

Über die relativen Löslichkeiten von Calcium- und Magnesiumsalzen höherer Fettsäuren.

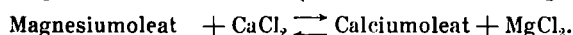
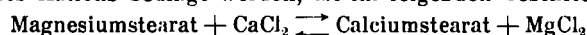
Von WILHELM BILTZ und WILHELM RÖHRS.

Mitteilung aus dem Institut f. anorg. Chemie
an der Technischen Hochschule Hannover.

(Eingeg. 25.7. 1923.)

Das erste klassische Beispiel, das Guldberg und Waage als experimentellen Beleg für das Massenwirkungsgesetz wählten, war die Reaktion: $\text{BaSO}_4 + \text{Li}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{BaCO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$, also die Umwandlung eines schwerlöslichen Salzes, des Bariumsulfates, in ein noch schwerer lösliches, das Bariumkarbonat, vermittelt eines löslichen Reagenses, des Kaliumkarbonats, unter Bildung eines löslichen Umwandlungsproduktes, des Kaliumsulfates.

Eine ähnliche Reaktionsart, bei der aber die Löslichkeitsunterschiede der beiden im Bodenkörper vorhandenen Salze durch Variation des Kations bedingt werden, ist im folgenden beschrieben:



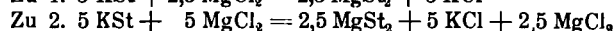
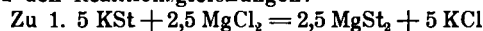
Alle vier Salze aus Magnesium, Calcium, Stearinsäure und Ölsäure sind schwer löslich; aber die Löslichkeit der Calciumsalze ist geringer, und so verschiebt sich das Gleichgewicht zu deren Gunsten; die festen Magnesiumsalze werden durch gelöste Calciumsalze zersetzt, Magnesiumionen gehen in Lösung.

Darstellung der Stearate und Oleate.

Stearate. Eine heiße Lösung von reinem, im Anschlusse an Mc Bain²⁾ dargestelltem Alkalistearat (beispielsweise 5,00 Millimole) wurde mit einer Lösung von Magnesiumchlorid (beispielsweise 2,50 Millimole) gemischt, die Mischung auf $\frac{1}{2}$ Liter aufgefüllt und 15 bis 30 Minuten auf dem Wasserbade warmgehalten³⁾. Aus der heißen Mischung läßt sich das Stearat durch Filtrieren nur außerordentlich schwer abtrennen. Ließ man abkühlen, so filtrierte sich der Niederschlag gut. Die Fällung führt bei Anwendung von Äquivalenzgemischen oder bei einem Überschuß von Magnesiumchlorid zu reinem, neutralem Magnesiumstearat (MgSt_2); sie ist ziemlich vollständig. Beispielsweise fand man⁴⁾:

In 500 ccm Mischung sind Millimole		Niederschlag %		Mg:St		In 500 ccm Filtrat sind Millimole	
K Stearat	MgCl ₂	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
1. 5,00 KSt.	2,50	4,02 Mg	4,11	1:2,04	1:2	4,99 Cl	5,00
		4,07 Mg	—	1:2,02	—	4,97 Cl	—
		95,6 St	95,9			5,10 KCl	5,00
						5,07 KCl	—
						0,015 Mg	—
						0,02 Mg	—
2. 5,00 KSt.	5,00	4,03 Mg	4,11	1:2,04	1:2	10,02 Cl	10,00
		4,04 Mg	—	1:2,04	—	10,05 Cl	—
		96,3 St	95,9			2,50 Mg	2,50
		95,9 St	—			2,50 Mg	—

entsprechend den Reaktionsgleichungen:



¹⁾ C. M. Guldberg und P. Waage, Untersuchungen über die chemischen Affinitäten. Ostwalds Klassiker Nr. 104, S. 32.

²⁾ Ztschr. f. phys. Chem. 76, 187 [1911].

³⁾ Man kann die Mischung auch einige Minuten im Sieden erhalten und nach dem Erkalten filtrieren. Solche Niederschläge enthielten:

MgSt_2 4,10 % Mg; 95,2 % St. Ber. 4,11 % und 95,9 %.

