

Waschen haben. Eine analytische oder ultramikroskopische²⁾ Bestimmung der absoluten Löslichkeiten leidet etwas unter der Neigung aller in Frage kommenden Stoffe zur Bildung übersättigter und kolloidalen 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 Thyssen-schen 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 Stearinäure anlagert, und daß die Restmoleküle, von denen der Wasserstoff abgeschleudert wurde, sich unter Polymerisation zu höheren Molekülen, sogenannten Voltöl-säuren, verbinden.

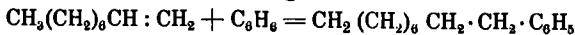
Das Entscheidende der dargelegten Ansicht liegt darin, daß nicht eine einfache Absättigung der ungesättigten Gruppen hierbei stattfindet, wie es z. B. bei der Polymerisation von Zimtsäure zu Hydrozimtsäure der Fall ist. Der dargelegte Vorgang ist vielmehr prinzipiell verschiedener Art. Auch bei Zimtsäureester 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 Urteere 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 enthält, den Einwirkungen der Glimmentladungen unterworfen. Nachher enthält 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 verschiedene 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 Urteere 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 Urteeren 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, anderseits 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. Ungeättigtes 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 Schlussatz der Marcussonschen Abhandlung hinsichtlich einer technischen Verwertung und Verbesserung der auch nach unseren Untersuchungen sehr stark mit aromatischen Stoffen durchsetzten Urteereöl 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 Urteereöl 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 Mangangestimmungsmethoden 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].