

Zusammenfassung.

Für alle pyrochemischen Umsetzungen arsenig-saurer Salze, wie auch immer sie modifiziert werden mögen, gilt summarisch das Grundschemata:

- a) $5\text{As}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{bei Luft-abschluß}} 3\text{As}_2\text{O}_5 + 4\text{As}$
 z. B. in der Form:
 b) $10\text{R}_3\text{AsO}_3 \xrightarrow{\text{bei Luft-abschluß}} 6\text{R}_3\text{AsO}_4 + 6\text{R}_2\text{O} + 4\text{As}$, oder:
 c) $6\text{R}_3\text{AsO}_3 + 2\text{As}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{bei Luft-abschluß}} 6\text{R}_3\text{AsO}_4 + 4\text{As}$,
 oder schließlich:
 d) $6\text{R}_3\text{AsO}_3 + 2\text{As}_2\text{O}_3 \xrightarrow{\text{bei Luft-zutritt}} 6\text{R}_3\text{AsO}_4 + 2\text{As}_2\text{O}_5$,
 wobei zu beachten ist, daß Gleichung d nur scheinbar

den direkten, thermisch nicht realisierbaren Oxydationsverlauf nach:



vortäuscht, während in Wahrheit ebenfalls Gleichung a gilt, wobei die Luft lediglich auf das gebildete Arsen (bei guter Belüftung innerhalb der Masse!) wirkt, so daß dieses erneut sich nach Gleichung a umsetzen kann usw., sofern genügend basische Bestandteile zur Abbindung der entstehenden Arsensäure vorhanden sind.

Schließlich wird gezeigt, daß beim Bleiarsonit bereits bei gewöhnlicher Temperatur der Reaktionsverlauf nach Gleichung a durch Lichtwirkung ausgelöst wird.

[A. 124.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Technisch-chemische Anwendungen der „Taumethode“.

I. Paraffin und Erdwachs.

Von Dipl.-Ing. N. FUCHS, Moskau.

Laboratorium für Kolloidchemie der Chemischen Hochschule Moskau.

(Eingeg. 10. März 1931.)

Selbst bei kleinsten Einwirkungen auf eine polierte Metalloberfläche (wie z. B. Belichten¹⁾) nimmt der daraufhin erzeugte Tauniederschlag, wie Moser²⁾ und Waidele³⁾ schon vor fast hundert Jahren nachgewiesen haben, eine erheblich veränderte Gestalt an. Diese leider fast unbenutzt gebliebenen Befunde zeigen, daß der trotz seiner großen praktischen Bedeutung und seines theoretischen Interesses noch sehr wenig erforschte Taubildungsprozeß (Oberflächenkondensation) auch als ein empfindliches physikalisch-chemisches Untersuchungsmittel dienen könnte. Auch bei der Behandlung vieler technologischer Fragen dürfte die Beobachtung dieses Vorganges sich als sehr nützlich erweisen, denn es ist häufig möglich, aus der Menge der Tautropfen, ihrer Form, Größe, Verdampfungsgeschwindigkeit und manchen anderen Merkmalen wichtige Schlüsse über die Beschaffenheit des Materials, auf dessen Oberfläche der Tau niedergeschlagen worden ist, über den Verlauf einiger Prozesse usw. zu ziehen. Nachstehend seien einige Beispiele derartiger Anwendungen der „Taumethode“ geschildert.

Paraffin.

Schmilzt man auf einem Objektglas etwas Paraffin, läßt es vollständig erkalten und kondensiert man auf demselben, nachdem man die Oberflächenschicht abgeschaht hat, Wasserdampf (z. B. durch Behauchen), so findet man bei der mikroskopischen Beobachtung, daß ein je nach der Paraffinsorte größerer oder kleinerer Teil der Tautropfen schnell verschwindet, und zwar in 1–3 Minuten bei 20° und mittlerer Feuchtigkeit der Luft: das sind „normale Tropfen“. Die übrigen ziehen sich zunächst ebenfalls beträchtlich zusammen; dann hört aber die Verdampfung bald des einen, bald des anderen plötzlich auf. In der Tat handelt es sich dabei aber nur um eine sehr bedeutende Verdampfungsverzögerung: in einigen Stunden resp. Tagen verschwinden auch derartige „stabile“ Tropfen.

