt. Die Preise der Ware haben sich, wenn man von besonderen Fällen absieht — es kommt z. B. auch reines Paraffin, ceresinartig gefärbt, oder ungefärbt als „Ceresin“ in den Handel —, diesen Verhältnissen angepaßt.

Tatsächlich werden die vielfachen Mengen der eingeführten Rohozokerite und Ceresine, z. B. im Jahre 1926 Rohozokerit 6200, Ceresin 417 Doppelzentner, hauptsächlich mit Paraffin verschnitten, aus Deutschland ausgeführt, z. B. 1926 Rohozokerit 41 777, und Ceresin 11 011 Doppelzentner¹⁾.

1. Prüfung auf Paraffinzusätze nach dem bisherigen Verfahren.

Zur Beurteilung der Reinheit eines Ceresins benutzte der Praktiker früher hauptsächlich den Griff und die Knetprobe, die aber als subjektive Proben bei erheblichen Zusätzen gewisser Paraffine häufig versagten. Als objektives, exakteres Prüfungsverfahren erwies sich schließlich am besten die mit fraktionierter Fällung der Proben verbundene refraktometrische Prüfung.

Die Refraktometerzahlen, ausgedrückt nach Ulzer und Sommer²⁾ in Skalenteilen des Zeißschen Butterrefraktometers bei 90°, im folgenden n_{90} genannt, betrugen bei ölfreien technischen Paraffinen (Schmp. 42–68,8°), entsprechend der Landolt-Jahnschen Regel mit dem Schmelzpunkt steigend, vor etwa 14 Jahren –7,2 bis +6,5°³⁾, bei naturreinen Ceresinen, auch mit dem Schmelzpunkt steigend,

*) Auszug aus der erweiterten Dissertation von Dr.-Ing. K. H. Schünemann, Technische Hochschule Berlin, Juli 1926.

¹⁾ Petroleum 23, 174–77 [1927].

²⁾ Chem.-Ztg. 30, 142 [1906].

³⁾ Holde und H. H. Franck, Petroleum 9, 673/74 [1914]; siehe dort auch die Literatur über die früheren Versuche anderer Forscher.

zwischen +7,6 und +19,2°), bei wiederholt raffinierten Proben +10,1 bis +16, bei Tschelekenceresin +19,2.

Wegen dieser großen Spannungen in den Grenzwerten wurde vor 15 bzw. 12 Jahren⁴⁾ im Anschluß an ähnliche frühere Bestrebungen⁵⁾ ein in der Praxis bewährtes, fraktioniertes Fällungs- und refraktometrisches Verfahren ausgearbeitet, das bis zu 10% Paraffin vom Schmelzpunkt 53° in Ceresin nachzuweisen gestattete.

Da für die heutige Handelsware nach Privatmitteilung von Dr. W. Manasse diese Fehlergrenze zum Teil nicht mehr zutraf, wurde die Methode an der Hand des heutigen Ceresin- und Paraffinmaterials nachgeprüft und verbessert.

Im nachfolgenden ist zunächst das frühere, als solches unter Berücksichtigung der im Abschnitt 12 zusammengefaßten zusätzlichen Prüfungen, auch jetzt noch bewährte, fraktionierte Fällungsverfahren beschrieben, wobei die neuerdings angebrachten kleinen, zum Teil manuellen Verbesserungen einbezogen sind.

„2 g raffinierter Ozokerit (Ceresin) werden im Jenaer Erlenmeyer-Kolben (300 ccm) mit weitem Hals auf siedendem Wasserbad in 60 ccm Chloroform am Rückflußkühler gelöst. (Rohozokerit ist vor der fraktionierten Fällung durch Raffination mit konzentrierter Schwefelsäure usw. nach Lach und v. Boyen⁶⁾ aufzuhellen.) Hiernach wird unter gutem Umrühren mit einem Glasstab mit 120 ccm 96%igem Alkohol gefällt und der verschlossene Kolben etwa 10–15 Min. im Wasserbade von genau 20° belassen. Hat der Kolbeninhalt 20°, was unter Umrühren mit dem Thermometer kontrolliert wird, so wird der Niederschlag auf einer Porzellannutsche (etwa 8 cm Durchm.) möglichst schnell abgesaugt. Die an der Wandung des Glases sowie am Glasstab bzw. am Thermometer haftenden festen Anteile bringt man mittels einer Federfahne ohne weiteres Nachspülen mit Flüssigkeit möglichst vollständig zur Hauptmenge des Niederschlages, der durch starkes Abpressen mit einem breiten Glasstöpsel vom Lösungsmittel befreit, nach dem Ablösen mittels Spatel bzw. mit heißem Benzol in ein gewogenes Schälchen gebracht und nach vorsichtigem Abdampfen des Benzols bei 105° getrocknet und gewogen wird⁷⁾. (1. Fällung.)

Das durch Verdunsten von Flüssigkeit beim Absaugen mehr oder weniger stark getrübe Filtrat der Fällung 1 wird

⁴⁾ Holde, Kohlenwasserstofföle und Fette. S. 359. 6. Auflage. Berlin 1924.

⁵⁾ Holde u. F. Landsberger, siehe Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle usw. S. 316. 4. Auflage. Berlin 1913. Mit H. Smelkus, siehe S. 417. 5. Auflage. 1918.

⁶⁾ Marcusson u. Schlüter, Chem.-Ztg. 31, 349 [1907].

⁷⁾ Bela Lach, Die Ceresinfabrikation. Halle 1911, siehe Holde, 6. Auflage, loc. cit.

^{7a)} Zweckmäßig setzt man die Nutsche mit Niederschlag auf einen 250 ccm Jenaer Weithalsstehkolben (Extraktionskolben) in den heißen Trockenschrank, spült die geschmolzene Fällung mit heißem Benzol oder Chloroform in den Kolben und destilliert das Lösungsmittel auf dem Wasserbade ab.

vom Lösungsmittel durch Destillation befreit. Der zur Kontrolle gewogene Rückstand wird, in 10 ccm Chloroform gelöst, von neuem bei 20° mit 30 ccm 96%igem Alkohol unter Umrühren gefällt. Der abgenutzte Niederschlag in der beschriebenen Weise weiterverarbeitet, ergibt Fällung 2.

Das Filtrat dieser Fällung wird in gewogener Schale vom Lösungsmittel durch Abdampfen befreit und der bei 105° getrocknete Rückstand gewogen. (Rest r.) Nach Ermittlung der Refraktometerzahl unter möglichst geringem Substanzverbrauch wird Rest r in 5 ccm Chloroform gelöst, bei 20° mit 30 ccm 96%igem Alkohol unter Umrühren gefällt, wobei man unter Einhaltung der vorstehend für Fällung 2 gegebenen Versuchsvorschrift Fällung 3 und Rest r' erhält.

Sämtliche Fällungen und die Reste r und r' werden refraktometrisch bei 100° geprüft und die Brechungskoeffizienten durch Addition von 0,004 Einheiten des wahren Brechungskoeffizienten, entsprechend 5—5,5 Skalenteilen des Butterrefraktometers, auf 90° umgerechnet angegeben.

An n_{90} allein sind häufig schon Paraffinzusätze in der 2. und noch deutlicher in der 3. Fällung zu erkennen. Schärfer gelingt der Nachweis unter Hineinbeziehung des Gewichtes von Rest r und der Summe von n_{90} von Fällung 3 und Rest r' in folgende Quotientenbildung: Gewicht r wird nämlich bei Gegenwart des leichter löslichen Paraffins im Ceresin größer als bei reinem Ceresin, n_{90} dann aber in Fällung 3 und Rest r' entsprechend kleiner, weil die bei reinem Ceresin in Rest r stets noch verbleibenden kleinen Ölreste von hohem n_{90} durch das sich in diesem Rest ansammelnde Paraffin im Refraktometerwert gedrückt werden, während das Gewicht von r gleichzeitig durch das angereicherte Paraffin erhöht wird.

Der Quotient (im folgenden Q genannt) aus der Summe von n_{90} der Fällung 3 und des Restes r' einerseits und der Gewichtsmenge von r andererseits $(n_s + n_r)/g_r$ ergibt bei Paraffinverfälschung gewöhnlich Werte, die unter dem für normale Reinceresine gefundenen unteren Wert von 3,3 liegen.

Die infolge der refraktometrischen Prüfung von Rest r verlorengelassene Substanzmenge wurde bei der früheren Berechnung von Q vernachlässigt, indem der Quotient $(n_s + n_r)/(g_s + g_r)$ statt des obigen Q benutzt wurde.