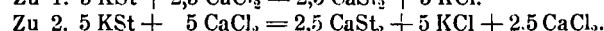
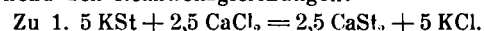
CaSt_2 6,59 % Ca; 93,2 % St. Ber. 6,60 % und 93,4 %.

⁴⁾ Zur Analyse zersetzte man die bei 100° getrockneten Niederschläge mit überschüssiger Mineralsäure und trennte die Fettsäure, falls sie erstarrte, durch Dekantieren und Filtrieren der Lösung durch ein Wattebäuschchen. Die im Zersetzungskölbchen zurückgebliebene Hauptmenge der Fettsäure wurde 3—4 mal mit je 20 ccm Wasser umgeschmolzen und das Wasser durch die Watte gegeben. In den vereinigten Filtraten wurden Magnesium und Calcium wie üblich bestimmt. Die Fettsäure im Zersetzungskölbchen wurde mitsamt der am Wattebäuschchen haftenden durch viertelstündiges Kochen mit 50 ccm $\frac{1}{10}$ n.-alkoholischer Natronlauge verseift und die überschüssige Lauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indicator mit $\frac{1}{10}$ n.-Salzsäure zurücktitriert. Nebenher lief ein Blindversuch mit der gleichen Menge alkoholischer Natronlauge. Die Bestimmung der Fettsäure ist weniger genau

Bei Verwendung eines Überschusses von Alkalistearat fällt neben dem neutralen Magnesiumstearat noch schwer lösliches Alkalibistearat. Ganz entsprechend wurde Calciumstearat hergestellt.

In 500 ccm Mischung sind Millimole		Niederschlag %		Ca:St		In 500 ccm Filtrat sind Millimole	
K Stearat	CaCl ₂	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
1. 5,00	2,50	6,57 Ca	6,60	1:2,00	1:2	4,99 Cl	5,00
		6,44 Ca	—	1:2,02	—	5,04 Cl	—
		92,9 St	93,4	—	—	0,07 Ca	—
						0,07 Ca	—
2. 5,00	5,00	6,58 Ca	6,60	1:1,98	1:2	9,99 Cl	10,00
		6,63 Ca	—	1:1,97	—	10,00 Cl	—
		92,5 St	93,4	—	—	2,58 Ca	2,50
						2,60 Ca	—

entsprechend den Reaktionsgleichungen:

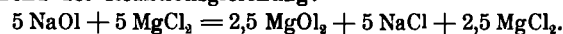


Calciumstearat ist viel feinkörniger als Magnesiumstearat. Fällt man die Stearate in höchst verdünnter Lösung, so bildet sich beim Magnesium eine graue Trübung, beim Calcium eine bläuliche Opaleszenz, was auch ohne Anwendung optischer Hilfsmittel eine feinere Zerteilung des Calciumsalzes anzeigt. Eben deswegen ist Calciumstearat schlechter filtrierbar als Magnesiumstearat. Aus heißer Lösung sind beide nicht filtrierbar. Bei 100° getrocknet, bildet Magnesiumstearat eine weiße, unter dem Mikroskope deutlich kristallinisch erscheinende Masse, die sich talkartig anfühlt. Beim Reiben in der Reibschale wird das Präparat elektrisch und verstäubt infolgedessen bei der Wiederannäherung des Pistills. Es ist luftbeständig. Beim Erwärmen zeigt Magnesiumstearat keinen scharfen Schmelzpunkt. Zwischen 110° und 122° beginnt es zunächst stark zu sintern und gibt erst allmählich einen klaren Fluß, der beim Abkühlen lange glasartig bleibt. Das bis 100° Magnesiumstearat hitzebeständig ist, wurde in sehr zahlreichen Trocknungsversuchen bestätigt. Calciumstearat bildet in trockenem Zustande ein sehr feines Pulver; unter dem Mikroskope läßt sich keine kristallinische Beschaffenheit erkennen. Es fühlt sich nicht talkartig an. Beim Reiben wird es elektrisch und verstäubt dann seiner lockeren Beschaffenheit zufolge besonders stark. Das Schmelzgebiet liegt bei 150—156°. Die Erscheinungen, auch die starke Unterkühlung der Schmelze, sind hierbei die gleichen wie beim Magnesiumstearat.