Diese Erscheinung hängt mit dem Ölgehalt des Paraffins eng zusammen. Besondere Intensität erreicht sie nämlich bei minderwertigen, schlecht entölten

Paraffinsorten — hier werden fast sämtliche Tautropfen stabil. Erdölparaffine geben bei demselben Ölgehalt einen viel geringeren Effekt als Schiefer- und Braunkohlenteerparaffine. Da die in den letzteren enthaltenen Öle einen hohen Gehalt an ungesättigten Verbindungen, Harzen usw. zeigen (was sich bekanntlich in ihren hohen Jodzahlen u. a. äußert) und sie deswegen eine erhebliche Fähigkeit besitzen, sich auf der Wasseroberfläche auszubreiten, läge es nahe, anzunehmen, daß die Stabilität des Taus durch eine Ölschicht hervorgerufen wird, die die Tautropfen bedeckt und ihre Verdampfung verzögert.

Versuche mit Mineral- und fetten Ölen zeigten aber, daß die verzögernde Wirkung einer dünnen Ölschicht viel zu schwach ist, um den beobachteten Effekt durch sie zu erklären. Ganz anders wirken aber schwach übersättigte Paraffinlösungen in Ölen: eine nur 1 μ starke Schicht einer solchen Lösung kann die Verdampfung des Wassers um einige hundert Male verlangsamen.

Beim Stehen bedecken sich Paraffinlösungen bekanntlich mit einem dünnen Paraffinfil. Der Bau und die Entstehungsweise des letzteren läßt sich mittels der „Taumethode“ leicht ermitteln. Wird nämlich ein Tropfen der schwach übersättigten Paraffinlösung in irgendeinem Öl auf einen Objektträger gebracht und schwach behaucht, so kommen auf seiner Oberfläche zahlreiche Mosersche „Hauchfiguren“ zum Vorschein, die ihrer Form nach den von Tanaka⁴⁾ erhaltenen Paraffinkristallen vollständig ähnlich sind (rhombische Platten). Die Entstehung der Hauchfiguren erklärt sich durch verschiedene Menge und Form der Tautropfen auf den Kristallplatten und auf der freien Lösungsoberfläche. Dabei sind die an den Kanten der Kristalle sitzenden Tropfen stabil, so daß sie nach der Verdunstung der übrigen einen scharfen Umriß der Kristallplatten liefern (Abb. 1). Letztere wachsen schnell in die Länge und Breite, verwachsen miteinander und überziehen schließlich die ganze Oberfläche mit einer kontinuierlichen kristallinen Schale. Es gelang mir nachzuweisen, daß solche Paraffinschalen selbst bei äußerst

¹⁾ Darauf beruht bekanntlich die Daguerrotypie.

²⁾ Moser, Pogg. Ann. 56, 177 [1842].

³⁾ Waidele, ebenda 59, 255 [1843].

⁴⁾ Y. Tanaka, Journ. Fac. Engin., Tokyo Imp. Univ. 17, 275 [1928].

geringen Stärken ($< 12 \mu\mu$) vollständig fest bleiben; vermutlich wird man auf diese Weise auch „zweidimensionale“ d. h. nur eine Molekel dicke Paraffinkristalle erhalten können.

Die Ursache der Oberflächenkristallisation des Paraffins liegt nicht etwa in der Adsorption desselben auf der freien Lösungsoberfläche, was theoretisch unwahrscheinlich wäre und auch durch Oberflächenspannungsmessungen widerlegt wird. Maßgebend ist hier wahrscheinlich die Orientierung der Paraffinmolekeln an der Lösungsoberfläche in der senkrechten Richtung zu derselben; nach den Arbeiten von Müller⁶⁾, Vorländer⁶⁾ und Trillat⁷⁾ kann eine solche Orientierung kaum bezweifelt werden. Die gleichgerichteten Molekeln können sich offenbar viel leichter in ein Kristallgitter hineinfügen als die vollkommen unorientierten in dem Lösungsinnern; deswegen kommt die Kristallisation bei schwachen Übersättigungen überhaupt nur an der Oberfläche vor.