Diese Menge wird jetzt zwecks Verschärfung des Verfahrens dadurch berücksichtigt, daß in den Nenner von Qg, gesetzt wird, welcher Wert die Nennersumme $(g_s + g_r)$, zuzüglich des früher verlorengegangenen Teiles von Rest r umfaßt. (Der verlorengegangene Teil von Rest r kann bestimmt werden und prozentual zu den Gewichten von Fällung 3 und Rest r' zugezählt werden.)

Die 2. Fällung war bei reinen Ceresinen in der Regel amorph, glanzlos und reinweiß, bei erheblichem Paraffinzusatz mehr oder weniger silberglänzend, wie vereinzelt bei reinen Ceresinen mit natürlichem erheblichen Paraffingehalt⁹⁾.

Tabelle 1.

Fraktionierte Fällung von reinen Ceresinen und Gemischen mit Paraffin (bisheriges Verfahren).

	Fällung 1		Fällung 2		Rest r		Fällung 3		Rest r'		Q
	%	n_{90}	%	n_{90}	%	n_{90}	%	n_{90}	%	n_{90}	
reine	78,7	8,7	1,5	3,8	3,3	13,6	0,4	2,7	2,1	17,2	3,3
frühere	his	his	bis	bis	his	his	bis	bis	his	bis	his
Ceresine	93	17,9	11,4	14,1	8,4	31,2	1,3	8,9 ^{*)}	7	33,9 ^{***)}	8,1
dgl. mit	71,5	8,6	5,8	2	5,8	4,5	0,8	—0,1	3,6	6,2	1,3
10% Par.	bis	bis	bis	bis	his	his	bis	bis	his	bis	his
Schmp. 55°	84,5	17,5	14,4	5	9,7	16,8	2,1	3,8 ^{***)}	8,2	20,3	2,6
dgl. mit 20%	75,5	12,4	9,7	2	11,5	11,5	2,1	—0,1	8,7	15,4	1,35

^{*)} 14 bei Tschelkenceresin.

^{**) 15,6 bei Tschelkenceresin.}

^{***)} 5 bei Tschelkenceresin.

2. Das Verhalten neuerer naturreiner Ceresine.

Den weiteren Arbeiten wurden wie früher in erster Linie Ceresine aus zweifellos naturreinen Ozokeriten zugrunde gelegt (Tabelle 2 A). Die zu den Ceresinen 1, 2, 5—8 der Tabelle 2 A verarbeiteten Proben entstammen Rohozokeriten, die vor drei Jahren

von Herrn E. Schliemann sen. aus den eigenen Erdwachsgruben seiner Firma in Dzwinicz (Polen) entnommen wurden. Hierüber ist ein Protokoll den Akten (Dissertation) beigelegt. Probe 3 entstammt einer vom Staatlichen Materialprüfungsamt Berlin früher in Galizien amtlich entnommenen Ozokeritprobe, die Reinheit von Probe 4 war vom gleichen Amt bescheinigt.

Außerdem wurden noch einige unverdächtige, dem Handel bzw. bekannten Ceresinfabriken entstammende Ozokerite untersucht, deren Reinheit zwar garantiert worden war, aber nicht protokollarisch belegt werden konnte wie bei den Ceresinen der Tabelle 2 A. Die hieraus hergestellten Ceresine enthält Tabelle 2 B; Nr. 9—12 sind polnischen Ursprungs, Nr. 9 stammt aus Dzwinicz, für die übrigen konnte die genaue Fundstelle nicht angegeben werden. Die Reinheit dieser Ceresine wurde durch Prüfung (s. Tab. 5, 7 u. 8) bestätigt. Das gleiche gilt für die rumänischen Fundstellen entstammende Probe 13.

Bei der Raffination mit 20% konzentrierter Schwefelsäure und Entfärbungspulver nach Lach und v. Boyen wurden die Rohozokerite statt mit 10% mit 60% Entfärbungspulver behandelt, um helle, die Bestimmung der Refraktometerzahl besser gestattende Produkte zu erzielen.

Die naturreinen, z. T. mit Erde behafteten rohen Ozokeritproben, zumeist Stufwachs, rochen benzinartig und zeigten z. T. auch Salzkristalle. Aus den weichen Proben (Tropfp. 59° nach Ubbelohde) wurden die nur etwas in der Farbe, im Brechungsindex weniger voneinander abweichenden Reinceresine 1 und 2 (Tab. 2) hergestellt. Ein dunkelgelbes bis hellbraunes rohes Hartwachs (Tropfp. 87°) ergab ein hochschmelzendes (85/87°) Reinceresin Nr. 8 (Tabelle 2) von $n_{90} = 23$, welcher Wert die frühere obere Grenze von 19,2 noch erheblich überschritt. Ceresin 5 (Tab. 2) wurde nach Zusammenschmelzen einiger Rohozokerite (Dzwinicz) verschiedener hoher Schmelzpunkte — wie technisch allgemein üblich — durch Raffination erhalten.

Aus dem sprungharten, dem Ceresin 8 (Tabelle 2) zugrunde liegenden hellen Rohwachs wurden noch ohne Schwefelsäureraffination durch direktes bloßes Bleichen des geschmolzenen Rohwachses mit Fullererde und Extraktion mit Benzin nach Ujhely⁹⁾ das sehr harte aber gelbbraune Ceresin Nr. 6 (Tabelle 2) und durch Aufhellen der Benzinslösung des Rohwachses mit Bleicherde das ebenfalls sehr harte weißgelbe Reinceresin Nr. 7 (Tabelle 2) hergestellt. Die ungewöhnlich hohen Refraktometerzahlen von Rest r' und die dementsprechend anormalen hohen Quotienten (10—13) rühren offenbar daher, daß geringe Ölreste von hoher Refraktometerzahl nicht so scharf wie bei der sonst üblichen Raffination mit konzentrierter Schwefelsäure (Ceresin 8) entfernt waren. Diese beiden Ceresine werden daher nicht als Normaltypen von Ceresinen berücksichtigt werden.

Ein reiner kaukasischer Rohozokerit (Tropfpunkt 70°), entsprechend Reinceresin Nr. 4 (Tabelle 2), wurde wegen der neueren Bedeutung dieser Provenienz¹⁰⁾ und der drohenden Erschöpfung der polnischen Rohozokeritlager ebenfalls geprüft.

Die kaukasischen Ozokerite sind häufig weich und schmierig und dann trotz auffallend hoher Tropfpunkte (84° und darüber) kein besonders gutes Material zur Ceresinfabrikation. Erst durch Nachraffination mit 20% konzentrierter Schwefelsäure wurde der vorliegende, schon vorher mit 20% Säure auf orangegelbe Farbe vorraffinierte kaukasische Ozokerit in ein nicht mehr schmieriges weißes Ceresin umgewandelt¹¹⁾. Dieses zeigte, bedingt durch den selbst bei Raffination mit 40% konzentrierter Schwefelsäure noch verbleibenden natürlichen Ölgehalt, sehr hohe Refraktometerzahlen in den Fällungen 2 und 3 und im Rest r'. Zugewetztes Paraffin wäre bei diesem Ceresin aber, ähnlich wie bei Ceresin Nr. 12

⁹⁾ R. Gregorius, Erdwachs, Paraffin u. Montanwachs. S. 50/51. Leipzig 1908.

¹⁰⁾ Erdöl u. Teer 2, 215 [1926].

¹¹⁾ Nach Bela Lach (a. a. O.) sollen allerdings auch im Kaukasus hervorragende gute Erdwachse vorkommen.

(Tabelle 2), leicht nachweisbar, da der Quotient des Reinceresins dicht über dem Grenzwert 3,3 liegt und infolgedessen bereits bei geringer Verschneidung mit Paraffin empfindlich gedrückt würde.

Tabelle 2.

Eigenschaften der neueren Ceresine*).

