

Über den Trockenvorgang der fetten Öle.

Von PAWEL SLANSKY.

Mitteilung aus dem chem. Laboratorium der Deutschen Linoleumwerke Hansa, Delmenhorst.

(Eingeg. 1./6. 1922.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ wurde gezeigt, daß der Trockenvorgang des Leinöls zwei grundverschiedene Vorgänge in sich schließt: 1. Die chemische Veränderung (Oxydation), 2. die Koagulation der oxydierten Glyceride. Dem zweiten Vorgange verdankt das Linoxyn seine physikalischen Eigenschaften. Es wurde beim Blasen eines Öls festgestellt, daß eine geringe Veränderung der Konzentration der oxydierten Glyceride eine Gelatinierung und Unlöslichkeit des Öls verursacht. Das feste Leinöl (Linoxyn) hat ausgesprochene Eigenschaften eines festen Gels, und diese Tatsache schon allein berechtigt zu der Folgerung, daß mit dem Zustandekommen des Linoxyns ein kolloider Prozeß verknüpft ist. Die Quellbarkeit und andere kolloide Eigenschaften des Linoxyns waren schon früher bekannt, aber dieser Tatsache wurde bis in die letzte Zeit so gut wie keine Aufmerksamkeit geschenkt. Vielleicht hat das seinen Grund darin, daß die Kolloidchemie eine noch verhältnismäßig junge Wissenschaft ist. Es steht jedenfalls fest, daß die Erforschung der kolloiden Prozesse beim Trockenvorgang der Öle neben dem theoretischen Interesse große praktische Bedeutung hat. Oben wurde schon erwähnt, daß die physikalischen Eigenschaften (Festigkeit, Elastizität) des Linoxyns in erster Linie Eigenschaften eines Gelzustandes sind. Dazu kommt noch der wichtige Umstand, daß viele kolloide Systeme langsam einem Gleichgewicht zustreben, was die Veränderung ihrer Eigenschaften im Laufe der Zeit bewirkt. In der obenerwähnten Mitteilung wurde der Gedanke ausgesprochen, daß bei dem Trockenvorgang des Leinöls eine Koagulation der oxydierten Glyceride stattfindet. Der Trockenvorgang im ganzen genommen ähnelt allerdings äußerlich einer Gelatinierung. In Wirklichkeit weicht er von den typischen Gelatinierungsprozessen insofern ab, als er irreversibel verläuft. Das Linoxyn läßt sich ohne weiteres nicht in einem Überschuß von Öl auflösen. Man kann vielleicht den Vorgang so definieren, daß die Koagulation der oxydierten Glyceride eine Gelatinierung des ganzen Öles verursacht.

Bei der Extraktion des Linoxyns mit Äther geht ein Teil in Lösung, ein Teil bleibt als Unlösliches zurück (das Linoxyn von Mulder). Bei etwa 50 % Oxsäuren bleibt etwa 50 % unlöslich. Dieses Unlösliche bezeichnete ich als den koagulierten Anteil der oxydierten Glyceride; denn das Unlösliche entsteht erst in dem gelatinisierten Öl. Als Beweis dafür, daß nur ein Teil der oxydierten Glyceride koaguliert, mögen folgende Versuche dienen. Zwei feste Leinöle wurden erschöpfend mit Äther extrahiert und die Oxsäuren in Rückstand und Extrakt bestimmt.

Öl Nr. 1 (mit 42 % Extrakt und 50 % Oxsäurengesamt)	
Gehalt des Extraktes an Oxsäuren:	14,9 %
„ „ Rückstandes „	34,3 %
Öl Nr. 2 (mit 44 % Extrakt und 48 % Oxsäurengesamt)	
Gehalt des Extraktes an Oxsäuren:	16,4 %
„ „ Rückstandes „	31,6 %

Somit enthalten Rückstand und Extrakt oxydierte Glyceride. Beim Extrahieren werden die molekulen oder kolloid gelösten oxydierten Glyceride mit Äther ausgelaut; die koagulierten bleiben dagegen zum größten Teil als Rückstand zurück. Der Rückstand läßt sich wieder in Solform überführen. Erhitzt man Linoxyn eine halbe Stunde auf 120° mit Benzol, so geht es vollständig in kolloide Lösung über. Man erhält eine Flüssigkeit, die das Tyndallphänomen sehr stark zeigt und im Ultramikroskop größere und kleinere Teilchen mit sehr langsamen Brownischen Bewegungen erkennen läßt.