Die Bildung eines stabilen Taus kann jetzt folgendermaßen geschildert werden: Das zwischen den Paraffinkristallen eingeschlossene Öl kommt beim Abschaben des Paraffins an den Tag. Bei der Taubildung

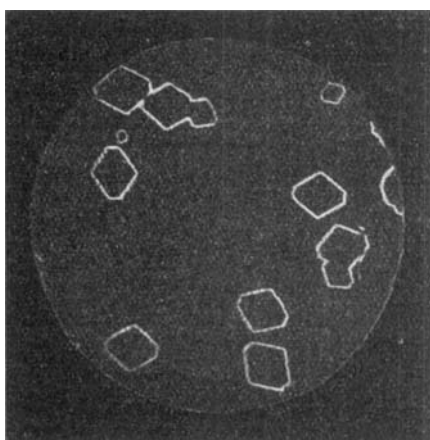


Abb. 1.

kommen die wachsenden Tautropfen mit immer neuen Ölmengen der Reihe nach in Berührung. Enthält das Öl eine hinreichende Menge capillaraktiver Stoffe, so breitet es sich auf der Tropfenoberfläche vollständig aus. Infolge der sehr langsamen Kristallisation des Paraffins aus viscosen Lösungsmitteln enthält die Ölschicht noch einen gewissen Überschuß an Paraffin und wird allmählich mit einer äußerst dünnen kristallinen Paraffinschale überzogen, welche für Wasserdampf beinahe inpermeabel ist. In dem Augenblicke, wo diese Schale gebildet ist, wird die Verdampfung fast vollständig unterdrückt, d. h. der Tautropfen ist stabil geworden (Abb. 2).

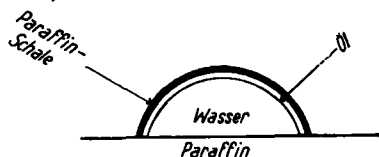


Abb. 2.

Dieses Schema wird durch folgende Tatsachen bestätigt:

1. Auf sorgfältig entöltem Paraffin erhält man keinen einzigen stabilen Tautropfen; desgleichen auch nach

⁶⁾ A. Müller, Journ. chem. Soc. London 127, 599.

⁶⁾ Vorländer, Ztschr. physikal. Chem. 129, 441 [1927].

⁷⁾ J. Trillat, Journ. Physique Radium X, 32 [1929].

Zufügung einiger Prozent Paraffinum liquidum, d. h. sehr reinen, sich nicht ausbreitenden Öls.

2. Man kann die Paraffinschale mittels eines dünnen Drahts durchbrechen; der Tropfen verdampft dann augenblicklich.

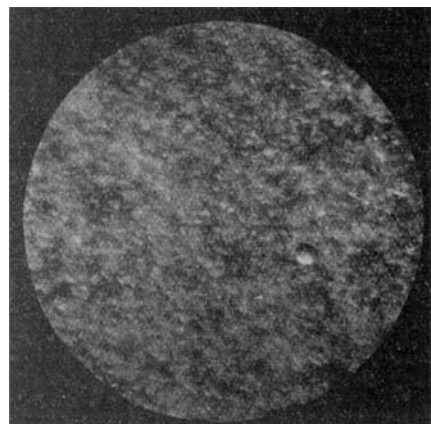


Abb. 3. Refined Wax.

3. Bei der abermaligen Taubildung vergrößern sich die schon bestehenden stabilen Tropfen nicht mehr.

4. Die mittels eines Zerstäubers aufgespritzten Wassertropfen zeigen sich viel weniger stabil als die Tautropfen.

5. Je niedriger der Schmelzpunkt des Paraffins (d. h. je größer seine Löslichkeit im Öl) und je zäher das Öl (d. h. je größer die Übersättigung der Paraffinlösung), desto stärker ist der Effekt.