A. Verbürgt reine Ceresine.

Lfd. Nr.	Herkunft	Schmp. °C	n ₂₀	Farbe	Fällungswerte**)						Q
					Rest r		Fällung 3		Rest r'		
					o/o	n ₂₀	o/o	n ₂₀	o/o	n ₂₀	
1	polnisch	60/62	14,5	weißgelb	0,3	26,1	1,6	11,4	4,6	33,2	7,1
2	"	60/62,2	13,5	weiß	6,7	23,2	1,7	10,4	4,9	30,1	6,0
3	"	74	14,8	gelb	7,2	15,8	1,9	6,4	5,3	19,6	3,6
4	kaukasisch	75/77	21,6	weiß	19,8	34,2	4,3	35,0	15,5	33,9	3,5
5	polnisch	77/78,8	18,2	weiß	15,0	27,3	3,7	20,1	11,3	31,4	3,4
6	"	72/84	24,3	gelbbraun	7,2	40,3	2,8	17,8	4,4	55,0	10,1
7	"	83/86	20,9	weißgelb	4,5	20,4	2,1	13,8	2,3	44,4	13,0
8	"	85/87	23	d ₁₅ = 0,945 ockergelb	4,6	24,1	1,5	11,1	3,1	31,8	9,3

B. Unverdächtige Ceresine.

9	polnisch	60/61	13	gelbweiß	5,0	18,5	1,6	8,0	3,4	22,9	6,2
10	"	70/71	20,3	weiß	7,0	20,0	1,7	26,0	5,4	19,0	6,4
11	"	71/72	24	gelb	6,3	36,3	1,6	35,0	4,6	38,0	11,7
12	"	72,5/74	16,8	weiß	13,7	24,5	3,1	17,1	9,0	27,9	3,3
13	rumänisch	75/76	22,1	weißgelb	4,6	46,7	0,9	43,3	3,7	47,7	19,7

*) Die Proben 1–3, 5, 8–12 wurden mit 20%, 4 u. 13 mit 40% konz. Schwefelsäure, die Proben 6 u. 7 nur mit Bleicherde raffiniert (s. a. oben).

**) Der Kürze wegen sind die z. T. in der Dissertation angeführten Werte der Fällung 1 u. 2 in dieser Tabelle und den folgenden nicht aufgeführt. Für die Quotientenbildung kommen diese Fällungen auch nicht in Betracht.

Die normalen Reinceresine polnischer und russischer Herkunft ergaben gegenüber den früher von Holde seinen Grenzwerten zugrunde gelegten 18 normalen Ceresinen höhere Refraktometerzahlen bei Fällung 3 (6,4–35 gegen früher 2,7–14) und im Rest r' (19,6–33,9 gegen früher 17,2–33,9), jedoch Q = 3,4–9,3 gegenüber früher 3,3–8,1.

Diese Differenzen und die höheren Werte n₂₀ der neueren Paraffine (Tabelle 4) ließen 10% Paraffinzusatz nach der bisherigen Methode nicht mehr in allen Fällen erkennen, indessen gelang der Nachweis in der Regel durch Verschärfung des Verfahrens (s. Abschn. 6 ff.).

Das rumänische Ceresin 13 mit dem gänzlich herausfallenden hohen Q-Wert 19,7 ergab, mit 10% Paraffin Nr. 1 (Tabelle 4) verschnitten, nach der erweiterten Methode (Oleumaufschluß) Q = 2,3, also glatten Paraffinnachweis.

Ceresin aus Zylinderöl.

Ein gereinigtes, aus benzinunlöslichem Hartasphalt eines amerikanischen Heißdampfzylinderöles durch Alkohol in einer Menge von 1% extrahiertes Ceresin schmolz bei 81–82,5° und zeigte den sehr hohen Wert n₂₀ = 25,6. (Früher aus Zylinderölen abgeschiedene erdwachsartige Kohlenwasserstoffe zeigten Schmp. 70° und n₂₀ = 17,3¹²⁾).

3. Die neueren, als Ceresinzusatz benutzten Handelsparaffine.

Ceresin wird neuerdings meistens mit polnischem und amerikanischem Paraffin vom Schmp. 50–52° und auch mit höher schmelzenden indischen Paraffinen (Schmp. 58/60°) verschnitten. Als Zusatz zum Rohozokerit werden die billigen Schuppenparaffine vielfach dem höherwertigen Tafelparaffin vorgezogen und schon vor der Raffination zugesetzt, damit das erzielte Ceresin äußerlich wachsartiger und so die Menge der Verfälschung verdeckt wird. Den leichten Petroleumgeruch der Schuppen beseitigt die Raffination. Hochwertigen Ceresinen setzt man entsprechend höher-schmelzende und hierin ceresinähnlichere, vor allem

indische und niederländisch-indische Paraffine zu. Nach Singer, der betriebsmäßig durch Hochvakuumdestillation aus Boryslawer Rohöl Paraffin bis zum Schmp. 70° herstellte¹³⁾, wären noch höherschmelzende, erdwachsartige Paraffine aus diesem Rohöl bei entsprechend geleiteter, vorsichtiger Destillation zu erhalten, doch scheint die Verwendung derartiger Hochvakuumparaffine in der Ceresinindustrie nicht bekannt zu sein.

Der Wert n₂₀ = 13,6 des Rangoon-Paraffins 11, Schmp. 74–75° (Tabelle 4), übersteigt den bisherigen höchsten Wert von +6,5° für Hochvakuumparaffine, Schmp. 68–70°¹⁴⁾, noch erheblich. Auch das neuere Rangoon-Paraffin, Schmp. 58–60°, zeigt im Vergleich zu Java-Paraffin, Schmp. 60–61,3°, n₂₀ = 1,5 und zu Yokohama-Paraffin, Schmp. 57–58°, n₂₀ = 0,7 den ziemlich hohen Wert n₂₀ = 5,2.

Die im Handel befindlichen Paraffine schmelzen nach der Literatur zwischen 38° und 70°, die aus Bogheadkohle hergestellten schottischen Paraffine nach Galletty bis 80°, dem höchsten bisher für Paraffin bekannten Schmelzpunkt¹⁵⁾.

Tabelle 3.

Schmelzpunkte und Brechungszahlen früherer Handelsparaffine. (Holde u. H. H. Franck a. a. O.)

Herkunft	Schmp. °C	n ₂₀ °
1. Schwelteer Zeit	41,5/42	–7,2
2. Polnisch	50/51	–0,4
3. Schwelteer Zeit	53,5	–2,6
4. Yokohama	57/58	+0,7
5. Niederländisch-Indien	60/61,3	+1,5

Tabelle 4.

Fraktionierte Fällung neuerer Handelsparaffine.

Lfd. Nr.	Art des Paraffins	Schmp. °C	n ₂₀	Rest r		Fällung 3		Rest r'		Q
				°/o	n ₂₀	°/o	n ₂₀	°/o	n ₂₀	
1	Amerikanisches Tafel-	50/52	2,85	16,1	1,7	8,1	1,5	8,0	1,9	0,21
2	Amerikan. Schuppen III	50/52	3,0	16,4	2,0	7,3	1,4	9,1	3,7	0,31
3	Rangoon-Tafel-	51/53	3,0	12,9	1,2	4,7	0,4	8,2	1,8	0,17
4	Deutsch. Schwelteer-	52/54	1,5	20,6	1,0	7,0	0,4	13,6	1,9	0,12
5	Amerikan. Schuppen IV	52/54	2,0	12,2	4,1	4,0	0,4	8,2	6,2	0,54
6	Amerikan. Schuppen II	52/54	3,0	16,5	3,2	6,1	0,1	10,4	4,8	0,30
7	Amerikan. Schuppen I	52/55	4,0	14,4	5,7	4,8	2,1	9,8	8,2	0,71
8	Deutsch. Schwelteer-	53/55	1,3	10,8	0,7	3,4	0,6	7,4	2,0	0,24
9	Polnische Tafel-	54/56	4,25	11,8	1,5	4,9	1,4	6,9	1,6	0,25
10	Rangoon-Tafel-	58/60	5,2	7,0	2,1	2,1	2,8	4,9	3,1	0,84
11	Rangoon-Tafel-	74,5/75,5	13,6	3,4	28,7	0,45	15,4	3,0	31,8	13,90

Die neueren Paraffine zeigen aber andererseits, abgesehen von dem anormal hoch schmelzenden Rangoon-Paraffin 74–75° (Q = 13,9), erheblich niedrigere Quotienten (0,1–0,8) als die Ceresine. Die Gewichte der 1. Fällung betragen bei normalen Handelsparaffinen 39 bis 63%, bei den hochwertigen Rangoon-Paraffinen 10 und 11 wie bei normalen Ceresinen mindestens 74%. Erhebliche Zusätze der übrigen Paraffine müssen sich im Ceresin also schon durch weit geringere 1. Fällung, noch mehr im Gewicht der 2. Fällung (24,9 bis 40% gegenüber 1,5–11,4% bei reinen Ceresinen) sowie durch n₂₀ von Fällung 2 und 3 (bei normalen Paraffinen –0,3 bis +2,6 bei F₂, bzw. 0,1 bis 2,1 bei F₃ gegenüber 3,8 bis 14,1 und 2,7 bis 35 bei verbürgt reinen Ceresinen) verraten. Gewicht r beträgt bei den meisten Paraffinen 10,8–20,6%, bei Rangoon-Paraffin (10 und 11) nur 3,4–7% (bei verbürgt reinen Ceresinen 3,3–8,4%, bei ölhaltigen Ceresinen ausnahmsweise höher, bis 19,8%).

