

duct zu erzielen, vor dem Trocknen einmal geschwefelt, die Birnenschnitze dagegen waren, um ihnen das im Handel beliebte transparente Aussehen zu geben, vor dem Dörren gedämpft worden.

Die Untersuchung der Früchte erfolgte derart, dass dieselben zunächst in geräumigen Platinschalen vorsichtig verkohlt wurden. Die mit verdünnter Salpetersäure ausgelaugte Kohle wurde vollständig verascht und gleichfalls in Salpetersäure gelöst. Nach dem Eindampfen wurde mit heisser verdünnter Salzsäure aufgenommen, mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat nach Übersättigung mit Ammoniak mit Schwefelammonium behandelt. Der dabei erhaltene Niederschlag wurde nach dem Auswaschen in Salpetersäure gelöst und aus der Lösung nach dem Neutralisiren Eisen, Thonerde und Phosphorsäure gefällt. Aus dem essigsauren Filtrat wurde zum Schluss das Zink durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und als Zinkoxyd gewogen. Nach dieser Methode wurden folgende Zinkmengen gefunden, und zwar in 100 g Dörrobst (mit handelsüblichem Wassergehalt):

Apfelscheiben:	Probe a:	0,031
	- b:	0,021
Apfelstücke:	Probe a:	0,023
	- b:	0,027
Birnenschnitze:	Probe a:	0,020
	- b:	0,026

Die untersuchten Proben weisen alle einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an Zink auf, einen Gehalt, der kaum hinter dem durchschnittlichen Gehalt der amerikanischen Äpfelschnitze zurückbleiben dürfte. Um in dieser Hinsicht ein sicheres Urtheil zu gewinnen, habe ich die Untersuchung weiterer Proben deutschen Dörrobstes in Angriff genommen, auch solcher, welche in grösseren Betrieben hergestellt sind.

Bezüglich der Frage, ob die obigen Zinkmengen als gesundheitsschädlich zu betrachten sind, möchte ich auf einen Umstand hinweisen, welcher in den mir zugänglich gewordenen Äusserungen über diese Frage meines Erachtens nicht genügend berücksichtigt ist, die Thatsache nämlich, dass das Dörrobst vor dem Genuss mit reichlichen Mengen Wassers zuerst aufgequellt und dann gekocht wird. Die Menge des Dörrobstes wird dadurch schon, wenn man ein Compott ohne erhebliche Mengen von Sauce darstellt, je nach der Qualität der Früchte auf das Dreis- bis Fünffache vermehrt. Besonders Apfel-

schnitte von guter Beschaffenheit nehmen sehr reichliche Mengen von Wasser auf. 25 bis 30 g Ringäpfel ergeben schon eine sehr reichliche Portion Compott. Jedenfalls liegt die Gefahr nahe, dass man die dem Körper zugeführte absolute Zinkmenge überschätzt, wenn man, wie es in der Regel geschieht, nur mit dem Gehalt der nicht zubereiteten Dörrfrüchte rechnet.

Über die Gewichtsveränderungen der dem Einflusse der Luft ausgesetzten trocknenden Öle.

Von

Dr. Richard Kissling.

Nebensächliche Umstände haben mich veranlasst, noch einige Versuche in der oben bezeichneten Richtung anzustellen, deren Ergebnisse mir in mehr als einer Beziehung von allgemeinem Interesse und daher mittheilenswerth zu sein scheinen.

Zunächst (vergl. Tabelle I) handelt es sich um die Führung des Nachweises, dass das von mir früher einmal ganz beiläufig in Vorschlag gebrachte Prüfungsverfahren für „gekochtes“ Leinöl, welches darin besteht, dass die betr. Ölprobe in einer bestimmten, mehrere Millimeter betragenden Schichtdicke der Einwirkung der Luft ausgesetzt und dann bezüglich der Gewichtsveränderung, die sie erlitten hat, geprüft werde, dass dieses Verfahren — sage ich — eindeutige Ergebnisse liefere und daher an und für sich brauchbar sei.

