

Die Bestimmung der Löslichkeit von Salzgemischen bei Temperaturen, die den Siedepunkt der gesättigten Lösung wesentlich überschreiten.

Von

HERM. THIELE UND ROB. CALBERLA.

(Eingeg. d. 28./4. 1906.)

Während innerhalb des Temperaturintervalls zwischen Gefrier- und Siedepunkt der gesättigten Lösungen von einer sehr großen Anzahl von Salzen die Beziehungen, die zwischen der Temperatur und den auflösbaren Substanzmengen bestehen, zum Teil wiederholt erforscht worden sind, finden sich über die Löslichkeit bei höheren Temperaturen in der Literatur nur spärliche Angaben.

So ist z. B. die für die Theorie der Kesselsteinbildung so wichtige Frage des Verhaltens des Calciumsulfats bei hohen Temperaturen, bzw. die Frage des Einflusses anderer Salze auf die Löslichkeit des Gipses leider auch heute noch nicht endgültig geklärt. Ein wesentlicher Grund für die spärliche Bearbeitung dieses Gebietes dürfte in technischen Schwierigkeiten zu suchen sein. Selbst in dem angeführten Falle, bei dem die Apparatur durch den Dampfkessel anscheinend direkt gegeben ist, ist die Entnahme der Probe u. U. sehr erschwert. Bei der Entnahme von Kesselwasserproben aus den Hähnen der Wasserstandsgläser gelangt in die Proben leicht eine nicht unerhebliche Menge Kondenswasser. Aber auch in den Fällen, in denen der obere Hahn sehr gut schließt, oder die Entnahme aus dem unteren Probierhahn erfolgt, sind die abgelassenen Proben oft stark getrübt, und es ist nicht zu entscheiden, in welcher Weise die Ausscheidungen durch den Temperaturabfall von 180° (bei 10 Atm.) auf 100° vermehrt oder aufgelöst worden sind.

Als vor mehreren Jahren an uns die Aufgabe herantrat, die Löslichkeit von Salzgemischen (es handelte sich um die Löslichkeit von Natronsalpeter und Kochsalz) bei Temperaturen, die über dem Siedepunkt der gesättigten Lösungen lagen, zu untersuchen, zeigte es sich, daß die Lösung der Aufgabe fast noch mehr technische Schwierigkeiten bietet als zu vermuten ist.

Zuerst wurde versucht, die in einem gewöhnlichen Autoklaven hergestellte Salzlösung unter Druck abzulassen oder in ein im Dampfraum befindliches Gefäß zu drücken. Sämtliche in dieser Richtung angestellten Versuche ließen aber so vielseitige Bedenken aufkommen, daß wir uns entschlossen, diese Methodik ganz zu verlassen.

Bessere Erfolge waren zu erwarten, wenn die Herstellung der Lösung und die Filtration von dem Ungelösten in einem verschlossenen, allseitig geheizten Gefäß vorgenommen werden konnten.

Es lag nahe, hierzu ein beiderseits geschlossenes Rohr, das in der Mitte durch ein Filter getrennt war, zu verwenden. In diesem Falle ist es nötig, das Rohr zu evakuieren, damit die Filtration ermöglicht wird. Dieses anscheinend einfache und technisch leicht ausführbare Verfahren gibt aber zu nicht unerheblichen Zweifeln Anlaß. Nach der Filtration befindet sich in dem einen Teile des Rohres das Salzgemisch mit einem Rest der Lösung — im gegebenen Falle also

gesättigte Lösung und zwei Salze als Bodenkörper. Hieran ändert sich auch beim Abkühlen nichts. In dem anderen Teile befindet sich zuerst eine gesättigte Lösung und neben dieser nur ein Bodenkörper. Im gegebenen Falle NaNO_3 . Die Tension in beiden Teilen wird deshalb nicht die gleiche sein. Der Teil mit höherer Tension wird deshalb dauernd Wasserdampf nach dem mit geringer Tension schicken. Ein gleicher Effekt wird im luftleeren Raum schon durch sehr geringe Temperaturunterschiede der beiden Teile, die sich sehr schwer vermeiden lassen, hervorgerufen. Es war deshalb nötig, die Luft in dem Rohr zu lassen und durch eine seitliche Leitung die Filtration zu ermöglichen. Aus diesen Erwägungen entstand das in Fig. 1 abgebildete Rohr.



Fig. 1.