¹³⁾ Holde, ebenda, S. 673.¹⁴⁾ Holde u. Franck, a. a. O.¹⁵⁾ Neuerdings hat F. Fischer bei der Synthese des Erdöls aus Wassergas mit Katalysatoren hochmolekulare Paraffine bis zum Schmp. 117° hergestellt. Brennstoff-Chem. 8, 167 [1927].¹²⁾ Kast u. Seidner, DINGLERS polytechn. Journ. 284, 153 [1892]; Holde, Petroleum 9, 674 [1914] (s. auch Marcussou u. Schlüter, Fußnote 6).

und drückt zusammen mit den niedrigeren n_{80} von Fällung 3 und r' den Quotienten bei Mischungen mit Paraffin bemerkenswert herab (siehe Tabelle 9).

In seinen Fällungswerten ceresinähnlich, zeigt Rangoon-Paraffin 10 im Rest r' erheblich niedrigere Refraktometerwerte als Ceresin, während Rangoon-Paraffin 11 sich trotz seiner auf Paraffin hinweisenden kristallinen Struktur und des niedrigen spezifischen Gewichts ($d_{15} = 0,910$) weder in den Fällungswerten noch in den Refraktometerzahlen der Fällungen und Reste bzw. in Q von hochwertigem Reinceresin unterscheidet. Sein hoher Preis erschwert jedoch seine Benutzung als Ceresinzusatz. Es zeigt ferner erheblich geringere Angreifbarkeit gegen Chlorsulfonsäure (Tabelle 6) und rauchende Schwefelsäure (Tabelle 7) als reine Ceresine, was wiederum seine Nachweisbarkeit in größeren Zusätzen begünstigt. Die beiden Braunkohlenparaffine Nr. 4 und 8 (Tabelle 4) würden in Ceresin refraktometrisch leicht nachzuweisen sein.

4. Spezifisches Gewicht, Viscosität, Dispersionswerte von Ceresinen und Paraffinen.

Das spezifische Gewicht liegt bei Paraffinen (Ep. 44–58°) zwischen 0,867 und 0,915, bei Ceresinen (Ep. 56–84°) zwischen 0,912 und 0,943.

Über die Viscosität geschmolzener Ceresine und Paraffine scheinen nur wenige, über die Dispersionswerte noch keine präzisen Literaturangaben vorzuliegen. Marcusson¹⁶⁾ ermittelte bei einem indischen Paraffin den Englergrad bei 70° zu 1,51, bei einem Dzwiniaacz-Ceresin zu 1,85.

Die folgenden Viscositätsbestimmungen wurden auf dem Vogel-Ossag Capillarviscosimeter, und zwar, um auch hochschmelzende Ceresine und Paraffine einzubeziehen, bei 80° ausgeführt.

Um die Unterschiede zwischen den einzelnen Proben besser hervortreten zu lassen, wurden die Viscositäten nicht als Englergrade, sondern als kinematische Viscosität V_k angegeben ($V_k = 100 \eta/s$).

Abgesehen von dem ungewöhnlich hochschmelzenden, ceresinähnlichen ($V_k = 9,7$) Rangoon-Paraffin 11, zeigen sämtliche übrigen normal hoch, d. h. zwischen 50 und 55° schmelzenden Handelsparaffine im Vergleich zu Ceresinen ($V_k = 7,8–13,8$) wesentlich niedrigere, fast gleiche Viscositäten (4,1–4,6); auch die höher schmelzenden (polnisch 54–56° und Rangoon 58–60°) zeigen nur 5,3 und 5,5 V_k . Die Viscositäten steigen hier wie bei den Ceresinen in der Regel mit dem Schmelzpunkt und fallen wie bei letzteren mit schärferer Raffination. Größere Verfälschungen können also an der Viscosität erkannt werden.

Die auf dem Abbeschen Refraktometer aus der Ablesung der Trommelteilung am Kompensator mit Hilfe der Dispersionstafel berechnete mittlere Dispersion $n_F - n_C$ wurde in die von Zeiss empfohlene Abbesche Zahl $v^{17)}$ umgerechnet [$v = (n_D - 1)/(n_F - n_C)$].

Die Dispersionswerte v liegen bei normal hochschmelzenden (50/52°–58/60°) Paraffinen zwischen 63,9 und 64,1, bei Rangoon-Paraffin 74/75° bei 63,8 und bei Ceresinen zwischen 63,85 und 63,68, also durchweg niedriger als bei den hauptsächlich zur Verfälschung benutzten Paraffinen, bei denen sie fast konstant sind, während sie bei den Ceresinen, entsprechend auch beim Rangoon-Paraffin 74/75°, mit steigender Refraktometerzahl fallen. Die Dispersionswerte können also zum Nachweis von Paraffinzusätzen (außer Rangoon-Paraffin 11) in Ceresin ebenfalls herangezogen werden.

¹⁶⁾ Marcusson, Chem.-Ztg. 39, 615 [1915].

¹⁷⁾ F. Löwe, Optische Messungen des Chemikers usw. Dresden 1925.

Tabelle 5.
Viscosität und Dispersionswerte von Ceresinen und Paraffinen.

A. Ceresine:					
	Nr. d. Tab. 2	Schmp. °C	$V_{k_{80}}$	n_{80}	v
Polnisches	1	60/62	8,3	14,5	—
dgl.	2	60/62,2	8,2	13,5	63,85
dgl. mit 35% Schwefelsäure raff.		62/64	7,8	12,9	—
Polnisches	12	72,5/74	9,2	16,8	63,79
Kaukasisches	4	75/77	13,8	21,6	63,68
Polnisches	5	77/78,8	10,7	18,2	63,74
dgl.	8	85/87	—	23,0	63,68
B. Paraffine:					
	Nr. d. Tab. 5	Schmp. °C	$V_{k_{80}}$	n_{80}	v
Amer. Tafel-	1	50/52	4,6	2,85	63,96
dgl. Schuppen III	2	50/52	4,6	3,0	63,95
Rangoon-Tafel-	3	51/53	4,6	3,0	63,97
Deutsch. Schwelteer-	4	52/54	4,1	1,5	64,0
Amerik. Schuppen IV	5	52/54	4,6	2,0	63,95
dgl. II	6	52/54	4,6	3,0	63,97
dgl. I	7	52/55	4,6	4,0	64,09
Deutsch. Schwelteer-	8	53/55	4,2	1,3	63,95
Polnisch. Tafel-	9	54/56	5,3	4,25	63,91
Rangoon-Tafel-	10	58/60	5,5	5,2	63,96
dgl.	11	74,5/75,5	9,7	13,6	63,82

5. Prüfung von Ceresinen und Paraffinen auf Isoparaffine mittels Chlorsulfonsäure.

Die größeren Fällungsgewichte und Refraktometerzahlen der neueren höherschmelzenden Paraffine gegenüber den früher untersuchten ließen es möglich erscheinen, daß sie erhebliche Mengen Ceresinkohlenwasserstoffe, also hochmolekulare Isoparaffine, enthalten, wie ja auch die fabrikmäßige Gewinnung von Rohozokerit und Ceresin aus rohem, paraffinhaltigem Erdöl bekannt ist, und wie auch aus Hartasphalt, welcher aus destillierten Zylinderölen mit Benzin usw. gefällt wird (siehe oben), ceresinartige, mit dem Asphalt niedergeschlagene Kohlenwasserstoffe von hohem Brechungskoeffizienten abzuscheiden sind.

Andererseits war es möglich, daß bei der Destillation der rohen Erdöle die in ihnen enthaltenen hochmolekularen Isoparaffine unter Ölabspaltung in Normalparaffine zerfallen und deshalb erheblichere Mengen hochmolekularer Isoparaffine in den aus den Destillaten gewonnenen technischen Paraffinen nicht zugegen waren. Niedrigmolekulare, unverändert destillierende Isoparaffine sind in geringen Mengen in jedem destillierten Paraffin enthalten. Marcusson¹⁸⁾ z. B. wies in den bei der Destillation von ölfreiem Ceresin neben festem Paraffin erhaltenen öligen Bestandteilen mit Chlorsulfonsäure in der Kälte wie Isoparaffine heftig reagierende Kohlenwasserstoffe nach. Nach Young¹⁹⁾ greift Chlorsulfonsäure nur Kohlenwasserstoffe an, die eine CH-Gruppe enthalten, weshalb dieses Reagens zur Entfernung kleiner Mengen Isoparaffine bei der Reinigung der normalen Kohlenwasserstoffe dienen soll. Feste ceresinartige Kohlenwasserstoffe müßten sich mit Chlorsulfonsäure nachweisen lassen²⁰⁾.