Mehr habe ich, wie ich ausdrücklich hervorheben möchte, nicht behauptet; insbesondere habe ich mich nicht zu der Frage geäußert, welchen praktischen Werth dieses Prüfungsverfahren besitze, denn zur Beantwortung dieser Frage fehlt mir das experimentelle Rüstzeug.

Die Ölproben — einerseits sog. „gekochtes“ Leinöl (vergl. Tabelle I), andererseits Mischungen dieses Leinöles mit verschiedenartigen Mineralölen (Schmierölen) (vergl. Tabelle II) — wurden in kreisrunden, geradwandigen Krystallisirschalen, deren innere Bodenfläche 44 qc, deren Wandhöhe 20 mm beträgt, der Einwirkung der Luft ausgesetzt. Über die Beschaffenheit der drei Mineralschmieröle geben folgende Zahlen Auskunft:

	Spec. Gew. bei 15°	Entzündungs- punkte	Viscosität bei 25° verglichen mit der- jenigen des destill. Wassers bei 20°	Farbe
Mineralöl I	0,870	230°	3,6	hellgelb
„ II	0,890	245	7,0	mittelgelb
„ III	0,908	260	28,0	do.

Wenn man die Zahlen der beiden Tabellen überblickt, so wird man den Eindruck erhalten, dass die mittels des von mir in Vorschlag gebrachten Prüfungsverfahrens erhaltenen Ergebnisse durchaus vergleichbar sind. Ob sich aus ihnen ein Schluss ziehen lässt auf den technischen Werth der untersuchten Ölprobe, diese Frage habe ich nicht berührt.

Man hat nun gesagt, das in Rede stehende, früher schon von Cloëz in Vorschlag gebrachte Untersuchungsverfahren sei deswegen unbrauchbar, weil sich bei irgendwie dickerer Schichtendicke des zu prüfenden Öles auf demselben alsbald eine Ölhaut bilde, welche die unteren Schichten der Einwirkung des Luftsauerstoffs entziehe. Zur besseren Bekräftigung dieser Ansicht hat man Mulder's Autorität in Anspruch genommen. Dieser Forscher äussert sich nach J. Müller's herzlich schlechter Übersetzung seines grundlegenden Werkes über die Chemie der austrocknenden Öle auf S. 128 folgendermassen: „Die trocknenden Öle waren dabei (d. h. bei Cloëz' Versuchen) runzlig geworden. Wo dieses stattfand, war die Lage zu dick und war der unter der Oberfläche befindliche Theil zu sehr der Einwirkung des Sauerstoffs der Luft entzogen. Die äusserste Lage bildet einen fast undurchdringlichen Firniss für das darunter Liegende und das Resultat kann dann nicht anders als mangelhaft sein. Bemerkenswerth ist, dass Cloëz nicht bedachte, dass auf diese Weise alle seine Mühe zu keinem Resultate führte, sondern nur dann richtig erhielt (sic!), wenn er das Öl in dünnen Lagen angewendete.“

Man wird mir zugeben, dass diesen Ausführungen Mulder's nichts irgendwie Beweiskräftiges anhaftet. Man kann sich sehr wohl vorstellen, dass diejenige Probe „gekochten“ Leinöles, — nur von der Prüfung dieses Productes habe ich, wie ich nochmals ausdrücklich hervorhebe, gesprochen —, bei der sich die grösste Gewichtszunahme und die schnellste Hautbildung zeigt, auch den grössten technischen Gebrauchswert besitze. Ob dem so ist, lasse ich dahingestellt, aber es scheint mir kein stichhaltiger Grund für die Ansicht vorzuliegen, dass Cloëz' von mir neuerdings zur Discussion gestellte Methode deshalb unbrauchbar sei, weil sich am Schlusse des Versuches unter der Ölhaut noch unoxydirtes Leinöl befindet. Wie sich in dieser Hinsicht andere Öle, z. B. chinesisches Holzöl, verhalten, das ist eine Frage, die vorläufig für mich nicht in Betracht kommt.