6. Infolge der Oberflächenkristallisation des Paraffins wird das Öl beim Erstarren der Probe ins Innere derselben verdrängt; darum erhält man auf der intakten, d. h. nicht abgeschabten Paraffinoberfläche im allgemeinen keinen stabilen Tau, es sei denn, daß man die Probe sehr rasch, z. B. durch Eintauchen in kaltes Wasser, abkühlt. Ausnahmsweise geben Braunkohlen-

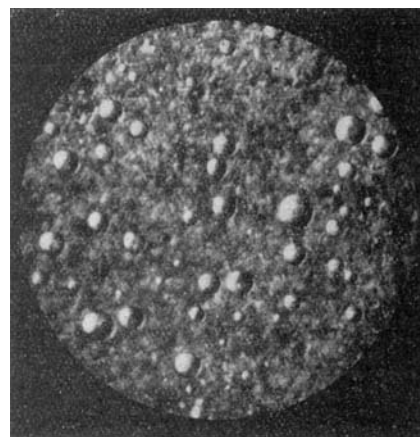


Abb. 4. Yellow Crude Wax.

teerparaffine einen starken Effekt auch ohne Abschaben; dieser Umstand könnte als ein einfaches Merkmal zur Unterscheidung dieser Paraffine dienen.

Hat das Öl kein großes Ausbreitungsvermögen, so wird es nur einen Teil des Tautropfens bedecken können; der Effekt wird dabei bedeutend schwächer. Um die capillare Beschaffenheit des Öls vollständig auszuschalten, muß man es durch Zufügen eines capillaraktiven Stoffs „aktivieren“. Besonders eignen sich dazu feste Harze (z. B. Kolophonium), da sie an und für sich nicht imstande sind, auf ölfreiem Paraffin stabilen Tau-

niederschlag zu bewirken. Die Menge des zugegebenen Harzes kann in weiten Grenzen (2 bis 50% des Ölgewichts) variieren, ohne den Effekt merklich zu beeinflussen. Schon bei einem Gehalt von 0,05% an aktiviertem Öl gibt das Paraffin vom Schmp. 56° einen merk-

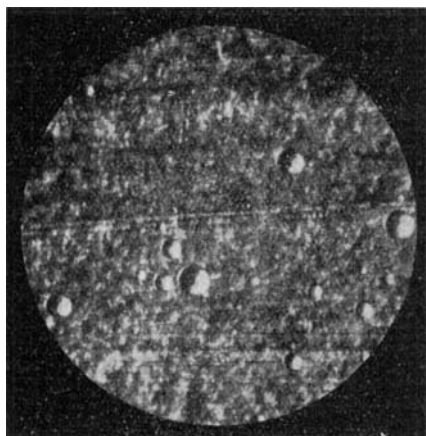


Abb. 5. Braunkohlenteerparaffin (Kahlbaum).

lichen Effekt. Wir haben hier somit ein empfindliches Verfahren, das Paraffin auf seinen Ölgehalt qualitativ zu prüfen. Es wäre naheliegend, die Methode auch zu grob quantitativen Bestimmungen anzuwenden; bekanntlich ist diese Aufgabe bei weitem noch nicht gelöst. Man kann der Lösung durch folgendes Verfahren näherkommen: Durch wiederholtes Umkristallisieren bereitet man ein vollständig ölfreies Standardparaffin; sein Schmelzpunkt darf sich von demjenigen der zu untersuchenden Proben nicht bedeutend unterscheiden. Das beim Pressen des Paraffins gewonnene Öl wird mit Kolophonium aktiviert und dem Standardparaffin in verschiedenen Mengen (0,05 bis 1%) zugegeben; diese Mischungen dienen als Eichmischungen. Die zu untersuchenden Proben werden mit zwei- bis zehnfacher (je nach der Sorte) Menge Standardparaffin geschmolzen und gleichfalls aktiviert. Dann wird der Tau auf den Eich-

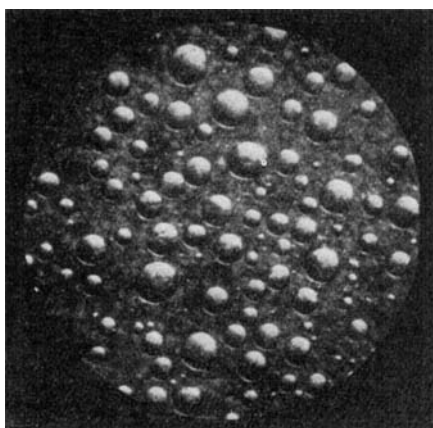


Abb. 6. Gelbes Paraffin von Grosniz.

mischungen und den zu untersuchenden Proben bei möglichst gleichen Versuchsbedingungen niedergeschlagen und aus dem Vergleich der mikroskopischen Bilder der Ölgehalt annähernd bestimmt.