Ein weiteres Erfordernis für das Gelingen der Versuche war eine allseitig vollkommen gleichmäßige Erhitzung des Versuchsrohres. Wir wendeten für diesen Zweck Dampf an, der in einem kleinen Dampfkessel erzeugt wurde. Dieser hatte etwa 5 Liter Wasser Inhalt und war mit Wasserstandsrohr, Manometer, Sicherheitsventil, Speisevorrichtung und Dampfabsperrventil ausgerüstet und wurde mit Gas geheizt. Durch verschiedene Belastungen des Sicherheitsventils und Regulierung der Gaszufuhr ließ sich der Kessel stundenlang auf derselben Spannung halten. Das Versuchsrohr wurde an dem langen Thermometertubus des durch Fig. 2 dargestellten eisernen Rohres gebunden. Dies Rohr stand durch ein biegsames Metallrohr mit dem Versuchskessel in Verbindung. Das eiserne Rohr war in einer Gabel so befestigt, daß es in der Richtung seiner Achse schwingen konnte.

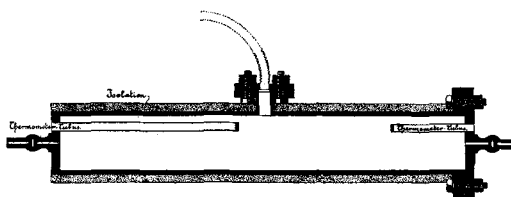


Fig. 2.

Während des Lösungsprozesses wurde das Rohr mittels eines kleinen Elektromotors so bewegt, daß es kleine Schwingungen um die Horizontallage ausführte, so daß die Lösung immer über den Bodenkörpern hin und her floß.

Nachdem der Sättigungsgrad erreicht war, wurde das Rohr aufgerichtet, so daß der Teil a hoch lag. Das sich während des Lösungs- und Filtrationsprozesses bildende Kondenswasser wurde durch zeitweiliges Öffnen der Hähne entfernt. Der große Wärmeverrat im Dampfkessel verhinderte hierbei eine Abkühlung des Versuchsrohres. Als angenommen werden konnte, daß die Filtration beendet sei, wurde das Rohr wieder in die Horizontale gebracht und die Flammen unter dem Kessel gelöscht. Durch geringes Öffnen der beiden Hähne wurde der Druck allmählich vermindert. Nach Be-

endigung des Versuches wurde das Rohr bei b zer-
schnitten und der Inhalt untersucht.

Die Erhitzung mit gespanntem Dampf hat den
Vorteil, daß eine allseitige, gleichmäßige Erhitzung
erzielt wird; denn, wenn irgend eine Stelle z. B.
durch Strahlung gekühlt wird, so tritt dort sofort
lebhaft Kondensation ein, und ein entsprechendes
Wärmequantum wird der kühleren Stelle zugeführt.
Eine Überhitzung des Dampfes durch Drosselung
ist bei der trotz Wärmeisolation erheblichen Kon-
densation ausgeschlossen. Man könnte daran
denken, anstatt des Wassers höher siedende Flüssig-
keiten anzuwenden, um das Arbeiten unter Druck
zu umgehen. Es würde aber in diesem Falle ein
erheblicher Druckunterschied zwischen Innen- und
Außenwand der Versuchsrohre herrschen, während
er bei unserer Versuchsanordnung gering ist und

niemals 2 Atm. erreicht. Aus diesem Grunde können
die Versuchsrohre dünn gemacht werden, wodurch
bei Verwendung von Glasröhren¹⁾ dem Zerspringen
begegnet wird. Ein weiterer Vorteil der Verwendung
des gespannten Dampfes liegt darin, daß bis zu einer
unter dem Siedepunkt der Lösung liegenden Tempe-
ratur die Abkühlung ganz gleichmäßig an allen
Teilen erfolgt. Der gespannte Dampf ermöglicht
ferner, die Löslichkeitsbestimmung bei jeder ge-
wünschten Temperatur vorzunehmen, während man
bei der Verwendung von ungespannten Dämpfen
an die Siedepunkte der betreffenden Körper ge-
bunden ist.

Dresden, April 1906.

Chemisches Laboratorium
Dr. H. Thiele.

Referate.

II. 10. Fette, fette Öle, Wachsarten und Seifen; Glycerin.

Karl Braun. Über eine quantitative Bestimmung der
Fettsäuren in Fetten, Fettsäuren und Seifen.
(Seifenfabrikant 1906, 127. 7./2.)

Der Verf. empfiehlt die Ausfällung der Fettsäuren,
nach Verseifen und Neutralisieren der Seife, mit
Chlorcalciumlösung; die gut ausgewaschenen Kalk-
salze werden bei 100° getrocknet und verascht.
Man bestimmt auf diese Weise im Gegensatz zur
H e n n e r s c h e n Methode auch die wasserlöslichen
Fettsäuren.

