

## 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 auflösbar 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  $180^{\circ}$  (bei 10 Atm.) auf  $100^{\circ}$  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 Natronalsalpeter 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 könnten.

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  $\text{NaNO}_3$ . 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.

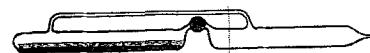


Fig. 1.

Ein fernes Erfordernis für das Gelingen der Versuche war eine allseitig vollkommen gleichmäßige Erhitzung des Versuchsröhres. 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, Speisvorrichtung 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 Versuchsröhre wurde an dem langen Thermometertubus des durch Fig. 2 dargestellten eisernen Rohres gebunden. Dies Rohr stand durch ein biegbares Metallrohr mit dem Versuchskessel in Verbindung. Das eiserne Rohr war in einer Gabel so befestigt, daß es in der Richtung seiner Achse schwingen konnte.

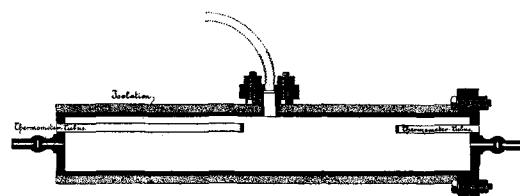


Fig. 2.

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 Bodenkörper 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 Wärmeverlust im Dampfkessel verhinderte hierbei eine Abkühlung des Versuchsröhres. 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 zerschnitten 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 lebhafte Kondensation ein, und ein entsprechendes Wärmequantum wird der kühleren Stelle zugeführt. Eine Überhitzung des Dampfes durch Drosselung ist bei der trotz Wärmeisolation erheblichen Konensation ausgeschlossen. Man könnte daran denken, anstatt des Wassers höher siedende Flüssigkeiten 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 Versuchsröhren dünn gemacht werden, wodurch bei Verwendung von Glasröhren<sup>1)</sup> dem Zerspringen begegnet wird. Ein weiterer Vorteil der Verwendung des gespannten Dampfes liegt darin, daß bis zu einer unter dem Siedepunkt der Lösung liegenden Temperatur die Abkühlung ganz gleichmäßig an allen Teilen erfolgt. Der gespannte Dampf ermöglicht ferner, die Löslichkeitsbestimmung bei jeder gewünschten Temperatur vorzunehmen, während man bei der Verwendung von ungespannten Dämpfen an die Siedepunkte der betreffenden Körper gebunden 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 Chlortcalciumlösung; die gut ausgewaschenen Kalksalze werden bei 100° getrocknet und verascht. Man bestimmt auf diese Weise im Gegensatze zur H e n r e 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 großen Reagensglas 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 verhältnismäßig 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 charakteristische Kurve ermittelt werden kann, und daß Abweichungen davon zum Nachweis von Fälschungen dienen können. Besonderen Wert glauben die Verff. den Zahlen für spez. Refraktion und Molekularrefraktion zusprechen zu müssen. Durch Versuche, die unter anderem bei höheren Temperaturen, unter Verwendung von Sauerstoff an Stelle von Luft und während längerer Zeit vorgenommen werden sollen, glauben die Verff., auch wertvolle Informationen über die praktisch wichtigen Oxydationsvorgänge beim Ölochen, bei der Linoleumfabrikation, bei der Sämischtgerberei, der Degrasfabrikation 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 Redwood's Apparat bei 60°, beträgt 50—375 Sekunden; der Entflammungspunkt liegt bei 165—218°. Der Gefrierpunkt liegt bei allen Texasölen unter —12°; die Öle eignen sich deshalb sehr gut zur Verwendung an Gefriermaschinen und überhaupt in kalten Klimaten. Sie scheiden zuweilen nach längerem Stehen in der Kälte etwas festes Paraffin ab; dasselbe löst sich aber leicht wieder schon beim Erwärmen auf ca. 25°. Die spezifisch schweren Texasöle lassen sich leicht mit Wasser emulsionieren. *Mü.*

<sup>1)</sup> 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 insbesondere an Wasser oder verdünnte wässrige Lösungen ab.