Mit fortschreitender Oxydation (beim Blasen eines Leinöls) wird es immer trüber, und das weist auch darauf hin, daß die entstehenden oxydierten Glyceride sich kolloid in dem überschüssigen Öl auflösen. Durch geeignetes Ultrafilter wird sich wahrscheinlich ein dickgebliebenes Leinöl in zwei Phasen trennen lassen. Versuche in dieser Richtung wurden nicht angestellt. Die Zähigkeit (gemessen bei 100°), dargestellt als Funktion des Oxsäuregehaltes eines Leinöls beim Blasen, ergab die Kurve eines solvatisierten Emulsoides (Fig. 1).

Neuerdings wurde eine Ansicht vertreten²⁾, daß rohes Leinöl auch eine kolloide Lösung ist und sich eventuell in zwei Phasen trennen läßt (durch Filtration). Die dafür erbrachten Beweise (Viscosität bei verschiedenen Temperaturen und die Fähigkeit, gewisse Farbstoffe zu dispergieren) genügen meines Erachtens nicht zu einer solchen Annahme.

Man kann sich über den Trockenvorgang des Leinöls also folgendes Bild machen: Zuerst werden die Glyceride durch den Sauerstoff der Luft oxydiert. Die oxydierten Glyceride sind in dem überschüs-

sigen Öl molekular schwer löslich und bilden eine kolloide Lösung. Bei bestimmter Konzentration und Temperatur koagulieren die oxydierten Glyceride, und die beiden Phasen erstarrten zu einem festen Gel. Damit sind auch allgemeine Richtlinien gegeben für die Beurteilung der Trockenfähigkeit oder überhaupt des Gerinnungsvermögens allen Öls. In erster Linie muß sich eine neue (chemische) Verbindung bilden, die sich kolloid in dem betreffenden Öl auflösen muß. Von der molekularen Löslichkeit und Konzentration der betreffenden Verbindung wird es hauptsächlich abhängen, ob und was für ein Gel das gegebene Öl geben kann. Wenn ein Öl genügend Sauerstoff anlagert und trotzdem nicht trocknet (Trane), so wird wahrscheinlich die Ursache in der zu großen molekularen Löslichkeit der oxydierten Glyceride liegen. Die eingetrockneten Aufstriche des Rohholzlöls sind bekanntlich wenig elastisch und etwas wachsartig. Das hängt wahrscheinlich mit dem Bestreben der oxydierten Glyceride des Holzöls zusammen, sich in grobkristallinischem Zustande auszuscheiden, was seinerseits durch die Löslichkeitsverhältnisse bedingt ist. Die Abhängigkeit der Bildung kolloider Systeme von der molekularen Löslichkeit und der Konzentration der dispersen Phase wurde von P. P. v. Weimarn³⁾ durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$W = K \frac{Q - L}{L}$$

Hier ist W die Geschwindigkeit der Bildung der kolloiden Teilchen, Q die Konzentration der dispersen Phase im Zustande der Übersättigung, L die normale Löslichkeit der dispersen Phase, K ist eine Konstante. Nach P. P. v. Weimarn bilden sich immer dann Gele, wenn W sehr groß wird dadurch, daß Q - L sehr groß ist im Verhältnis zu L. Dabei soll L nicht allzu klein sein.

Selbstverständlich ist die Beschaffenheit der Gele von der chemischen Zusammensetzung der beiden Phasen abhängig. Trotzdem sind wir zu der Annahme berechtigt, daß in erster Linie die Summe der physikalischen Eigenschaften der betreffenden chemischen Verbindungen der beiden Phasen ausschlaggebend für die Beschaffenheit der Gele ist.