Es erwies sich, daß verschiedene Einrichtungen zur Taubildung keinen merklichen Vorzug gegenüber dem einfachen Behauchen durch ein kurzes Gummirohr aufweisen. Nachdem der erste Niederschlag (außer dem stabilen Teil) verdampft ist, wiederholt man die Opera-

tion, um einen stärkeren und regelmäßigeren Effekt zu erhalten, noch einmal. Weiteres Wiederholen ist aber nutzlos.

Die Hauptschwierigkeit liegt bei diesem Verfahren in der Tatsache, daß die Stärke des Effekts, abgesehen vom Ölgehalt, noch von anderen Umständen abhängt. Dabei spielt der Schmelzpunkt des Paraffins eine große Rolle; da aber die Proben bei der Prüfung mit einer beträchtlichen Menge Standardparaffin geschmolzen werden, kommt dieser Umstand beinahe in Wegfall. Der Einfluß der Ölzähigkeit wird dadurch ausgeschaltet, daß man beim Anfertigen der Eichmischungen möglichst dasselbe Öl anwendet, welches beim Pressen des entsprechenden Paraffins gewonnen wurde. Weitere Faktoren, wie z. B. die Versuchstemperatur, die Abschabungstiefe usw., lassen sich ohne Mühe konstant erhalten.

Einige auf diese Weise erzielte Ergebnisse sind in der nachstehenden Tabelle verzeichnet. Da diese naturgemäß grob annähernd sind, so mußten die Grenzen angegeben werden, zwischen denen die gesuchten Werte liegen; damit ist auch die Genauigkeit der Methode gegeben. Vergleichshalber sind auch die im Moskauer Erdöl-Forschungsinstitut nach der Wilkinsonschen Refraktionsmethode erhaltenen Zahlen angeführt. Abb. 3 bis 6 stellen Mikroaufnahmen des stabilen Taues (Vergrößerung 1:60) auf einigen Paraffinsorten dar, die mit einer dreifachen Menge entölten Paraffins mit Schmp. 56° geschmolzen wurden:

Paraffinsorte	Erstar- rungs- punkt °C	% Ölgehalt	
		Refrak- tions- methode	Tau- methode ^{a)}
Refined Wax (Stand. Oil) . . .	54	0,09	0,2—0,3
Yellow crude Scale Wax (Stand. Oil)	51	1,65	1,3—2,0
Braunkohlenteerparaffin (Kahlbaum)	49	—	0,5—0,8
Grosnij-Paraffin, weiß	54	0,78	0,8—1,2
Grosnij-Paraffin, gelb	53	4,0	2,7—4,0
Indisches Paraffin	60	—	≤ 0,2

Bei manchen die Technologie des Paraffins betreffenden Fragen kann uns die Taumethode wichtige Hinweise geben, wie z. B. über den physikalischen Zustand des im Paraffin enthaltenen Öls. Die Ansicht von Myers⁹⁾, daß beim Ölgehalt von weniger als 2% die ganze Ölmenge eine feste Lösung mit Paraffin bildet, da es nicht mehr herausgepreßt werden kann, wird durch die Tatsache widerlegt, daß die Gegenwart von Öl schon bei 0,05% Gehalt mittels Taumethode nachgewiesen wird, d. h. sich im freien Zustande befindet.