Die Oleate werden am besten mit einem Überschuß an Magnesiumchlorid oder Calciumchlorid bereitet, da sie sonst schlecht filtrierbar sind. Bei der guten Löslichkeit von Alkali-oleat kann man hier auch in der Kälte fällen.

In 500 ccm Mischung sind Millimole		Niederschlag %		Mg:Ol		In 500 ccm Filtrat sind Millimole	
Na Olrat	MgCl ₂	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
1. kalt 5,00	5,00	4,07 Mg	4,14	1:1,96	1:2	9,94 Cl	10,00
						2,47 Mg	2,50
2. heiß 5,00	5,00	4,08 Mg	4,14	1:1,98	1:2	9,97 Cl	10,00
						2,47 Mg	2,50

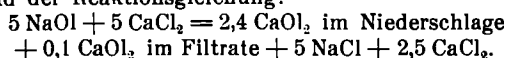
entsprechend der Reaktionsgleichung:



Na-oleat		Niederschlag %		Ca:Ol		In 500 ccm Filtrat sind Millimole	
CaCl ₂		gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
3. kalt 5,00	5,00	6,56	6,65	1:2,03	1:2	10,01 Cl	10,00
						2,62 Ca	2,50
4. heiß 5,00	5,00	6,59	6,65	1:1,99	1:2	9,98 Cl	10,00
						2,61 Ca	2,50

als die des Metalls. Auch tritt der Fehler im Prozentgehalte multipliziert in Erscheinung, weil der Gehalt der Salze an Fettsäure sehr hoch ist. Zur Bestimmung der Ölsäure wurde diese in etwa 30 ccm Petroläther vom Siedepunkte 50—70° gesammelt und der Verdunstungsrückstand dieser Lösung verseift und titriert. War die Probe etwas verharzt, wie das bei luftgetrockneten Magnesium- und Calciumoleaten vorkam, so blieben bei der Trennung der Schichten im Scheidetrichter geringe Mengen petrolätherunlöslichen Harzes kleben. Abspülen mit Alkohol löste diese.

entsprechend der Reaktionsgleichung:



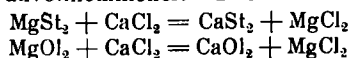
Bei Verwendung eines Alkalioläatüberschusses fällt außer den Magnesium- und Calciumoleaten noch Alkali-Bioleat, wenngleich keineswegs so vollständig, wie das bei den Alkali-Bistearaten der Fall ist. Die Oleate des Magnesiums und Calciums unterscheiden sich äußerlich kaum. Beim Auswaschen ist darauf zu achten, daß die Niederschläge locker bleiben. Drückt man sie, etwa mit dem Pistill oder Spatel, so werden sie klebrig, backen zusammen und lassen sich dann nicht mehr auswaschen. Beim Trocknen an der Luft sintern die weißen klebrigen Massen zusammen und werden durchscheinend, ohne daß dabei alles Wasser abgegeben wird. Bei Temperaturerhöhung blähen sie sich schon unter 100° auf und schmelzen zu honigfarbenem Glase zusammen, das sich dann nicht weiter verändert. Die glasartig gewordenen Massen sind ziemlich zähe, lassen sich aber mit dem Messer schneiden.

Umsetzungsversuche.

Zunächst wurden in 400 ccm warmen Wassers aus 5 Millimolen Kaliumaliphats und 2,5 Millimolen Magnesiumchlorid 2,5 Millimole reinen Magnesiumaliphats gefällt. Nachträglich wurden hierzu 2,5 bis 5,0 Millimole Calciumchlorid in 100 ccm Wasser gegeben. Die Mischung wurde 1 Stunde lang heiß digeriert, abgekühlt und filtriert. Die Umwandlung des anfänglich ausgeschiedenen Magnesiumaliphats in Calciumaliphats war unter Umständen schon äußerlich zu erkennen. Zur quantitativen Prüfung genügte die Analyse des Filtrats.