Das Linoxyn bleibt nicht unverändert, sondern wird im Laufe der Zeit immer härter. Diese Erscheinung beruht auf weiterer Koagulation der noch in Lösung befindlichen oxydierten Glyceride (abgesehen von weiterer Oxydation), eventuell auf Vergrößerung der Teilchen der koagulierten Phase. Um den Einfluß der Temperatur auf diesen Prozeß festzustellen, wurde folgender Versuch gemacht. Ein Stück weiches Linoxyn mit 30 % Ätherunlöslichem wurde 25 Stunden lang bei 98° C im Kohlensäurestrom erhitzt. Der Gehalt an Ätherunlöslichem stieg auf 40 %. Daß beim Erhitzen des Linoxyns auf 98° sich auch ein Polymerisationsvorgang abspielen könnte, ist ziemlich ausgeschlossen, weil dieser Vorgang bei 98° mit einer Geschwindigkeit verläuft, die kaum nachzuweisen ist. Außerdem sind die der Polymerisation zugänglichen Doppelbindungen der Fettsäuren durch Sauerstoff zum größten Teil abgesättigt. Somit wirkt die Temperaturerhöhung beschleunigend auf die Koagulation der oxydierten Glyceride. Dieser Umstand macht sich zweifellos bei den Ölen geltend, die nur bei erhöhter Temperatur feste Gele zu bilden imstande sind.

Die Rohöle enthalten meistens größere oder kleinere Mengen von freien Fettsäuren, und daraus entsteht unmittelbar die Frage, welchen Einfluß die letzteren auf den Trockenvorgang ausüben. Die nicht zahlreichen Angaben über das Trocknen der Leinölfettsäuren widersprechen einander zum Teil. Es wurde angegeben, daß die Leinölfettsäuren dieselbe Sauerstoffzahl haben wie das entsprechende Leinöl. Fahrion berichtet, daß ein Autooxydationsversuch mit Leinöl langsamer als derjenige mit Leinölfettsäuren verlief⁴⁾. Nach Livache⁵⁾ trocknen die Fettsäuren und Glyceride gleich. Über den Einfluß der freien Fettsäuren auf den Trockenvorgang des Leinöls ist noch weniger bekannt. Hertkorn⁶⁾ gibt an, ohne experimentelle Beweise beizufügen, daß die Oxydation an ein sauer reagierendes Leinöl gebunden ist.

³⁾ P. P. v. Weimarn, St. Petersburg. Grundzüge der Dispersoidchemie.

⁴⁾ Fahrion, Die Chemie der trocknenden Öle, 1911, S. 178.

⁵⁾ Lewkowitzsch, Chemische Technologie usw., S. 336.

⁶⁾ Fahrion, Die Chemie der trocknenden Öle, 1911, S. 128.

¹⁾ P. Slansky, Über den Trockenvorgang usw. Zeitschr. f. angew. Chemie, 34, 533 [1921].

²⁾ Schlick, Neuland usw., Farbenzeitung Nr. 23, 24, 25, 29, Jahrg. 27.

Die nachstehenden Versuche haben den Zweck, einiges zur Klärung dieser Frage beizutragen. Dabei werden die chemische und die kolloide Seite des Trockenvorganges berücksichtigt. Zuerst soll aber etwas näher auf die Methode der Bestimmung der Gewichtsveränderung eingegangen werden. Da das Glastafelverfahren meines Erachtens ziemlich unständig ist und nicht immer zum Ziel führt (weil die Aufstriche oft in Tropfen zusammenlaufen), wurde folgende Methode mit Erfolg benutzt. Als Zerteilungsfläche diente rundgeschnittenes Asbestpapier von etwa 0,12 mm Dicke und 11,3 cm Durchmesser (etwa 100 qcm Fläche). Das Asbestpapier wurde auf kleine Glasdreifüße, die man leicht aus dünnen Glaskapillaren biegen kann, befestigt. Auf das Asbestpapier wurde etwa 0,22 g Öl tropfenweise gleichmäßig verteilt. Infolge der Kapillarwirkung zerteilt sich das Öl gleichmäßig auf der Oberfläche. Diese Methode hat einen großen Vorzug, weil man dabei immer die gleiche Luft-Öltrennungsfläche für ein bestimmtes Gewicht Öl ohne weiteres erzielt. Außerdem verändert das Asbestpapier bei Schwankungen der Luftfeuchtigkeit sein Gewicht so gut wie gar nicht, was das gewöhnliche Filtrierpapier tut. Das Gewichtsmaximum

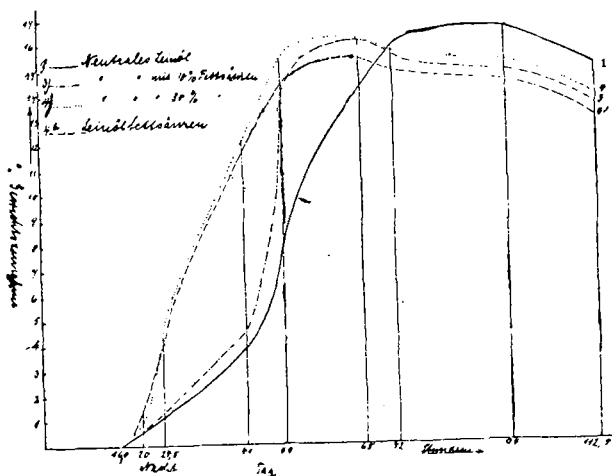


Fig. 2.