Ein völlig anderes Gesicht erhält aller-

dings die ganze Frage bei Betrachtung der Ergebnisse, welche die von mir mit Mischungen von „gekochten“ Leinölen und Mineral-schmierölen angestellten Versuche geliefert haben. Wenn eine solche gleichtheilige Mischung ebensoviel, wenn eine 50 Proc. Mineralöl enthaltende Mischung sogar mehr Sauerstoff in der Zeiteinheit aufnimmt als reines „gekochtes“ Leinöl, dann ist es allerdings um die technische Bedeutung der in Rede stehenden Untersuchungsmethode schlecht bestellt. Aber die sämmtlichen in Tabelle II zusammengestellten Daten der zahlreichen Doppelbestimmungen lassen erkennen, dass die Genauigkeit der Methode eine ziemlich grosse, und die Angst vor der dicken Ölschicht ganz unbegründet ist.

Zu den einzelnen Versuchsergebnissen möchte ich noch Folgendes bemerken. Zunächst fällt auf, dass auch unter ganz gleichartigen äusseren Bedingungen die Sauerstoffaufnahmen bez. die Gewichtsveränderungen, besonders in den ersten 24 Stunden, so ungleichmässig sind. Es wird sich wohl nur schwer ein stichhaltiger Grund dafür finden lassen, warum bei den Parallelversuchen I und II der ersten (vergl. Tabelle I) und Ia und 1b der zweiten Versuchsreihe (vergl. Tabelle II) die Gewichtszunahmen um fast 100 Proc. von einander abweichen. — Dass bei den Versuchen VII und VIII der ersten Versuchsreihe (Tab. I) die Gewichtszunahmen in den ersten 24 Stunden so gering sind, hat darin seine Ursache, dass die betr. Ölprobe einer längere Zeit verkorkt gewesen halbgefüllten Flasche entnommen wurde. Infolgedessen besass das Öl einen verhältnissmässig hohen Gehalt an flüchtigen Zersetzungsproducten, die durch ihre Verdunstung die anfängliche Gewichtszunahme verringerten.

Von besonderem Interesse sind ferner die Unterschiede in dem Verhalten der Ölmischungen. Bei den ersten drei Versuchen mit 10, 20 und 30 Th. Mineralölen verhalten sich die Gewichtszunahmen umgekehrt proportional dem Mineralölzusatz. Bei Versuch IV und V mit einer 50 Th. Mineralöl enthaltenden Mischung sind die Gewichtszunahmen jedoch grösser als bei irgend einem der übrigen, mit reinem Leinöl oder einer Ölmischung angestellten Versuche. Es muss dieses auffallende Ergebniss wohl in der Weise erklärt werden, dass bei der 50 Proc. des dünnflüssigsten Mineralöles enthaltenden Mischung die Diffundirbarkeit des Sauerstoffs in das Öl am meisten begünstigt wurde, mehr also als bei unvermischem Leinöl, mehr als bei den 10, 20 und 30 Proc. enthaltenden Mischungen und erheblich mehr

Tabelle I.
Versuche mit „gekochtem“ Leinöl.

Datum der Wägungen	Versuch	I		II		Datum der Wägungen		III		IV		Datum der Wägungen		V		VI		Datum der Wägungen		VII		VIII	
		g	Proc.	g	Proc.	g	Proc.	g	Proc.	g	Proc.	g	Proc.	g	Proc.	g	Proc.	g	Proc.	g	Proc.	g	Proc.
18./7.	Angewandte Ölmenge in g	4,6540	—	4,7240	—	2./8.	—	4,6335	—	4,6535	—	8./8.	4,7770	—	4,6710	—	12./9.	4,6650	—	4,6420	—	—	—
19./7.	Gewichts- zunahme	0,0367	0,789	0,0715	1,514	3./8.	Proc.	0,0345	0,745	0,0465	0,998	9./8.	0,0825	1,727	0,0670	1,434	13./9.	0,0050	0,107	0,0020	0,043	Proc.	Proc.
20./7.		0,1030	2,213	0,1015	2,149	4./8.	Proc.	0,1165	2,514	0,1225	2,629	10./8.	0,0840	1,758	1,010	2,162	14./9.	0,0730	1,565	0,0935	2,122	Proc.	Proc.
21./7.		0,0435	0,930	0,0240	0,510	5./8.	Proc.	0,0350	0,755	0,0270	0,580	11./8.	0,0215	0,450	0,0250	0,535	15./9.	0,0810	1,736	0,0760	1,637	Proc.	Proc.
22./7.		0,0040	0,080	0,0010	0,020	6./8.	Proc.	0,0100	0,216	0,0075	0,161	12./8.	0,0060	0,126	0,0050	0,107	16./9.	0,0270	0,579	0,0100	0,215	Proc.	Proc.
23./7.		0,0020	0,040	0,0020	0,040	7./8.	Proc.	0,0020	0,040	0,0025	0,050	13./8.	0,0005	0,011	0,0005	0,011	17./9.	0,0045	0,096	0,0015	0,032	Proc.	Proc.
	Summe	—	4,052	—	4,233			—	4,270	—	4,418		—	4,072	—	4,249		—	4,083	—	4,049		