Bei Isoparaffinen tritt durch Chlorsulfonsäurebehandlung auf siedendem Wasserbade unter starkem Aufschäumen und Abscheidung kohliger Stoffe eine Spaltung des Moleküls an der Stelle der Abzweigung der Seitenkette unter Bildung von Normalparaffinen und Produkten tiefergreifender Zersetzung ein. Normalparaffine werden nur wenig angegriffen. Unsere Ver-

¹⁸⁾ loc. cit.

¹⁹⁾ Engler-Höfer, Das Erdöl, Bd. I, S. 236.

²⁰⁾ J. Marcusson, a. a. O., S. 614.

suche mit vier reinen Ceresinen, drei Paraffinen sowie einer Mischung von Ceresin mit 20% Rangoon-Paraffin 58/60° wurden wie folgt ausgeführt:

5 g Ceresin bzw. Paraffin wurden auf siedendem Wasserbade in einer halbkugelförmigen Glasschale (10 cm Durchm.) geschmolzen, unter Umrühren mit einem Glasstab mit 10 ccm Chlorsulfonsäure versetzt. Da bei Eintreten einer Reaktion diese nach kurzer Zeit beendet ist, genügten 5 Minuten Einwirkung, wonach die Schale vom Wasserbade entfernt, erkalten gelassen, der zurückbleibende erstarrte Wachs Kuchen mittels des darin feststehenden Glasstabes abgehoben und durch Waschen mit Wasser von anhaftender Säure befreit wurde. Die in der Schale zurückbleibende Säure mit darin noch befindlichen Paraffinresten wurde in etwa 1 Liter kaltes Wasser gegossen, durch ein Faltenfilter filtriert und die Wachsreste auf dem Filter durch gutes Auswaschen von Säure und dunklen, wasserlöslichen, sulfurierten Kohlenwasserstoffen befreit. Filterrückstand und Wachs Kuchen wurden mit Benzin extrahiert, das nunmehr daraus zurückerhaltene Paraffin bzw. Ceresin bei 105° getrocknet, gewogen und auf Brechungs-exponent geprüft.

Die Isoparaffine machten sich in Ceresinen durch starkes Aufschäumen, Salzsäureentwicklung nach Eingießen der Chlorsulfonsäure, starke Bildung kohligter Stoffe, starke Dunkelfärbung (braunschwarz) des filtrierten Säurewassers gegenüber den Paraffinen und durch starken Substanzverlust (9,8–15% gegen 2,3–5,2% bei Paraffinen) sowie durch stärkeres Sinken der Refraktometerzahlen (1,4–3,4 gegen 0–0,25 bei Paraffinen) bemerkbar. Bei diesen schwärzte sich die Reaktionsmasse mehr oder weniger stark, zeigte aber kein Aufschäumen, das filtrierte Säurewasser war nur gelb bis dunkelbraun. Auch das sehr hoch schmelzende Paraffin 11 zeigte hier das zum Nachweis in Ceresinen brauchbare Verhalten von Normalparaffinen.

Charakteristischerweise zeigte nur Braunkohlenparaffin, offenbar wegen Vorhandenseins ungesättigter Paraffine, merklicheren Verlust bei der Behandlung mit Chlorsulfonsäure als die anderen Paraffine.

Tabelle 6.

Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Handelsparaffine und Ceresine.

Ceresine:	Nr. d. Tab. 2	Schmp. °C	Verlust durch Chlorsulfonsäure %	vor nach		Veränderung n_D
				d. Einwirkung	n_D	
Polnisch	1	60/62	10,9	14,2	12,8	—1,4
dgl.	1	60/62	9,8	14,2	12,6	—1,6
Kaukasisch	4	75/77	15,0	21,6	18,2	—3,4
Polnisch	5	77/78,8	11,7	18,2	15,1	—3,1
Polnisch	8	85/87	15,0	23	19,8	—3,2
Paraffine: Nr. d. Tab. 4						
Braunk.-Par.	8	53/55	5,2	1,3	1,05	—0,25
Rangoon-Par.	10	58/60	2,9	5,35	5,35	± 0,0
dgl.	11	74,5/75,5	2,3	13,6	13,55	—0,05
Mischung:						
Polnisch 1 (Tab. 2) mit 20% Paraffin 2 (Tab. 4)		59/62	9	12,5	10,8	—1,7

Die Chlorsulfonsäurebehandlung hat sich auch zur Verschärfung des Paraffinnachweises bei Zusatz von Rangoon-Paraffin 58/60° zu Ceresin 1 bewährt (siehe Tabelle 11).

6. Abbau der Isoparaffine in Ceresin und Paraffin mit rauchender Schwefelsäure.

Nach Literaturangaben²¹⁾ werden alle Methanhomologen durch anhydridhaltige Schwefelsäure erheblich, und zwar steigend mit dem Anhydridgehalt der Schwefelsäure, der Temperatur und der Verzweigung der Kohlenstoffkette angegriffen, während nach

Gill und Meusel²²⁾ Paraffin vom Schmelzpunkt 60° nicht angegriffen wird. Marcusson²³⁾ beobachtete bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure (33% Anhydrid) auf Ceresin lebhaftes Aufschäumen, bei Paraffin nur geringen Angriff, machte jedoch keine zahlenmäßigen Angaben über diese Reaktion. Da bei der Behandlung von Ceresin-Paraffingemischen mit anhydridhaltiger Säure infolge Zerstörung des Ceresins Anreicherungen des Paraffins in der Mischung zu erwarten waren, wurde eine Reihe von Paraffinen und Ceresinen dementsprechend behandelt.

5 g Paraffin bzw. Ceresin werden auf siedendem Wasserbade im Rundkolben geschmolzen. Unter Umrühren mit einem Glasstabe werden 20 ccm rauchende Schwefelsäure (30% Anhydrid) zugesetzt und dann 5 Minuten unter gutem Umrühren erhitzt. (Nach weiteren 5 Minuten trat kein wahrnehmbarer Angriff mehr auf.) Das Reaktionsgemisch wird nach dem Erkalten mit Wasser verdünnt, durch ein Faltenfilter filtriert, worauf die wasserlöslichen Sulfosäuren möglichst mit Wasser entfernt werden. Dieses bei einigen Ceresinen sehr langwierige Auswaschen erübrigt sich, wenn man nach kurzem Auswaschen die Filter trocknet, mit Benzin extrahiert und das extrahierte Paraffin (bzw. Ceresin) in der Benzinslösung mit etwa 3% Bleicherde von Spuren färbender Bestandteile befreit²⁴⁾. Nach dem Filtrieren und Verjagen des Benzins wird der verbleibende weiße Rückstand gewogen und refraktometrisch geprüft.

Bei Ceresinen trat nach Eingießen der Säure und etwa ¼-min. Umrühren mit dem Glasstab im Gegensatz zu den reaktionsträgen Paraffinen starkes Aufschäumen

Tabelle 7.

Einwirkung von rauchender Schwefelsäure (30% Anhydrid) auf Paraffine und Ceresine.

A. Paraffine:			Raffinations-verlust %	vor nach		Veränderung n_D
Nr. Tab. 4		Schmp. °C		Einwirk. d. rauch. Schwefelsäure	n_D	
Amerik. Tafel	1	50/52	7,0	2,85	2,0	—0,85
dgl. Schuppen IV	5	52/54	3,6	2,0	0,8	—1,2
Polnisch Tafel	9	54/56	4,4	4,25	3,4	—0,85
Rangoon Tafel	10	58/60	3,2	5,2	4,6	—0,6
dgl.	11	74,5/75,5	4,8	13,6	12,4	—1,2
B. Reine Ceresine:			Nr. Tab. 2	vor nach		Veränderung n_D
				Einwirk. d. rauch. Schwefelsäure	n_D	
Polnisches	9	60/61	18,9	13,0	9,4	—3,6
dgl. a*)	1	60/62	25,6	14,2	9,0	—5,2
dgl. b*)	1	62/64	21,8	12,85	9,0	—3,85
dgl. c*)	1	62/64	11,4	11,6	9,2	—2,4
dgl.	10	70/71	15,0	20,3	18,4	—1,9
dgl.	11	71/72	34,0	24,0	20,0	—4,0
dgl.	12	72,5/74	40,0	16,8	13,3	—3,5
dgl.	3	74	38,8	14,8	10,4	—4,4
Rumänisches**)	13	75/76	70,0	22,1	19,1	—3,0
Kaukasisches**)	4	75/77	17,2	21,6	17,5	—4,1
Polnisches	5	77/78,8	46,9	18,2	12,8	—5,4
dgl.	8	85/87	25,6	23,0	17,9	—5,1

*) a mit 20%, b mit 33%, c mit 45% konz. Schwefelsäure aus gleichem Rohzokerit hergestellt.