wird bei etwa 20°C ziemlich schnell erreicht, und zwar in 70–80 Stunden. Trotzdem bekommt man bei dieser Methode nur dann identische Resultate, wenn man die betreffenden Öle zu gleicher Zeit oxydiert. Dasselbe an verschiedenen Tagen behandelte Öl zeigt dagegen verschiedene Gewichtszunahmemaxima. Die Unterschiede können bis zu 1,5% (bezogen auf das Gewicht des Öls) betragen. Das liegt daran, daß das Linoxyn hygroskopisch ist. Bei den früheren Bestimmungen der scheinbaren Sauerstoffzahl des Leinöls wurde dieser Umstand nicht berücksichtigt. Auf diese Frage komme ich später noch zurück.

Um feststellen zu können, ob und welchen Einfluß die freien Fettsäuren auf den Trockenvorgang des Leinöls ausüben, wurde folgendermaßen verfahren. Es wurden Sauerstoffaufnahmekurven und Trockenzeiten von rohem, neutralem Leinöl für sich allein oder mit Zusatz von verschiedenen Mengen Leinölfettsäuren und Ölsäure festgestellt und verglichen. Als Ausgangsmaterial diente ein Rohöl mit der Jodzahl 180. Das Öl wurde durch Ausschütteln mit Soda entsäuert, mit Wasser gewaschen und filtriert. 7,384 g dieses Öls verbrauchten beim Titrieren mit N/2-Kalilauge 0,02 ccm. Die Leinölfettsäuren wurden aus demselben Öl durch Verseifen mit Kali gewonnen. Um die Oxydation der Fettsäuren zu verhindern, wurden alle Operationen im Kohlensäurestrom durchgeführt. Die Aufstriche für Trockenproben wurden auf Glasplatten gemacht. Nachdem die Proben auf eine lange Platte aufgetragen waren, wurde die Platte einige Minuten unter 45° gereinigt. Das Öl, das sich am Rande der Platte ansammelte, wurde durch Filtrierpapier beseitigt und die Platten wagerecht zum Trocknen ausgelegt. Als trocken wurde das Öl in dem Moment bezeichnet, als es nicht mehr am Finger haften blieb. Alle Versuche wurden bei etwa 20°C gemacht.

Versuch I mit neutralem Leinöl und Leinölfettsäuren.

Zusammensetzung der Mischung der Aufstriche			Trockenheit
1.	neutrales Leinöl		7 Tage
2.	"	mit 1% Leinölfettsäuren	6 1/2 "
3.	"	" 10% "	5 1/2 "
4.	"	" 30% "	5 1/2 "
5.	"	" 50% "	6 "
6.	"	" 70% "	12 "

Die durchgetrockneten Aufstriche 1–3 einschließlich haben praktisch die gleiche Beschaffenheit. Die übrigen wurden mit zunehmendem Fettsäuregehalt immer schwieriger und weniger elastisch.

Aus der Tabelle sieht man deutlich, daß die freien Leinölfettsäuren beschleunigend auf den Trockenprozeß einwirken. Die Mischungen mit 10–30% trocknen am schnellsten. Darüber hinaus trocknen die Gemische wieder langsamer, weil die Konzentration des Leinöls zu klein wird.

Zur Feststellung des Einflusses der freien Leinölfettsäuren auf die Sauerstoffanlagerung wurde das neutrale Leinöl, reine Leinölfettsäuren und die Mischungen 3, 4 in oben beschriebener Weise auf das

Asbestpapier aufgetragen und die Gewichtszunahmekurven festgestellt (Fig. 2).