	In 500 ccm Mischung Millimole		In 500 ccm Filtrat Millimole		Proz. Umsetzung
	Mg Aliphats	CaCl ₂	gef.	ber.	
1.	2,50 MgSt ₂	2,50	0,25 Ca 2,21 Mg 2,46	2,50	88
2.	2,50 MgSt ₂	5,00	2,57 Ca 2,45 Mg 5,02	5,00	98
3.	2,50 MgOl ₂	2,50	0,52 Ca 2,02 Mg 2,54	2,50	81
4.	2,50 MgOl ₂	5,00	2,823 Ca 2,245 Mg 5,068	5,00	90

Im Äquivalenzversuche Nr. 1 sind von dem insgesamt ursprünglich als Magnesiumstearat ausgefallenen 2,50 Millimolen Magnesium rund 88 % wieder in Lösung gegangen auf Kosten des als Aliphats ausgefallenen Kalks. Bei Versuch Nr. 2 ist der Massenwirkung des Calciumchlorid-Überschusses gemäß die Umwandlung des ausgefallenen Magnesiumstearats nahezu vollkommen. Ganz Entsprechendes findet sich bei den Oleatversuchen Nr. 3 und 4. Nur sind die Umsetzungen hier beide Male etwas unvollkommener. Die Reaktionen:



verlaufen zu rund 80 bis 100 %.

Fraktionierte Fällung.

Ein Gemisch von Calcium- und Magnesiumchlorid wurde mit einer zur Fällung unzureichenden Menge Alkalialiphats gefällt. Je 5,0 Millimol Alkalialiphats wurde in etwa 200 ccm warmen Wassers gelöst und diese Lösung in eine Lösung eingetragen, die in 300 ccm die in der nachstehenden Tabelle angegebenen Millimole Magnesiumchlorid und Calciumchlorid gleichzeitig enthielt. Die Mischung wurde eine Stunde auf dem Wasserbade digeriert, abgekühlt und filtriert. Der Niederschlag bestand, wie schon der Augenschein lehrte, im wesentlichen aus Calciumaliphats. Die Analysen der Niederschläge bestätigten den Augenschein. Übersichtlicher ergibt sich die Reaktion aber aus den Analysen der Filtrate. Die Summe der in Lösung gefundenen Millimole Magnesium und Calcium kommt in allen Fällen der berechneten nahe. In Versuch Nr. 1 setzt sie sich zusammen aus 0,054 Millimol, also nur sehr wenig Calcium und 2,440 Millimol Magnesium. Nahezu das gesamte Magnesium ist also in Lösung geblieben, und fast nur das Calcium hat sich bei der Fällung der Fettsäure betätigt. Bei Versuch Nr. 2 war ursprünglich doppelt so viel Magnesium als Calcium in Lösung; hier machte sich die Massenwirkung des Magnesiums dahin geltend, daß merkliche Mengen Magnesiumaliphats mit ausfielen und dementsprechend 0,23 Millimole Calcium in Lösung verblieben. Immerhin ist selbst unter diesen ungünstigen Verteilungsbedingungen das Calcium noch bei weitem das Hauptfällungsmittel

für die Fettsäure. Beim Oleat stellte sich in der Lösung das Verhältnis von Ca:Mg = 0,335:2,178 her; bei einem doppelten Überschuß von Magnesium (Versuch 4) war es 0,526:4,522. Auch das Calciumoleat wird also als schwerer löslich bei der Ausfällung bevorzugt, so daß die Hauptmenge Magnesium in Lösung verbleibt. Aber der Unterschied und damit der Löslichkeitsunterschied des Magnesium- und Calciumoleates ist nicht so groß wie der der Stearate.

	In 500 ccm Mischung Millimole			Niederschlag %		In 500 ccm Filtrat Millimole	
	K St	MgCl ₂	CaCl ₂	gef.	ber.	gef.	ber.
1.	5,00	2,50	2,50	6,54 Ca 0,03 Mg 93,7 St	6,60 — 93,4	10,03 Cl 0,054 Ca 2,440 Mg 2,494	2,50
2.	5,00	5,00	2,50	6,23 Ca 0,19 Mg 93,7 St	6,60 — 93,4	0,23 Ca 4,70 Mg 4,95	5,00
3.	K Ol 2,50	2,50	2,50	—	—	0,335 Ca 2,178 Mg 2,513	2,50
4.	5,00	5,00	2,50	—	—	0,526 Ca 4,522 Mg 5,048	5,00

Als eindeutiges Ergebnis folgt: Bei der Fällung von Alkali-aliphats mit einem Gemische äquivalenten Calciumchlorids und äquivalenten oder überschüssigen Magnesiumchlorids scheidet sich in der Hauptsache nur Calciumaliphats aus. Calciumstearat ist wesentlich, Calciumoleat merklich schwerer löslich als Magnesium-Stearat und -Oleat.