**) Mit 40% Schwefelsäure aus Rohzokerit hergestellt.

der Masse unter Entweichen von SO₂ ein. Die Temperatur stieg hierbei in dem auf dem siedenden Wasserbad befindlichen Reaktionskolben bis zu 120°. Die Reaktion ebte in der dritten Minute wieder ab, und nach vier Minuten zeigte das Thermometer wieder 100°, die Tem-

²²⁾ Dgl., S. 255. ²³⁾ Chem.-Ztg. 39, 614 [1915].

²⁴⁾ Bei Versuchen neueren Datums gelang eine weitere Abkürzung des Verfahrens dadurch, daß die Schwefelsäure mit trockenem Kalkhydrat neutralisiert und die nach Zusatz der Bleicherde und ausgeglühtem Sand erhaltene pulverförmige Masse erschöpfend mit Benzin extrahiert wurde. Hierüber soll später noch eingehender berichtet werden.

²¹⁾ Engler-Höfer, Das Erdöl, Bd. I, S. 233.

peratur des Wasserbades, ein Zeichen für das Ende der Einwirkung.

Je nach der Menge Schwefelsäure, mit der das Ceresin vorher raffiniert war, verläuft die Einwirkung mehr oder weniger lebhaft, mit steigendem Raffinationsgrad des Ceresins tritt geringerer Substanzverlust und weniger starkes Sinken des Brechungsindex ein. Die Substanzverluste lagen bei Paraffinen zwischen 3,2 und 7%, bei naturreinen Ceresinen zwischen 11,4 und 47%, bei rumänischem Ceresin sogar bei 70% (s. Tab. 7), n_{90} verminderte sich bei Paraffinen um 0,8 bis 1,2, bei Ceresinen um 1,9 bis 5,4 Skalenteile.

Bei der fraktionierten Fällung mehrerer, mit rauchender Schwefelsäure behandelter Reinceresine (Tabelle 8) zeigten sich die Refraktometerzahlen und auch nicht unerheblich die Quotienten (4,2–9,4) im Vergleich zu den Quotienten (3,3–11,7) der ursprünglichen Ceresine stark erniedrigt, bei Ceresinen mit noch vorhandenem größeren Ölgehalt (Nr. 12 und 3 Tabelle 8) trat auch teilweise ein geringes Ansteigen der Quotienten ein, veranlaßt durch Zerstörung öligere Anteile von r.

Tabelle 8.

Einfluß der Behandlung von Ceresinen mit rauchender Schwefelsäure auf die Ergebnisse der fraktionierten Fällung.

Nr. d. Tab. 2	Schmp. °C	Rest r		Fällung 3		Rest r'		Q
		%	n_{90}	%	n_{90}	%	n_{90}	
9a*)	60/61	5,0	18,5	1,6	8,0	3,4	22,9	6,2
9b**)	—	3,9	8,2	1,1	6,3	2,9	10,0	4,2
1a*)	60/62	6,3	26,1	1,6	11,4	4,6	33,2	7,1
1b**)	—	4,8	12,5	2,3	5,7	3,5	15,4	4,4
10a*)	70/71	7,0	20,0	1,7	26,0	5,4	19,0	6,4
10b**)	—	6,9	15,0	1,7	18,4	5,2	15,0	4,8
11a*)	71/72	6,3	36,3	1,6	35,0	4,6	38,0	11,7
11b**)	—	5,5	26,3	1,4	25,0	4,1	27,0	9,4
12a*)	72,5/74	13,7	24,5	3,1	17,1	9,9	27,9	3,3
12b**)	—	6,8	18,6	1,5	9,0	5,3	21,8	4,5
3a*)	74	7,2	15,8	1,9	6,4	5,3	19,6	3,6
3b**)	—	6,5	16,3	1,4	8,0	5,1	20,6	4,4

*) a vor der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure.

**) b nach der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure.

7. Fraktionierte Fällung von Gemischen reiner Ceresine mit Paraffin.

Tabelle 9.

Fraktionierte Fällung von Mischungen von reinem Ceresin Schmelzpunkt 72,5/74 (Nr. 12, Tab. 2) mit Rangoon-Paraffin 58/60° (Nr. 10, Tab. 4)*).

Paraffinzusatz %	Schmp. °C	n_{90}	Rest r		Fällung 3		Rest r'		Q
			%	n_{90}	%	n_{90}	%	n_{90}	
0	72,5/74	16,8	13,7	24,5	3,1	17,1	9,9	27,9	3,3
5	72/74	15,8	11,5	26,2	2,7	11,7	8,7	28,5	(3,5)
10	72/74	14,4	13,8	23,7	2,2	9	10,1	27,2	2,7
20	70/72	11,3	13,1	19,5	2,9	5	10,0	28	2,1

*) Die Zahlen der Tabelle 9 sind wie bei den übrigen Tabellen Mittel aus je zwei meistens gut übereinstimmenden Werten.

10% Paraffinzusatz waren an $Q = 2,7$ nachweisbar. Bei weiterem Zusatz von 20–30–40–50% sinkt Q auf 2,0–1,96–1,44. 5% Zusatz war nicht mehr nachweisbar. Die Refraktometerzahlen waren wegen des mehr ceresinähnlichen Charakters des Rangoon-Paraffins durch die Paraffinzusätze nicht so stark gedrückt wie bei den älteren Zusätzen von Paraffin vom Schmelzpunkt 53° (Tabelle 1).

In polnischem Ceresin 1, Schmp. 60–62° (Tabelle 2), waren allerdings bei normaler Arbeitsweise erst 50% Zusatz an dem auf 3 herabgedrückten Q zu erkennen. (Bei 40% Zusatz $Q = 3,6$.)

Dies erklärt sich aus den im Vergleich zu Ceresin 12 hohen Refraktometerzahlen des Restes r' bei Ceresin 1, welche durch Rangoon-Paraffin wenig gedrückt werden, sowie dadurch, daß bei letzterem schon in Fällung 2 der größte Teil ausfällt, wodurch Fällung 3 und der dem Rest r' von Ceresin 1 im Gewicht fast gleiche Rest r' von Rangoon-Paraffin nur noch wenig Paraffin enthalten. Infolgedessen bleibt der Divisor r des Quotienten auch bei steigendem Rangoon-Paraffingehalt in Ceresin noch klein.

Ein schärferer Nachweis (weniger als 20% Paraffin) gelang durch Vorbehandlung der Ceresin-Paraffin-Mischung mit Chlorsulfonsäure, durch Nachraffination mit konzentrierter Schwefelsäure oder durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure (siehe Tabelle 11–14).

Amerikanisches Tafelparaffin 50/52° (Nr. 1, Tabelle 4) ließ sich bis zu 20% an $Q = 2$ im gleichen Ceresin, polnisches Tafelparaffin 54/56° (Nr. 9, Tabelle 4) im polnischen Ceresin, Schmp. 60/62,2° (Nr. 2, Tabelle 2), in gleicher Menge an $Q = 2,9$ erkennen.

In dem hochschmelzenden (77/78,8°) polnischen Ceresin 5 (Tabelle 2) ($Q = 3,4$) sind von sämtlichen zugesetzten acht Paraffinsorten, selbst eben noch Rangoon-Paraffin 58/60° in Mengen von 10% an $Q < 3,3$ nachweisbar (siehe Tabelle 10).

Tabelle 10.

Fraktionierte Fällung von polnischem Ceresin 5, Schmelzpunkt 77/78,8 (Nr. 5, Tab. 2) in Mischung mit 10% verschiedener Paraffine.