Mü.

Friedrich Ruppel. Beitrag zur Bestimmung des
Fettgehaltes in Ölsamen. (Z. anal. Chem. 45,
112—114. März 1906.)

Der Samenprobe (10 g) wird durch eine 6stündige
Vorextraktion mit Äther die Hauptmenge des
Fettes entzogen. Der Samenrückstand läßt sich
dann leicht fein zerreiben und nach Vermischen mit
Quarzsand vom Rest des Fettes völlig befreien.

Wr.

H. R. Procter und W. E. Holmes. Die Oxydation von
Ölen. (J. Soc. Chem. Ind. 24, 24 [1905]. Dez.
Universität Leeds.)

Verff. haben eine größere Anzahl tierischer und
pflanzlicher Öle der Oxydationswirkung der Luft
ausgesetzt und die Änderungen, die im spez. Gew.,
dem Brechungsindex und der Jodzahl eintreten,
ermittelt. Je 100 ccm des in einem großem Reagens-
glas befindlichen Öles wurden im Wasserbad auf
100° erhitzt und während 24 Stunden Luft hindurch
geleitet, und nach Ablauf von je 3 Stunden in einer
Probe die Werte für spez. Gew., Brechungsindex
und Jodzahl bestimmt. Es zeigte sich, daß mit der
Oxydation eine Zunahme des spez. Gew. und des
Brechungsindex und eine Abnahme der Jodzahl
Hand in Hand geht, letztere Zahl erreicht aber
innerhalb 24 Stunden niemals den Wert Null. In
einigen Fällen tritt während der ersten 3—4 Stunden
eine Änderung der Jodzahl überhaupt nicht ein,
obgleich die Zunahme des spez. Gew. und des
Brechungsindex eine Sauerstoffaufnahme anzeigen;
danach erfolgt die Abnahme der Jodzahl ziemlich

rasch. Bei Rizinusöl ändern sich die sämtlichen
Konstanten in den ersten 3 Stunden überhaupt
nicht, alsdann ziemlich rasch. Bei der verhältnis-
mäßig geringen Anzahl von Untersuchungen können
die ermittelten Werte noch nicht als typisch für die
einzelnen Ölsorten gelten. Verff. hoffen aber, daß
durch weitere Forschungen für jedes Öl eine charak-
teristische Kurve ermittelt werden kann, und daß
Abweichungen davon zum Nachweis von Fäl-
schungen dienen können. Besonderen Wert glauben
die Verff. den Zahlen für spez. Refraktion und
Molekularrefraktion zusprechen zu müssen. Durch
Versuche, die unter anderem bei höheren Tempera-
turen, unter Verwendung von Sauerstoff an Stelle
von Luft und während längerer Zeit vorgenommen
werden sollen, glauben die Verff., auch wertvolle
Informationen über die praktischen wichtigen Oxy-
dationsvorgänge beim Ölkochen, bei der Linoleum-
fabrikation, bei der Sämischerberei, der Degras-
fabrikation und dem Verharzen der Öle zu erhalten.

Schröder.

Texas Schmieröl. (Oil and Colourmans Journal 1906,
786. 17./3.)

Das spez. Gew. der Texasöle schwankt zwischen
0,918 und 0,955; sie sind hell- bis dunkelrot gefärbt.
Die Viskosität, gemessen mit Redwoods Appa-
rat bei 60°, beträgt 50—375 Sekunden; der Ent-
flammungspunkt liegt bei 165—218°. Der Gefrier-
punkt liegt bei allen Texasölen unter —12°; die
Öle eignen sich deshalb sehr gut zur Verwendung an
Gefriermaschinen und überhaupt in kalten Kli-
maten. Sie scheiden zuweilen nach längerem
Stehen in der Kälte etwas festes Paraffin ab; das-
selbe löst sich aber leicht wieder schon beim Er-
wärmen auf ca. 25°. Die spezifisch schweren Texasöle
lassen sich leicht mit Wasser emulsionieren.

Mü.

¹⁾ Die Röhren waren bei unseren Versuchen
aus Glas 59III hergestellt. Bei langem Verweilen
auf höheren Temperaturen gibt auch dieses sonst
so widerstandsfähige Glas kleine, aber in manchen
Fällen in Betracht zu ziehende Alkalimengen ins-
besondere an Wasser oder verdünnte wässrige
Lösungen ab.