Aus dem Verlauf der Kurven kann man folgende Schlüsse ziehen: 1. Die Anlagerung von Sauerstoff verläuft bei den Leinölfettsäuren schneller als bei den entsprechenden Glyceriden. Kurve 4 ist gegenüber Kurve 1 um 16 Stunden verschoben. 2. Die freien Leinölfettsäuren beschleunigen die Reaktionsgeschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme des Leinöls. Man sollte eigentlich erwarten, daß die Reaktionsgeschwindigkeit des Gemisches 4 sich zwischen 3 und 4b befindet. In Wirklichkeit fallen Kurve 4 und 4b zusammen. Dieser Umstand kann dadurch erklärt werden, daß die freien Fettsäuren beschleunigend auf die Oxydation der Glyceride einwirken. Die Beeinflussung der Geschwindigkeit des Trocknens des Leinöls durch freie Leinölfettsäuren (Versuch mit der Glasplatte) wird also durch Beschleunigung der Oxydation der Glyceride verursacht. Über den Einfluß der freien Leinölfettsäuren auf die Gelatinierung der oxydierten Glyceride läßt sich in diesem Falle nichts Bestimmtes aussagen. Der Umstand aber, daß die freie Ölsäure beschleunigend (wie unten ge-

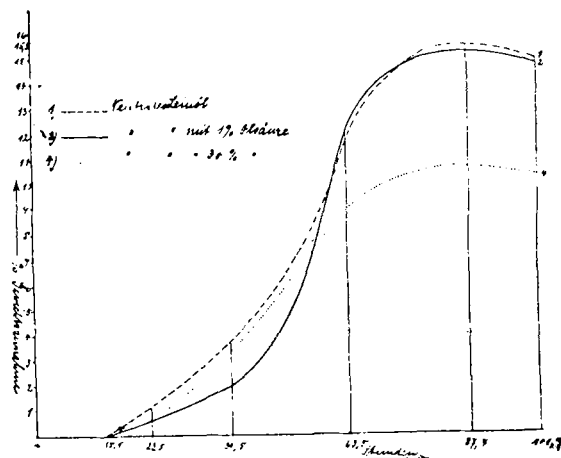


Fig. 3.

zeigt wird) auf die Gelatinierung der oxydierten Glyceride einwirkt, macht die Annahme wahrscheinlich, daß bei den Leinölfettsäuren dasselbe der Fall ist.

Versuch II mit neutralem Leinöl und Ölsäure (Merck).

Die Versuchsbedingungen waren dieselben wie bei dem Versuch I.

Zusammensetzung der Mischung der Aufstriche			Trockenzeit
1.	Neutrales Leinöl		8 Tage
2.	"	mit 1% Ölsäure	7 1/2 "
3.	"	" 10% "	5 1/2 "
4.	"	" 30% "	6 1/2 "

Aus der Tabelle sieht man, daß die Ölsäure den Trockenvorgang des Leinöls beschleunigt. Die Gewichtszunahmekurven von 1, 2 und 4 ergaben folgendes Bild (Fig. 3).

1. Mischung 4 enthält nur 70% Leinöl und lagert dementsprechend nur 10,5% Sauerstoff an. 2. Wie aus dem Verlauf der Kurven ersichtlich, wird die Geschwindigkeit der Sauerstoffanlagerung nicht vergrößert; im Gegenteil verläuft die Oxydation der Mischung 2 in den ersten Stunden etwas langsamer. 3. Da aber der Trockenvorgang durch Ölsäure beschleunigt wird (Versuch II mit Glasplatten), so bleibt die Annahme übrig, daß die freie Ölsäure den Gelatinierungsprozeß des Leinöls beschleunigt. Die beschleunigende Wirkung der Leinölfettsäuren auf die Oxydation des Leinöls (Versuch I) muß also der Linol- eventuell Linolensäure zugeschrieben werden. In der oben erwähnten Mitteilung wurde die Vermutung ausgesprochen, daß die Unterschiede in der Trockenfähigkeit der Öle durch kolloidale Prozesse bedingt werden können. Aus dem letzten Versuch geht hervor, daß tatsächlich solche Einflüsse beobachtet werden können.