Versuche mit technischer Seife.

Zur Verfügung stand eine von der Seifenfabrik Wolff & Sohn, Karlsruhe, uns freundlichst überlassene „Grundseife“. Die Analyse ergab den Wassergehalt und die Titration das Äquivalentgewicht der Fettsäure. Auf Grund des Äquivalentgewichtes wurden die Einwagen für die nachfolgenden Versuche gewählt.

A. Umsetzungen.

	In 500 ccm Mischung Millimole		In 500 ccm Filtrat Millimole		Prozent Umsetzung
	Mg-Seife aus „Wolffseife“	CaCl ₂	gef.	ber.	
1.	2,50	2,50	0,182 Ca 2,406 Mg 2,588 ¹⁾	2,500	96
2.	2,50	5,00	2,658 Ca 2,420 Mg 5,078	5,000	97

B. Fraktionierte Fällung.

	In 500 ccm Mischung Millimole			In 500 ccm Filtrat Millimole	
	„Wolffseife“	MgCl ₂	CaCl ₂	gef.	ber.
1.	5,00	2,50	2,50	0,146 Ca 2,372 Mg 2,518 ¹⁾	2,500
2.	5,00	5,00	2,50	0,243 Ca 4,773 Mg 5,016 ¹⁾	5,000

Das aus dieser technischen Seife erhaltene Magnesiumsalz ist also um so viel stärker löslich als das entsprechende Calciumsalz, daß bei der gleichzeitigen Anwesenheit beider Metalle das Calcium als fällendes Agens bei weitem bevorzugt ist, und daß das technisch fettsaure Magnesium durch Calciumchlorid fast quantitativ in technisch fettsaures Calcium umgewandelt wird. Gewiß werden sich nicht alle Handelsseifen gleichmäßig verhalten.

Die vorstehenden Versuche ergeben das relative Verhältnis der Löslichkeiten. Es liegt außerhalb des Rahmens dieser Notiz, in eine Erörterung darüber einzutreten, welche Bedeutung etwa die gefundenen Tatsachen bei der Verwendung harten Wassers zum

¹⁾ Fettsäure nicht nachweisbar.

Waschen haben. Eine analytische oder ultramikroskopische²⁾ Bestimmung der absoluten Löslichkeiten leidet etwas unter der Neigung aller in Frage kommenden Stoffe zur Bildung übersättigter und kolloidaler Lösungen und unter ihrer Spaltbarkeit durch Wasser. Von Zahlenangaben soll daher abgesehen werden. [A. 166.]

Zur Einwirkung von Glimmentladungen auf Urteere.

Von Dr. EGON EICHWALD.

Mitteilung aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Ölwerke Stern-Sonneborn A.-G., Hamburg.

(Eingeg. am 7./7. 1923.)

Die in letzter Zeit erschienenen Arbeiten von Schütz, Frank und Arnold, Weißgerber sowie Marcusson geben uns Veranlassung, zu der Frage der Zusammensetzung der Urteere ebenfalls Stellung zu nehmen.

Die von uns untersuchten Urteere entstammen einem Thyssenschen Drehofen. Für uns ist die Frage der Zusammensetzung der Urteere, und zwar hauptsächlich der höheren Fraktionen besonders wichtig, weil wir auf Grund einer Patentanmeldung die Verwertung und Veredlung dieser Urteere zu Schmierölen angebahnt haben. Bei der Einwirkung von Wechselströmen auf fette Öle hatten wir in einer früheren Arbeit¹⁾ festgestellt, daß der sich dabei abspielende Vorgang in einer Abspaltung von Wasserstoff infolge Ionen- oder Elektronenstoß besteht, daß dieser Wasserstoff an ungesättigte Verbindungen, z. B. an Ölsäure unter Bildung von Stearinsäure anlagert, und daß die Restmoleküle, von denen der Wasserstoff abgeschleudert wurde, sich unter Polymerisation zu höheren Molekülen, sogenannten Voltölsäuren, verbinden.