Um die verbreitete, theoretisch aber nicht stichhaltige Ansicht¹⁰⁾ zu prüfen, nach der das Paraffin mittels Adsorbentien vollständig entölt werden kann, habe ich ein Grosnij-Paraffin mit 2% Ölgehalt mehrmals mit je 10% gepulvertem Floridin bearbeitet. Schon nach dem zweiten Male wies das Paraffin, da alle capillaraktiven Stoffe wegadsorbiert waren, keinen stabilen Tau auf, beim Aktivieren mit Kolophonium ergab sich aber, daß der Ölgehalt nur um etwa ein Drittel abgenommen hatte und bei weiterer Bearbeitung mit Flo-

⁹⁾ Da ich kein Preßöl zur Verfügung hatte und beim Anfertigen der Eichmischungen ein Spindelöl ($E^{50} = 2,1$) anwenden mußte, bedürfen die nachstehenden Zahlen einer gewissen Korrektur.

¹⁰⁾ Myers, Ind. Engin. Chem. 20, 638 [1928].

¹¹⁾ Siehe z. B. Diggs u. Buchler, Ind. Engin. Chem. 19, 125 [1927].

ridin unverändert blieb. Wahrscheinlich werden überhaupt nur die capillaraktiven Ölanteile adsorbiert. Genau dasselbe Ergebnis erhielt ich auch beim Filtrieren des Paraffins durch eine 20 cm dicke Schicht von gekörntem Attapulca Clay; zur Untersuchung wurden die ersten Tropfen des Filtrats genommen.

Mittels der Taumethode läßt sich sehr genau die Temperatur ermitteln, bei welcher der pyrogenetische Paraffinzerfall beginnt. Entöltes Paraffin vom Schmp. 56° wurde bei verschiedenen Temperaturen in evakuierten Glasröhrchen eine halbe Stunde lang erhitzt. Bei 300° war keine Wirkung zu bemerken; bei 350° wurden 0,2 bis 0,3%, bei 400° 4 bis 6% Öl gebildet. Bei Luftgegenwart geht aber die Ölbildung schon bei 100° infolge der Oxydation vor sich.

Zum Schluß möchte ich noch die folgende Bemerkung einfügen: man ist gewohnt, das Paraffin als einen besonders capillarinaktiven Stoff zu betrachten; darauf beruht seine übliche Verwendung bei der Untersuchung der Oberflächenschichten. Wie wir gesehen haben, ist die Ansicht in bezug auf Handelsparaffin (sogar auf die besten Sorten), welches ausnahmslos ölhaltig ist, durchaus unzutreffend. Dadurch werden auch einige, sonst schwer zu erklärende Beobachtungen über die Capillareigenschaften des Paraffins verständlich¹¹⁾.

Erdwachs.

Gutes, von seinen schmierigen Bestandteilen durch Abdestillieren befreites, hoch (80°) schmelzendes Tscheleken-Erdwachs gibt selbst beim Zufügen beträchtlicher Mengen aktivierten Öls keinen stabilen Tau. Das hat seinen Grund sowohl in seinem hohen Schmelzpunkt bzw. kleiner Löslichkeit, als auch in dem Umstande, daß Erdwachs nicht eine zusammenhängende, fest kristalline, sondern eine lockere, aus formlosen Flocken gebaute Haut bildet, die für Wasserdampf leicht durchlässig ist. Gibt man aber dem Erdwachs eine gewisse Menge Paraffin zu, so erhält man einen stabilen Tauniederschlag. Bei der auf dieser Tatsache beruhenden Prüfung des Erdwachses auf Paraffingehalt empfiehlt es sich, eine möglichst dünne Schicht von der Oberfläche der soeben erkalteten Probe abzukratzen und sogleich den Tau zweimal nacheinander niederzuschlagen. Man erhält auf diese Weise einen merklichen Effekt bei Tscheleken-Erdwachs vom Schmp. 80° bei einem Gehalt von 10% Paraffin vom Schmp. 56°, oder bei einem Gehalt von 15% Paraffin vom Schmp. 60°.