Zum Schluß noch einiges über den Einfluß der Feuchtigkeit auf den Trockenvorgang. Oben wurde gesagt, daß Linoxyn hygroskopisch ist. Diese Tatsache ist längst bekannt. Doch waren die Meinungen über die Menge des absorbierbaren Wassers sehr verschieden. Mulder nahm etwa 4%, Treumann dagegen 7–15% an, was Fahrion⁷⁾ sehr hoch findet. Die von mir in dieser Richtung angestellten Versuche bestätigten die Angaben von Treumann. Die Versuche wurden mit den oben genannten Asbestblättern gemacht. Die Menge des Öls betrug etwa 0,2 g. Nachdem das Öl trocken war, wurde es gewogen, 16 Stunden im evakuierten Exsikkator über Chlorcalcium getrocknet und wieder gewogen. Gewichtsverlust 1,4%. Beim Stehen an der Luft erhöhte sich das Gewicht wieder um 1,4%. Beim Stehen über Wasser unter einer Glasglocke (22 Stunden) betrug die Gewichtszunahme ungefähr 15%. Die Wasseraufnahme des Asbestpapiers wurde durch einen blinden Versuch berücksichtigt. Den genauen Prozentsatz konnte man nicht feststellen, da das Öl beim Herausnehmen

⁷⁾ W. Fahrion, Chemie der trocknenden Öle, S. 248.

aus der Glocke außerordentlich schnell das Wasser verliert. Schon nach 10 Minuten betrug der Wassergehalt des Linoxyns 1,8% und nach 2 Stunden hatte es das ursprüngliche Gewicht erreicht. Somit kann das Linoxyn (bei Zimmertemperatur) tatsächlich etwa 15% Wasser aufnehmen. Es besteht immer ein Gleichgewicht zwischen Wasserdampf und Linoxyn, welches sich in dünnen Schichten sehr schnell einstellt. Da das Wasser sich in außerordentlich feiner Verteilung befindet, so muß es verseifend auf das Linoxyn einwirken. Je dünner der Film ist und je feuchter die Luft, desto schneller wird die Verseifung vor sich gehen. An und für sich hat der Trockenvorgang mit der Verseifung und der damit verbundenen Säurezahl-erhöhung nichts zu tun. Die von Eibner⁸⁾ gefundenen sehr hohen Säurezahlen eines Leinölfilms können keinesfalls maßgebend für den Trockenvorgang des Leinöls sein. Nur unter bestimmten Bedingungen können die Säurezahlen so hoch werden. So stieg z. B. die Säurezahl eines Linoxyns, welches 2 Jahre lang in einer Glasflasche aufbewahrt wurde, von 33 auf 44. Die Säurezahl eines anderen etwa 3 Monate alten Stückes Linoxyn betrug nur 10. Zum Teil wird die Erhöhung der Säurezahl durch Bildung von Säuren mit niedrigem Molekulargewicht verursacht.

Zusammenfassung:

1. Der Trockenvorgang des Leinöls besteht aus einem chemischen Prozeß (Oxydation) und aus einem kolloiden Prozeß (Gelatinierung).
2. Die Gelatinierung wird durch Temperaturerhöhung beschleunigt.
3. Die Oxydation der Leinölfettsäuren verläuft schneller als diejenige des Leinöls.
4. Die Oxydation des Leinöls wird durch Zusatz von Linol- oder Linolensäure beschleunigt.
5. Die Ölsäure beschleunigt den Gelatinierungsvorgang des Leinöls.
6. Es wurde, übereinstimmend mit der Angabe von Treumann, gefunden, daß das Linoxyn bis zu 15% Wasser aufnehmen kann. [A. 124.]

Über die Säuren des Urans, Wolframs und Molybdäns.

Von GUSTAV F. HÜTTIG, Clausthal.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung Hamburg am 9. Juni 1922 in der Fachgruppe für anorg. Chemie.

(Eingeg. 13./6. 1922.)

Die Trioxyde des Urans, Wolframs und Molybdäns vermögen durch Anlagerung von Wasser Hydrate zu bilden. Diese Hydrate sind feste Stoffe mit verhältnismäßig geringer Wasserlöslichkeit und einem ausgesprochenen Säurecharakter; die von diesen Säuren abgeleiteten Salze bilden die große Gruppe der Uranate, Wolframate und Molybdate.

Die in der Literatur angegebenen Hydrate des Uran-, Wolfram- und Molybdäntrioxyds sind sehr zahlreich. Als Hydrate des Urantrioxyds sind beschrieben: $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, hingegen nicht die den beständigsten Uranaten zugrunde liegende Pyrouransäure $\text{H}_2\text{UO}_7 = 2\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Als Hydrate des Wolframtrioxyds sind angegeben: $2\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Pyrowolframsäure), $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (gelbe Wolframsäure), $4\text{WO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (Metaluteowolframsäure), $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (weiße Wolframsäure), $4\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Metawolframsäure), $2\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ sowie eine große Anzahl von Wolframsäuren mit variablem oder unbestimmtem Wassergehalt, zu denen auch die Parawolframsäuren $12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + x\text{H}_2\text{O}$ und die kolloidalen Modifikationen zu zählen sind. Als Hydrate des Molybdäntrioxyds sind beschrieben $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sowie kolloidales Molybdäntrioxydhydrat. Feste Hydrate des hier wegen der chemischen Ähnlichkeit interessierenden Chromtrioxyds sind nicht bekannt.