Zugesetztes Paraffin	Nr. Tab. 4	Schmp. °C	Rest r		Fällung 3		Rest r'		Q
			%	n_{90}	%	n_{90}	%	n_{90}	
0	—	—	15,0	27,3	3,7	20,1	11,3	31,4	3,4
Amerik. Tafel	1	50/52	15,4	23,0	4,3	14,4	10,6	25,9	2,6
Amerik. Schuppen III	2	50/52	16,5	21,9	4,8	12,4	11,7	28,5	2,4
Rangoon . .	3	51/53	15,0	23,0	4,2	11,8	10,8	27,4	2,6
Amerik. Schuppen IV	5	52/54	15,1	24,2	3,3	14,4	11,6	26,3	2,7
Amerik. Schuppen II	6	52/54	15,8	23,0	3,6	14,1	12,3	25,2	2,5
Amerik. Schuppen I	7	52/55	15,7	23,0	4,7	13,1	11,0	27,1	2,6
Polnisch. Tafel	9	54/56	14,2	25,0	3,9	14,4	10,8	27,6	3,0
Rangoon . .	10	58/60	14,3	26,0	3,8	16,4	10,5	30,1	3,25

Da aber weniger als 50% Rangoon-Paraffin in Ceresin 1 (natürlicher geringer Ölgehalt und hohe Refraktometerzahl) schwer nachweisbar waren, wurde das Prüfungsverfahren noch wie folgt verschärft:

8. Verschärfung des Paraffinnachweises durch Behandlung des Ceresin-Paraffingemisches mit Chlorsulfonsäure.

Der fraktionierten Fällung einer Mischung von Ceresin 1 mit 20% Rangoon-Paraffin ging eine Behandlung des Materials mit Chlorsulfonsäure voraus. Gemäß Tabelle 11 waren so 20% Rangoon-Paraffin noch an $Q = 3,2$ zu erkennen. (Reines Ceresin mindestens 3,3.)

Tabelle 11.

Fraktionierte Fällung von polnischem Ceresin 1, Schmelzpunkt 60/62° (Tab. 2), ohne und mit Zusatz von 20% Rangoon-Paraffin (Nr. 10, Tab. 4) nach der Chlorsulfonsäurebehandlung.

	Schmp. °C		Rest r		Fällung 3		Rest r'		Q
			%	n_{90}	%	n_{90}	%	n_{90}	
Reinceresin	60/62	unbehandelt	6,3	26,1	1,6	11,4	4,6	33,2	7,1
dgl.	—	mit Chlorsulfonsäure	6,1	18,3	1,4	8,9	4,7	22,4	5,1
dgl. mit 20% Rangoonparaffin	59/62	behandelt	6,4	11	1,7	5,1	4,7	15,2	3,2

9. Verschärfter Paraffinnachweis durch Nachraffination mit konzentrierter Schwefelsäure.

Die den Nachweis kleinerer Mengen Paraffin durch Erhöhung des Quotienten störenden öligen Anteile der Ceresine werden durch bloße Nachraffination mit weiteren 20% konzentrierter Schwefelsäure so weit zerstört, daß nach Tabelle 12–13 noch 10% amerikanisches und polnisches Tafelparaffin und mehr als 20% Rangoon-Paraffin 58/60° an $Q < 3,3$ im polnischen Ceresin 60/62° nachzuweisen waren. (In der Technik wird durch Raffination mit 20–25% Säure nur ein gelbes „naturfarbenes“, durch Raffination mit insgesamt 30–35% Säure ein weißes, sogenanntes „Ceresin prima“, mit 45% Säure ein rein weißes, sogenanntes „Ceresin hochprima“ bzw. „prmissima“ erhalten.)

Tabelle 12.

A. Fraktionierte Fällung von reinem Ceresin 60/62° Nr. 1, Tab. 2. (Mit verschiedenen Mengen Schwefelsäure raffiniert.)

Raffiniert mit Schwefelsäure %	Schmp. °C.	n_{90}	Rest r %	n_{90}	Fällung 3 %	n_{90}	Rest r' %	n_{90}	Q
20	60/62	13,5	6,3	26,1	1,6	11,4	4,6	33,2	7,1
35	62/64	12,9	5,9	21,7	1,1	8,8	4,8	26,2	5,9
45	62/63	11,6	5,2	18,9	1,3	10,5	3,9	22,2	6,3

B. Dasselbe, mit Zusatz von 10% amerikanischem Tafelparaffin 50/52°, fraktioniert gefällt.

Raffiniert mit Schwefelsäure %	Rest r %	n_{90}	Fällung 3 %	n_{90}	Rest r' %	n_{90}	Q
20	8,2	16,8	2,6	7,6	5,6	24,1	3,9
35	8,9	13,1	2,7	5,9	6,2	17,2	2,6
40	8,3	10,4	2,8	6,5	5,5	14,7	2,5

Tabelle 13.

Fraktionierte Fällung von Gemischen von Ceresin 60/62° (Nr. 1, Tab. 2) mit Paraffin, ohne und mit Nachraffination (20% konzentrierte Schwefelsäure).

a) Zusatz: 10% amerikan. Tafelparaffin 50/52°.

	Rest r %	n_{90}	Fällung 3 %	n_{90}	Rest r' %	n_{90}	Q
nicht nachraffin.	8,2	17	2,6	7,6	5,6	24,2	3,9
nachraffiniert . .	7,6	11,5	2,0	5,8	5,6	14,0	2,6

b) Zusatz: 10% polnisches Tafelparaffin 54/56°.

	Rest r %	n_{90}	Fällung 3 %	n_{90}	Rest r' %	n_{90}	Q
nicht nachraffin.	8,3	17,2	2,8	7,6	5,5	24,1	3,6
nachraffiniert . .	8,7	13,3	2,3	5,7	6,4	16,0	2,5

c) Zusatz: 10–30% Rangoon-Paraffin 58/60°.

Paraff.-Zus. %		Rest r %	n_{90}	Fällung 3 %	n_{90}	Rest r' %	n_{90}	Q
10	nicht nachraff.	7,6	24,2	3,2	8,8	4,3	31,2	5,3
10	nachraffiniert	6,1	17,7	1,6	8,2	4,5	20,0	4,7
20	nicht nachraff.	7,2	18,4	2,0	9,3	5,1	23,5	4,6
20	nachraffiniert	6,0	11,4	1,9	5,9	4,1	14,0	3,3
30	nicht nachraff.	7,9	17,1	2,4	6,8	5,4	22,0	3,6
30	nachraffiniert	6,2	10,6	2,2	4,7	4,0	13,0	2,9

10. Verschärfter Paraffinnachweis durch Behandlung mit rauchender Schwefelsäure.

Gemäß Tabelle 14 sind bei Vorbehandlung mit rauchender Schwefelsäure (20 ccm auf 5 g Substanz, siehe Vorschrift unter Abschnitt 6) auch erheblich

weniger als 20% Zusatz von Rangoon-Paraffin zu Ceresin an $Q = 2,7$ nachweisbar.

Tabelle 14.

Einfluß der Behandlung mit rauchender Schwefelsäure auf Q.

		Schmp. °C.	Rest r %	n_{90}	Fällung 3 %	n_{90}	Rest r' %	n_{90}	Q
Polnisches Ceresin 1 (Tab. 2)	vor der Behandlung . .	60/62	7,2	18,4	2	9,3	5,1	23,5	4,6
Schmp. 60/62° mit 20% Rangoon-Paraffin 58/60°	nach der Behandlung . .	59/62	6,1	8,5	1,7	3,8	4,4	12,6	2,7

11. Versuche zum verschärften Paraffinnachweis

a) durch fraktionierte Fällung von 5 g an Stelle von 2 g Ausgangsmaterial führten zu keinem Erfolg;

b) durch Bildung eines anderen Quotienten.

Bei der fraktionierten Fällung von Ceresin-Paraffin-Mischungen steigen die Gewichtsmengen von F_2 und F_3 , besonders von F_2 , in der Regel mit wachsendem Paraffinzusatz, während n_{90} stärker sinkt. Es war also zu versuchen, durch Bildung eines nur auf die Gewichte und Brechungsindices von F_2 und F_3 gestützten Quotienten den Paraffinnachweis zu verschärfen, da Rest r' bei Reinceresinen zuweilen sehr hohe n_{90} zeigt und hierdurch sehr hohe Quotienten verursacht, besonders dann, wenn außerdem auch g nicht nur bei Reinceresinen, sondern auch bei ceresinähnlichen Paraffinen sehr klein ist. Bei Nr. 10 und 11, Tabelle 4, beträgt z. B. $g = 3,0$ –4,9. Bei Bildung des Divisors

$$\frac{n_{90}(F_2) + n_{90}(F_3)}{g_{F_2} + g_{F_3}}$$

würde bei den Ceresinen 1, 2 und 12 der Tabelle 2 ein Quotient $< 1,9$ nach folgender Übersicht eine Verfälschung anzeigen.

