

Die genaue Kenntnis der Vorgänge, welche sich im Verlaufe der normalen Käseifeung vollziehen, ist für die Milchwirtschaft von erheblicher Bedeutung, weil aus Abweichungen hierbei auf fehlerhafte Gärungsvorgänge geschlossen werden kann, die den Marktwert des Käses naturgemäß herabsetzen. Jede Änderung in der Zusammensetzung der Milch, wie sie durch Umstellung der Futtergrundlage oder Krankheit der Milchtier hervorgehoben werden kann, bedingt eine besondere Herstellungsweise und Behandlungsart des fertigen Rohproduktes.

Dem Chemiker und Bakteriologen bieten sich hier weite und reizvolle Arbeitsgebiete, die besonders auch im Hinblick auf die Sicherung unserer Volksernährung von größter Wichtigkeit sind. [A. 40.]

Schrifttum.

(1) Koestler, Landwirtsch. Jb. Schweiz 47, 156 [1933]. — (2) Hansen, Maelkeritidende 1933, Nr. 48, S. 995. — (3) Orla Jensen, Zbl. Bakteriöl., Parasitenkunde Infektionskrankh. 32, 203 [1912]. — (4) van Dam, ebenda 26 II, 180 [1910]. — (5) Vronk, Milchwirtschaftl. Zbl. 1934, Nr. 2, S. 20. — (6) Wojtkiewicz u. Inikhoff, 10. Weltmilchkongreß Rom Abt. II, S. 365. — (7) Kelly, New York St. Agr. Exp. Stat. 1932, Nr. 200. — (8) Drewes, Molkerei-Ztg. Hildesheim 1936, Nr. 73/74. — (9) van Slyke u. Hart, New York Exp. Stat. Geneva 1905, Bull. 261. — (10) Boekhout u.

de Vries, Zbl. Bakteriöl., Parasitenkunde Infektionskrankh. 28, II, 98 [1911]. — (11) Koestler, Landwirtsch. Jb. Schweiz 46, 51 [1932]. — (12) Mumm, Milchwirtschaftl. Forschg. 13, 75 [1932]. — (13) Mohr u. Moos, ebenda 15, 384 [1933]. — (14) Schwarz u. Lemke, Dtsch. Molkerei-Ztg. 1938, Folge 9. — (15) Orla Jensen, Landwirtsch. Jb. Schweiz 18, 401 [1904]. — (16) Clark, Zitiert nach Rahn u. Sharp, Physik der Milchwirtsch., Verlag Paul Parey, Berlin 1928. — (17) Barthel u. Rosengren, Meddelande 219, från Centralanstalten för försöksväsendet på jordbruksområdet 1921. — (18) Grimmer, Forschungen auf dem Gebiete der Milchwirtschaft u. des Molkereiwesens 2, 119 [1922]. — (19) Bondzynski, Landwirtsch. Jb. Schweiz 8, 189 [1894]. — (20) Jensen, Zbl. Bakteriöl., Parasitenkunde Infektionskrankh. 13, II, 166 [1905]. — (21) Burr u. Schlag, Milchw.-Ztg. Stendal 1928, Nr. 31, 31 a und 32. — (22) Burr u. Schlag, Milchw. Ztg. 1935, Nr. 33. — (23) Burr u. Schlag, Molkerei-Ztg. Hildesheim 1927, Nr. 73. — (24) Burr u. Schlag, ebenda 1927, Nr. 41 u. 43. — (25) Mannig u. Wipperling, Z. Unters. Lebensmittel 40, 20 [1920]. — (26) Barthel, Sandberg u. Haglund, Lait 8, 285 [1928]. — (27) Grimmer u. Wagenführ, Milchwirtschaftl. Forschg. 2, 183 [1925]. — (28) Winterstein u. Bissegger, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 47, 28 [1907]. — (29) Grimmer, Bodschiwinna u. Lingnau, Milchwirtschaftl. Forschg. 1, 374 [1924]. — (30) Grimmer u. Brandt, ebenda 4, 547 [1927]. — (31) Grimmer, Bodschiwinna u. Schützler, ebenda 7, 595 [1929]. — (32) Orla Jensen, Zbl. Bakteriöl., Parasitenkunde Infektionskrankh. 13, II, 161 [1904]. — (33) Henzold, Milchztg. 1895, S. 729. — (34) Weigmann u. Backe, Landwirtsch. Versuchsstat. 51, 1 [1898]. — (35) Stärkle, Biochem. Z. 151, 371 [1924]. — (36) Winterstein u. Thöny, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 36, 28 [1902]. — (37) Grimmer u. Wiemann, Forschungen auf dem Gebiete d. Milchw. u. des Molkereiwesens 1, 2 [1921].