Die höher als bei 70° schmelzenden, somit auch die in jedem, sogar unverfälschten, Erdwachs enthaltenen „natürlichen“ Paraffine, können auf diese Weise über-

¹¹⁾ Z. B. der Befund von Devaux (Journ. Physique Radium 1923, 113) über die verschiedene Benetzbarkeit des an der Luft und im Wasser erstarrten Paraffins.

haupt nicht entdeckt werden; als Verfälschungsmittel kommen aber solche selten in Betracht. Das nach der üblichen Reinigung des Erdwachses erhaltene Ceresin verhält sich genau ebenso wie das Erdwachs selbst; nur muß man es infolge seiner schwachen Capillaraktivität

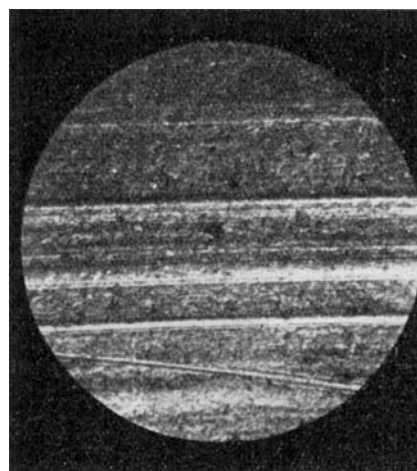


Abb. 7. Reines Erdwachs.

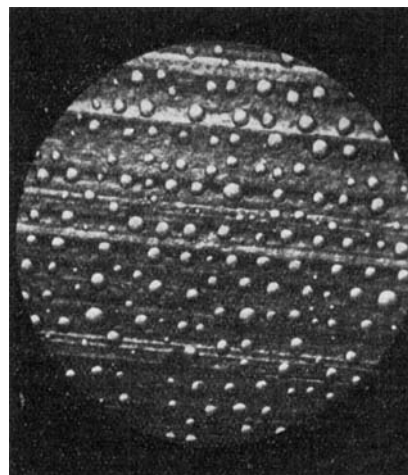


Abb. 8.

Gehalt an Paraffin 10%, Schmp. 54°, Vergrößerung 1 : 90.

durch Zugabe einiger Zehntelprozent Kolophonium aktivieren.

Es gelang mir leider nicht, diese Methode an den Erdwachsen und Ceresinen anderer Herkunft zu prüfen; sämtliche mir zur Verfügung stehenden Muster ausländischer Fabrikate zeigten einen starken stabilen Tau. Ob es sich dabei um natürliches oder zur Verbilligung zugegebenes Paraffin handelte, muß dahingestellt bleiben. [A. 139.]

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Herbstversammlung des Iron and Steel-Institutes.

Swansea, 29. September bis 2. Oktober 1931.

Prof. J. H. Andrew, W. R. Maddocks, D. Howat und E. A. Fowler, Glasgow: „Das Gleichgewicht einiger Nichtisenmetallsysteme. Teil I: Das Gleichgewicht im System FeO—MnO; Teil II: Das Gleichgewicht in den Systemen MnS—MnO, MnS—MnSiO₃ und MnS—Fe₂SiO₄.“

Vom Iron and Steel Institute ist ein besonderer Ausschuß eingesetzt worden, um die Fragen der nichtmetallischen Einschlüsse in Stahl zu untersuchen. Die Oxyde wurden in einer

Stickstoffatmosphäre geschmolzen, die Schmelzpunktskurven ermittelt und das Gleichgewichtsdiagramm des Systems FeO—MnO ermittelt. Das Diagramm unterscheidet sich merklich von dem von Oberhoffer und Keil aufgestellten, kommt aber dem Diagramm von Herty sehr nahe. Die von Pfeil in seinem Eisen-Sauerstoff-Diagramm gegebenen Werte stimmen mit den Untersuchungen der Vortr. nicht überein, jedoch ist zu berücksichtigen, daß zum erstenmal ein Eisenoxydul von sehr großer Reinheit verwendet wurde. Die Untersuchung der Schmelzpunkte und Gleichgewichtsdiagramme in den Systemen MnS—MnSiO₃ und MnS—Fe₂SiO₄ ergab, daß der in der Regel als Oxyd angesehene Bestandteil des Gefüges aller Wahrscheinlichkeit nach eine feste Lösung von FeO und MnO darstellt, mit einem zwischen 1410 und 1585° schwankenden Schmelzpunkt,