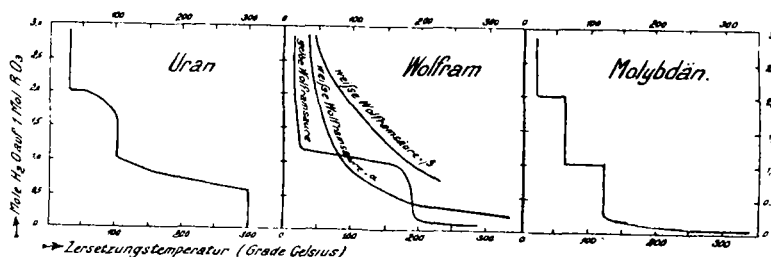
Eine systematische Untersuchung darüber, welche von diesen Hydraten wirklich stabile Verbindungen sind, ob die bisherigen Literaturangaben keine Lücken aufweisen, unter welchen Bedingungen die einzelnen Hydrate existenzfähig sind, und wie die Angaben über den variablen Wassergehalt mit den stöchiometrischen Forderungen vereinbar sind, ist bisher nicht erfolgt; ebenso sind — ganz im Gegensatz zu den thermochemisch wohl untersuchten Säuren, des Schwefels, Selens und Tellurs, die im periodischen System die Seitenkolonne zu unseren Elementen bilden — die Bildungswärmen dieser Säuren nicht bekannt.

Ich will nun über diejenigen gemeinschaftlich mit E. v. Schroeder und B. Kurre von mir im chemischen Institut der Bergakademie Clausthal ausgeführten Untersuchungen kurz berichten, die sich mit der Beantwortung dieser Fragen befassen¹⁾. Diese Untersuchungen sind durch eine von W. Biltz ins Werk gesetzte Arbeit über die Beständigkeitsgebiete der Uranoxyde angeregt worden.

Es wurden zunächst möglichst wasserreiche Hydrate als Ausgangspräparate dargestellt. Das analysierte und eingewogene Präparat wurde jedesmal dann noch mit einer gemessenen überschüssigen

Menge Wasser versetzt und stand unter zeitweiligen Umschütteln mehrere Tage. Dann wurde dieses in einem kleinen, gewogenen Glasröhrchen oder Quarzrohr aufbewahrt und mit einem luftdichten Glashahn abgeschlossene Präparat durch Öffnen dieses Hahnes mit einem ungefähr 1 Liter fassenden, evakuierten, dem Inhalt nach genau ausgemessenen Raum in Verbindung gebracht; dann wurde die Temperatur des Präparates langsam gesteigert, bis der manometrisch gemessene Wasserdampfdruck auf 15 mm (Quecksilber) stieg. Hierauf wurde durch Feststellung der Gewichtsabnahme oder durch Messung der abgegebenen Wassermenge der in dem Präparat verbliebene Wassergehalt bestimmt und dementsprechend die stöchiometrische Zusammensetzung berechnet. Dann wurde die Substanz im Vakuum neuerdings erwärmt und wieder die Temperatur festgestellt, bei der der Wasserdampfdruck von 15 mm erreicht war. Auf diese Weise kann man für jedes an das Trioxyd gebundene Wasser bestimmen, bei welcher Zersetzungstemperatur es unter dem stets gleichen Wasserdampfdruck abgegeben wird. Dadurch, daß jede stöchiometrische chemische Verbindung unter solchen Umständen durch eine bestimmte Zersetzungstemperatur gekennzeichnet ist, kann man an dem Auftreten eines Temperaturfixpunktes das Auftreten einer chemischen Verbindung erkennen. Die Zusammensetzung der chemischen Verbindung ergibt sich unmittelbar aus der Feststellung des Wassergehaltes in der eben beschriebenen Weise. Sehr anschaulich lassen sich die Ergebnisse durch ein Diagramm darstellen, wenn man den jeweiligen Wassergehalt der Verbindung (Anzahl Mole H_2O auf 1 Mol Trioxyd) etwa auf der Ordinatenachse und die zugehörige Zersetzungstemperatur (bei dem konstanten Wasserdampfdruck von 15 mm) auf der Abszissenachse aufträgt.