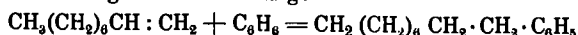
Das Entscheidende der dargelegten Ansicht liegt darin, daß nicht eine einfache Absättigung der ungesättigten Gruppen hierbei stattfindet, wie es z. B. bei der Polymerisation von Zimtsäure zu Hydrozimtsäure der Fall ist. Der dargelegte Vorgang ist vielmehr prinzipiell verschiedener Art. Auch bei Zimtsäureester findet, wie wir inzwischen festgestellt haben, unter der Einwirkung der Glimmentladungen nicht eine einfache Polymerisation statt, sondern auch hier wird zunächst Wasserstoff abgespalten und an Teile des Zimtsäureesters unter Bildung von Hydrozimtsäureester angelagert. Der Rest polymerisiert zu Verbindungen, die nichts mit der bei normaler Polymerisation aus Zimtsäure entstehenden Truxillsäure zu tun haben.

Soviel zur Klarstellung der Einwirkung von Glimmentladungen auf organische Stoffe.

Soweit bisher zu übersehen ist, vollzieht sich die Einwirkung der Entladungen auf Kohlenwasserstoffe in der gleichen Weise. Bei dem vorliegenden Problem der Verarbeitung der Urteeröle auf Schmieröle haben wir die uns zur Verfügung stehenden Öle auf ihren Gehalt an gesättigten und ungesättigten, insbesondere aromatischen Kohlenwasserstoffen untersucht. Dabei haben wir hinsichtlich ihrer Zusammensetzung im wesentlichen die von Marcusson mitgeteilten Zahlen erhalten, die uns, nebenbei bemerkt, seit etwa $\frac{3}{4}$ Jahr bekannt sind.

Im vorliegenden Zusammenhang sei nun aber folgendes mitgeteilt:

Wir haben z. B. ein Öl, das 42 % gesättigte und 58 % ungesättigte, im wesentlichen aromatische Kohlenwasserstoffe enthielt, den Einwirkungen der Glimmentladungen unterworfen. Nachher enthielt das Öl infolge von Hydrierungen und Polymerisationen 69 % gesättigte und 31 % ungesättigte, wieder im wesentlichen aromatische Kohlenwasserstoffe. Es steigt demnach der Gehalt an gesättigten Stoffen durch die Einwirkung der Glimmentladungen sehr erheblich. Je nachdem, wie weit die Reaktion vollzogen wurde, erhielten wir natürlich verschieden starkes Ansteigen der Anteile an gesättigten Stoffen. Im vorliegenden Fall wurde die Viscosität von 2,3° Engler bei 50° durch die Glimmentladungen bis zu 37,5° Engler bei 50° erhöht. Aus den Versuchen an reinen aromatischen resp. reinen aliphatischen Ölen für sich, bei denen folgt, daß sie bei der Voltolierung ihren chemischen Charakter nicht wesentlich ändern, ergibt sich, daß ein rein aliphatisches Öl vollkommen unlöslich in Dimethylsulfat und ebenso ein rein aromatisches Öl vollkommen darin löslich bleibt. Bei der Verarbeitung von Gemischen, wie sie die Urteeröle darstellen, muß also notwendigerweise eine Reaktion zwischen den aliphatischen und aromatischen Teilen des Öles eintreten, etwa im Sinne der nachfolgenden Gleichung:



²⁾ W. Biltz, Ztschr. f. phys. Chem. 58, 288 [1907].

¹⁾ Eichwald u. Vogel, Ztschr. f. angew. Chem. 35, 505.

Die genannte Formel stellt den Vorgang natürlich nur rein schematisch dar. Dies sei ausdrücklich vermerkt, da wir noch nicht endgültig die Einzelheiten des Reaktionsverlaufes übersehen können.

Es tritt also unter der Einwirkung der Glimmentladungen bei den Urteerölen eine Aliphatisierung, wie man es nennen könnte, ein, und zwar naturgemäß um so mehr, je höher ungesättigt der aliphatische Anteil der Öle ist, indem diese dadurch einmal an sich reaktionsfähiger sind, andererseits aber auch im Sinne der angeführten früheren Abhandlung als Akzeptoren für den abgespaltenen Wasserstoff dienen.