* % Paraffinzusatz zum Ceresin ¹⁾	0	5	10	20	30	40	50
neuer Quotient . .	1,9–3,3	1,2–1,7	1,2–1,7	0,6–1,1	0,5–0,9	0,4–0,9	0,2–0,7

*) Reinceresine aus Tabelle 2.

Der neue Quotient 1,9–3,3 trifft zwar für die meisten früher (Tabelle 1) untersuchten Reinceresine, bei denen er zwischen 0,65 und 5,8, davon in drei Fällen unter 1, und bei 10% Paraffinzusatz zwischen 0,2 und 1,05, davon in einem Falle über 1 liegen würde, nicht zu. Er läßt sich aber zur Reinheitsprüfung insoweit verwerten, als bei zu niedrigem neuen Quotienten und Verdacht auf Paraffinzusatz bei über 3 liegendem normalen Quotienten das verdächtige Ceresin nach Abschnitt 6 bzw. 9 und 10 nachraffiniert und Q dann erneut durch fraktionierte Fällung usw. geprüft würde.

12. Ergänzung der im Abschnitt 1 gegebenen Vorschriften zum Paraffinnachweis.

Bei naturgelben Ceresinen und solchen mit hohem natürlichen Ölgehalt, der die hohe Refraktometerzahl der Reste r und r' veranlaßt und leicht merkliche Mengen Paraffinzusatz übersehen läßt, wird das untersuchte Ceresin nach Lach und v. Boyen nachraffiniert und dann erneut nach der Vorschrift des Abschnitts 2 fraktioniert gefällt. Ist der Quotient dann noch $> 3,2$, trotzdem die 2. und 3. Fällung paraffinartig aussehen, so wird das Ceresin nach Abschnitt 6, Abs. 2, mit rauchender Schwefelsäure behandelt und nochmals fraktioniert.

Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Der Nachweis von Paraffinzusätzen läßt sich durch weitgehende Zerstörung der natürlichen öligen Bestand-

teile des Ceresins mit konzentrierter oder rauchender Schwefelsäure bzw. Chlorsulfonsäure wesentlich verschärfen. (Nachweisbarkeitsgrenze in der Regel 10% und darunter, bei Zusatz von Rangoon-Paraffin 58/60° und Raffination mit rauchender Säure < 20%.)

2. Auch durch Bildung eines neuen Quotienten (siehe unter 11 b) kann unter Umständen das Verfahren verschärft werden.

3. Abgesehen von den bereits bekannten Unterschieden, wurden charakteristische, in der Konstitution begründete, physikalische und chemische Unterschiede (Viscosität und Dispersion vor und nach dem Behandeln mit Chlorsulfon- und rauchender Schwefelsäure) zwischen reinen Ceresinen und technischen Paraffinen festgestellt, welche in schwierigeren Fällen die Analyse erleichtern. [A. 36.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Eichflüssigkeiten für Viscosimeter.

Von Dr. D. KRÜGER.

Technisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 20. März 1928.)

Die Mehrzahl der für praktisch-technische Zwecke gebrauchten Viscosimeter bedarf der Eichung mit einer Flüssigkeit bekannter Viscosität. Die Wahl der Eichflüssigkeit hat sich nach dem Typus des betreffenden Viscosimeters, der seinerseits durch die Natur der zu untersuchenden Lösung gegeben ist, zu richten. Während für Kapillarrisicosimeter mit enger Kapillare (Viscosimeter nach Ostwald, Hess u. a.) und anderer für die Untersuchung relativ dünnflüssiger Lösung bestimmter Apparate fast ausschließlich Wasser als Vergleichsflüssigkeit benutzt wird — unter Umständen empfiehlt sich auch die Anwendung von Flüssigkeiten mit noch geringerer Viscosität, die leicht in genügender Reinheit herstellbar sind, wie Aceton oder Äther —, ist Wasser zur Eichung gerade der in der Technik weitverbreiteten Viscosimeter (Kugelfallviscosimeter, Kapillarrisicosimeter mit weiter, kurzer Kapillare usw.) zur Untersuchung relativ zähflüssiger Stoffe oder Lösungen (Öle, Lacke, Leimlösungen usw.) ungeeignet. Hier kommen Flüssigkeiten in Betracht, deren Viscosität annähernd ebenso hoch ist wie die Viscosität des zu untersuchenden Materials. Häufig werden Ricinusöl oder andere Öle als Eichflüssigkeit benutzt. Es ist jedoch nicht möglich, von diesen Ölen stets gleiche Qualitäten auszuwählen oder zu erhalten, und die Abhängigkeit ihrer Viscosität von der Herstellungsart sowie der Einfluß von Licht und Luft sind nicht näher untersucht worden. Die in der Literatur angegebenen Werte schwanken daher z. B. für Ricinusöl um 2–3%, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Absolute Viscosität von Ricinusöl (Centipoise)¹⁾

	Hyde ²⁾	Kahlbaum u. Räber ³⁾	Gibson u. Jacobs ⁴⁾
20°	10,15	9,86	9,90
30°	4,68	4,51	—

Hochkonzentrierte Glycerinlösungen sind wegen ihrer Hygroskopizität als Eichflüssigkeit nicht empfehlenswert. Am geeignetsten erscheinen demnach Rohrzuckerlösungen, deren Viscosität bis zu einer Konzentration von 40% von verschiedenen Autoren

bestimmt worden ist^{5, 6, 7, 8)}. Präzisionsmengen bis zu 60%igen Lösungen für den Temperaturbereich von 0 bis 100° wurden von Bingham und Jackson⁹⁾ ausgeführt. Da die Originalarbeit deutschen Lesern verhältnismäßig schwer zugänglich und daher, wie die Veröffentlichung von v. Mühlendahl¹⁰⁾ beweist, auch an der Frage interessierten Kreisen unbekannt ist, mag ein Auszug der Daten von Bingham und Jackson hier mitgeteilt werden; sie weichen, wie man sieht, von den Ergebnissen v. Mühlendahls, der ja auch ausdrücklich keinen Anspruch auf Genauigkeit erhebt, beträchtlich ab.

Absolute Viscosität von Rohrzuckerlösungen (Centipoise).

Temp. °C	Gewichtsprozent Rohrzucker					Beobachter
	10	20	30	40	60	
15		2,267		7,468	74,6	Bingham u. Jackson
20		1,960		6,200	56,5	
25		1,704		5,187	43,86	
15					67,6	nach der Formel von Mühlendahl berechnet
20					49,8	
25					36,75	
15	1,518	2,212		7,30		Hosking
20	1,328	1,910		6,07		
25	1,173	1,674		5,08		
20	1,33	1,89	3,24			Powell
25	1,17	1,70	2,75	5,12		
20	1,362	1,934	3,140			Burckhard
25		1,731				Bingham, Schlesinger u. Coleman ¹¹⁾

Die Ergebnisse von Hosking sind wahrscheinlich weniger zuverlässig als diejenigen von Bingham und Jackson.

Es ist in der Literatur oft darauf hingewiesen worden, wie wünschenswert es wäre, wenn bei Messungen der spezifischen Viscosität stets derselbe Standard mit genau definierter Viscosität zugrunde gelegt würde, um die Ergebnisse verschiedener Autoren leichter vergleichbar zu machen. [A. 43.]

⁵⁾ Hosking, Philos. Magazine (5) 49, 274 [1900].

⁶⁾ Powell, Trans. Chem. Soc. London 105, 1 [1914].

⁷⁾ Burckhard, Ztschr. Rübenzuckerind. 1874, 99.

⁸⁾ H. Green, Trans. Chem. Soc. London 93, 2023 [1908]; weitere Literatur über spezif. Viscosität vgl. Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen.

⁹⁾ Scient. Papers Bur. of Standards Nr. 298 [1917].

¹⁰⁾ Ztschr. angew. Chem. 40, 1318 [1927].

¹¹⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 37, 27 [1916].

¹⁾ 1 Centipoise ist der hundertste Teil der absoluten Einheit der Viscosität im CGS-System.

²⁾ Report of the Lubricants and Lubrication Engineering Committee, Departm. of Science and Ind. Res., Great Britain 1920, 110.

³⁾ G. W. A. Kahlbaum u. S. Räber, Kais. Leop.-Carol. D. Akad. d. Naturf., Halle 84, 203 [1905].

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London 117, 473 [1920].