Die einzelnen Trioxydhydrate sind dann in der Weise gekennzeichnet, wie es die Figur zeigt:



Der Abbau der Urantrioxydhydrate wurde so eingeleitet, daß eine bekannte Menge von sehr reinem Urantrioxyd mit einer bekannten Menge überschüssigen Wassers versetzt wurde. Bei dem Abbau bekam man erst dann von den Werten des reinen Wassers merklich abweichende Drucktemperaturwertpaare, wenn der Wassergehalt entsprechend einer Zusammensetzung $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ unterschritten wurde. Von da ab wird das erste halbe Mol allmählich abgegeben, wenn man die Temperatur bis 100° steigert; das zweite halbe Mol wird dann auf einmal scharf bei 100° abgespalten; das dritte halbe Mol wird während des Temperaturanstieges von 100° auf 300° wieder allmählich abgegeben, während das vierte halbe Mol scharf bei 300° abgegeben wird. Aus dem Diagramm entnimmt man, daß es folgende stabile Hydrate des UO_3 gibt: $\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{UO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ und $\text{UO}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$; diese letztere Verbindung hat sich noch ausgeprägter bei einem Abbau der Uranperoxyhydrate ergeben. Eine sichere Entscheidung über Existenz oder Nichtexistenz der Verbindung $\text{UO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ kann nicht erfolgen.

Bei den Wolframtrioxydhydraten fallen die Ergebnisse verschieden aus, je nachdem, ob man von der gelben oder von der weißen Wolframsäure ausgeht. Die weiße Wolframsäure zeigt während ihres ganzen Abbaues keine Merkmale einer den stöchiometrischen Gesetzen unterliegenden chemischen Verbindung; wir müssen sie als typische Adsorptionsverbindung ansprechen. Im Einklang damit steht auch die Tatsache, daß die Festigkeit, mit der sie das Wasser bindet, abhängig ist von dem Dispersitätsgrade der betreffenden Säure. Die als weiße Wolframsäure = α bezeichnete Säure ist weniger feinkörnig als die als weiße Wolframsäure = β bezeichnete Säure; die Filtration der letzteren ist selbst durch Membranfilter schwierig; sie hat eine starke Neigung, sich im Verlauf des Abbaues gelb zu färben. — Im Gegensatz zu der weißen Wolframsäure zeigt die gelbe Wolframsäure deutlich das Auftreten einer chemischen Verbindung $\text{WO}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$. Die bei dieser Säure auftretenden Zersetzungswerte sind streng reproduzierbar, was auch daraus hervorgeht, daß die in dieser Kurve sich zwanglos ergänzenden Punkte von zwei verschiedenen unter etwas veränderten Umständen erfolgten Versuchsreihen herrühren. Nur bei einem Wassergehalt unterhalb 0,25 Molen H_2O und wohl auch oberhalb 1 Mol H_2O auf 1 Mol WO_3 zeigt auch die gelbe Wolframsäure den Charakter einer Adsorptionsverbindung. Ich bin der Ansicht, daß hier ein doppeltes Überschneiden der Existenzgebiete einer Adsorptionsverbindung mit dem Existenzgebiete einer rein chemischen Verbindung vorliegt. Als einzige feste, stabile, echte chemische Verbindung besteht demnach bei dem Wolframtrioxyd das $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Zersetzungstemperatur etwa 187° bei $p\text{H}_2\text{O} = 14\text{ mm}$), hingegen konnte nirgends ein Anhaltspunkt über die stabile Existenz des in der Literatur als nach stöchiometrischen Gesetzen zusammengesetzt angegebenen $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ gewonnen werden.

⁸⁾ Eibner, Zum Trockenvorgang fester Öle. Farbenzeitung, Jahrg. 26, S. 831.

¹⁾ Das vollständige experimentelle Material wird in der Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. bekanntgegeben. Bisher ist erschienen: „Über die Hydrate des Urantrioxyds und Urantrioxyds“, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem., 121, 243, [1922]; „Über die Hydrate des Wolframtrioxyds“, Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 122, 44 [1922].