Tabelle II.

Versuche mit Mischungen von „gekochtem“ Leinöl und Mineralöl.

Datum der Wägungen	Versuch	I		II		III		Datum der Wägungen	IV		V		Datum der Wägungen	VI		VII		Datum der Wägungen	VIII		IX								
		g	Proc.	g	Proc.	g	Proc.		g	Proc.	g	Proc.		g	Proc.	g	Proc.		g	Proc.									
18. 7.	Mischungsverhältnis Angewandte Ölmenge in g	100 Th. gek. Leinöl 10 - Mineralöl I	4,6085	a	b	100 Th. dgl. 20 - dgl.	4,6065	a	b	100 Th. dgl. 30 - dgl.	4,6100	b	2,8	4,5690	—	4,5760	—	8,8	4,5270	—	4,5425	—	12,9	4,5720	—	4,5430	—		
		Gewichts- zunahme	0,0447	0,9700	0,0817	1,7520	0,0648	1,3970	0,0615	1,3350	0,0649	1,4080	0,0641	1,4038	3,8	0,0965	2,1120	0,0883	1,930	9,8	0,0805	1,7780	0,0731	1,702	13,9	0,0555	1,2140	0,0530	1,167
			0,0928	0,2130	0,0788	1,6900	0,0827	1,7330	0,0680	1,5100	0,0763	1,6550	0,0728	1,5684	4,8	0,0880	1,2690	0,0620	1,355	10,8	0,0468	1,0340	0,0450	0,991	14,9	0,0390	0,8530	0,0360	0,792
			0,0460	1,0200	0,0320	0,6900	0,0385	0,8300	0,0415	0,9000	0,0365	0,7905	5,8	0,0205	0,4490	0,0200	0,481	11,8	0,0290	0,6410	0,0260	0,572	15,9	0,0225	0,4920	0,0200	0,484		
			0,0080	0,1700	0,0032	0,0650	0,0055	0,0600	0,0090	0,1900	0,0055	0,0600	0,0065	0,0706	6,8	0,0160	0,3500	0,0182	0,398	12,8	0,0177	0,3910	0,0170	0,374	16,9	0,0150	0,3280	0,0140	0,308
23. 7.		0,0060	0,1250	0,0030	0,1100	0,0050	0,1100	0,0045	0,0950	0,0050	0,1037	7,8	0,0155	0,3330	0,0170	0,371	13,8	0,0140	0,3090	0,0145	0,319	17,9	0,0100	0,2190	0,0110	0,242			
Summe		—	4,298	—	4,307	—	4,180	—	4,045	—	4,008	—	3,936	—	—	4,519	—	4,536	—	—	4,153	—	3,958	—	—	2,993	—		

als bei den 100 Proc. dickflüssigerer Mineralöle enthaltenden Gemischen. Dass der Flüssigkeitsgrad des zu oxydirenden Öles von wesentlicher Bedeutung ist, ergibt sich unzweideutig aus den Versuchen VI, VII und VIII, IX (Tabelle II), denn die beiden Ölgemische unterscheiden sich nur dadurch von einander, dass im ersteren Fall ein Mineralöl von mittlerer, im zweiten ein solches von hoher Viscosität zur Verwendung kam.

Elektrochemie.