Um die hier obwaltenden Verhältnisse genau zu übersehen, haben wir ein Mineralöl, das die an sich hohe Jodzahl 21 hatte, chloriert, den Chlorwasserstoff abgespalten und dadurch ein Öl von der Jodzahl 57,7 erhalten. Das gesättigte sowie das ungesättigte Mineralöl wurde dann mit einem uns zur Verfügung stehenden Öl rein aromatischer Natur so eingestellt, daß beide Mischungen gegenüber Dimethylsulfat etwa den gleichen Gehalt an gesättigten und an ungesättigten Stoffen enthielten, und den Einwirkungen der Glimmentladungen ausgesetzt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind nachstehend mitgeteilt:

I. Ursprüngliches Mineralöl (Jodzahl 21) + aromatisches Öl:

Ausgangsviscosität 2,28° E bei 50°

Endviscosität 27,5° E bei 50°

Gehalt an ungesättigten Stoffen vorher: 55,8%

„ „ „ „ nachher: 44,8%

Differenz: 11,0%

II. Ungesättigtes Mineralöl (Jodzahl 57,7) + aromatisches Öl:

Ausgangsviscosität 1,92° E bei 50°

Endviscosität 22,6° E bei 50°

Gehalt an ungesättigten Stoffen vorher: 54,9%

„ „ „ „ nachher: 39,1%

Differenz: 15,8%

Der 1. Versuch ergab also durch die elektrische Behandlung eine Differenz von 11,0 % an ungesättigten Stoffen, der 2. Versuch bei einer Viscosität von 22,6° Engler bei 50° eine entsprechende Differenz von 15,8 %. Man sieht, daß trotzdem bei dem 2. Versuch die elektrische Behandlung nicht so weit getrieben war wie beim 1. Versuch, dennoch der Gehalt an gesättigten Stoffen erheblich mehr zugenommen hatte als im 1. Fall.

Die geschilderten Erfahrungen liegen einer Patentanmeldung, die vor etwa 2 Jahren gemacht wurde, zugrunde. Daß damit der Schlußsatz der Marcussonschen Abhandlung hinsichtlich einer technischen Verwertung und Verbesserung der auch nach unseren Untersuchungen sehr stark mit aromatischen Stoffen durchsetzten Urteeröle bereits verwirklicht ist, braucht wohl nicht besonders betont zu werden; wichtig aber ist, daß unter diesen Gesichtspunkten, wie Großversuche gezeigt haben, es möglich ist, die an sich dem Mineralöl nur zum Teil vergleichbaren Urteeröle reicher an aliphatischen Stoffen zu machen und ihnen dadurch in bedeutend erhöhtem Maße den Charakter echter Mineralöle zu verleihen. [A. 159.]

Beiträge zur Qualitätsstahlanalyse II¹⁾. Mangan.

Von Ing. ALFRED KROPP, Wien.

Allgemeines. Das Silbernitrat-Persulfatverfahren und seine Anwendung auf legierte Stähle. Die Trennung Kobalt-Mangan und das Chloratverfahren. Das Permanganatverfahren. Die Manganbestimmung in Ferrolegierungen und sonstigen besonderen Legierungen.

(Eingeg. 20./6. 1923.)

Von den in den Eisenhüttenlaboratorien gebräuchlichen Manganbestimmungsmethoden kommen für das Edelstahlwerkslaboratorium nur jene in Betracht, die in ihrer Durchführung gleichzeitig eine Trennung des Mangans von den in legierten Qualitätsstählen notwendig vorhandenen Legierungselementen vorsehen. Neben dem Permanganatverfahren, unter Anwendung der Zinkoxydfällung, ist es auch das Silbernitrat-Persulfatverfahren (Procter Smit), das mit einigen Modifikationen in derselben Weise wie das Permanganatverfahren hierfür angewandt werden kann. Nur für die mit Kobalt

¹⁾ Auszug einer ausführlichen Arbeit von planmäßigen Untersuchungen über die möglichen Manganbestimmungsmethoden. Diese Arbeit selbst befindet sich im Druck und wird als Monographie erscheinen. Zu erfragen beim Verf., Wien XXI, Franz-Ziegler-Gasse 2. Ztschr. f. angew. Chem. 36, 192, 205 [1923].