Elektrischer Schmelzofen mit einseitiger Schüttung. Nach W. Rathenau (D.R.P. No. 99 232) ist die Vorwärmung der Rohstoffe in dem Ofen, Fig. 253, entsprechend

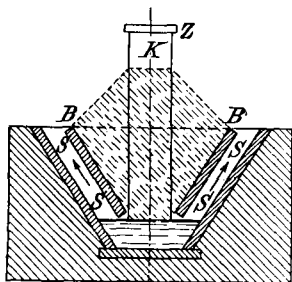


Fig. 253.

Pat. 86 226 (d. Z. 1896, 262), insofern unvollkommen, als die Stichflamme gegen dasselbe durch eine (Kohlen-)Platte isolirt ist und die strahlende Wärme des Lichtbogens nur einen kleinen Theil des Materials trifft, wogegen sie theilweise durch die Abzugskanäle *S* entweicht. Diesem Übelstand wird abgeholfen, indem man den Ofen an der Grundfläche erweitert und ihn gleichzeitig in der Weise erhöht, dass die Abzugsöffnung nicht mehr in unmittelbarer Nähe des Lichtbogens liegt. Bei der durch die Fig. 254 schematisch

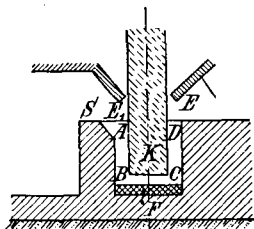


Fig. 254.

dargestellten Anordnung entsteht die neue Schwierigkeit, dass der entstehende Hohlraum *ABCDEE₁* sich nahezu vollständig mit Rohmaterial anfüllt und dass infolge

dessen die Wirkung des Abzugskanals *S* aufgehoben wird, die in der Abführung der Stichflamme ohne Aufwirbeln des Materials besteht. Zur Beseitigung dieser Schwierigkeit wird die Entfernung der Kohlenelektrode *K* von den Endpunkten der (Kohlen-) Balken *E* und *E₁* so weit verringert und die freibleibende Spalte durch Holzkohle verschlossen, dass an dieser Stelle kein Rohmaterial mehr durchfallen kann. Ferner wird das Material in der Weise zwischen *E* und *D* der Elektrode zugeführt, dass eine einseitige Schüttung entsteht, die an der Basis nur wenig über die Kohlenelektrode hinausreicht. Die Schüttung *T* (Fig. 255)

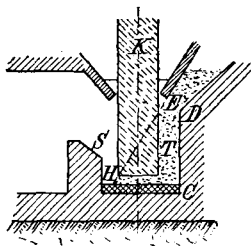


Fig. 255.

hat nunmehr die Form *CDEH*; sie wird an ihrer Grundfläche zwischen *H* und der Elektrode von der Stichflamme leicht durchbrochen, ohne dass von dem Material, das an dieser Stelle schon im Zustand der Sinterung ist, allzuviel nachstürzt. Wenn auch die Schüttung die Form einer Kegelfläche nicht in jedem Zeitpunkt bewahrt, so hat doch die Erfahrung gezeigt, dass die einseitige Vertheilung der Masse bei vieltägigem Betrieb des Ofens erhalten bleibt.

Verwendet man einen Ofen, bei dem das fertige geschmolzene Product durch Abstechen entfernt wird, so empfiehlt es sich, eine Vorkehrung zu treffen, die es verhindert, dass einerseits beim Abstechen zu viel Rohmaterial vom Fluss mitgenommen wird, und andererseits nach dem Abstich zu grosse Mengen frischen Materials in den Lichtbogen gelangen. Dies wird verhindert, indem man in der Höhe von *D* einen Schieber, bestehend aus einem Kohlenblock oder dergl., anbringt, mittels dessen man die Zufuhr des Materials unterbrechen kann. Genügende Zeit vor dem Abstich wird der Schieber geschlossen. Das im Ofen befindliche Rohmaterial ist alsdann bis zum Zeitpunkt des Abstichs verbraucht; ist dieser beendet, so wird der Schieber allmählich geöffnet, so dass das kühlere Material nicht allzu plötzlich in den Lichtbogen gelangen und die umgebende Temperatur erniedrigen kann, dass ein theilweises Erstarren des neu entstandenen Productes eintritt.