Über die Kälte- und Wasserbeständigkeit von Alkoholkraftstoffen (Auszug)*¹⁾

Von Prof. Dr. R. HEINZE, Dr.-Ing. habil. M. MARDER und Dr.-Ing. G. ELSNER

Institut für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin

Eingeg. 19. Juli 1938

Die Zumischung von Alkohol (Methanol und Äthanol) zu Leichtkraftstoffen verursacht außer einer erwünschten Klopffestigkeitserhöhung u. a. eine Herabsetzung der Kälte- und Wasserbeständigkeit. Je nach der Art des Grundbenzins, je nach dem zugesetzten Anteil an Alkohol und je nach dem Mischungsverhältnis von Äthanol und Methanol ist der Einfluß des Alkohols auf die Kälte- und Wasserbeständigkeit verschieden. Im Hinblick auf die in manchen Ländern geübte Alkoholbeimischung wurde deshalb der Einfluß des Alkohols auf das Verhalten der Kraftstoffe in der Kälte und bei Wasserzusatz systematisch untersucht.

Durch Vorversuche wurden aus einer Anzahl von Benzinen verschiedener Herkunft und angenähert gleichen Siedeverhaltens zwei Benzine ausgewählt, die unter gleichen Bedingungen möglichst unterschiedliche Trübungspunkte und Wasserwerte aufwiesen. Beide Benzine, ein Hydrierbenzin und ein Naphthenbenzin, wurden in den verschiedensten Mischungsverhältnissen sowohl mit Äthanol und Methanol und deren Gemischen als auch mit Benzol, Methanol und Äthanol und deren Gemischen versetzt.

Begriff und Bestimmung der Trübungstemperaturen und Wasserwerte.

Von allen Gemischen wurden der Trübungspunkt und die Wasserwerte bei -10° , $\pm 0^{\circ}$ und $+20^{\circ}$ gemessen. Als „Trübungspunkt“ wurde dabei die Temperatur angegeben, bei der ohne Anwesenheit von Wasser entweder

*) Die ausführliche Arbeit erscheint als „Beiheft zu der Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker Nr. 30“ und hat einen Umfang von etwa 24 Seiten, einschl. 20 großer Kurventafeln. Bei Vorausbestellung bis zum 3. September 1938 Sonderpreis von RM. 2,00 statt RM. 2,60. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Corneliusstr. 3. — Bestellschein im Anzeigenteil.

¹⁾ Vorgetragen auf dem 10. Internationalen Chemiekongreß in Rom am 17. Mai 1938.

die Bildung einer festen Phase (Kristallisation z. B. von Benzol) oder die Bildung einer zweiten flüssigen Phase (Entmischung) auftritt. Als „Wasserwert“ wurde diejenige Wassermenge in cm^3 angegeben, die 100 cm^3 eines zu untersuchenden Kraftstoffes gerade noch aufzunehmen vermögen, ohne eine Entmischung zu erleiden.

Die Bestimmung der Trübungspunkte und Wasserwerte erfolgte nach neu entwickelten Verfahren, die unter den gegebenen Verhältnissen gegenüber den bisher entwickelten Arbeitsweisen²⁾ den Vorzug der Einfachheit besitzen.

Zur Messung des Trübungspunktes werden 50 cm^3 Kraftstoff in einem mit geeichtem Kältethermometer versehenen und mit einem Korkstopfen verschlossenen 100 cm^3 fassenden Reagensrohr von 250 mm Länge und 25 mm Dmr. in ein mit Trockeneis und Alkohol hergestelltes Kältebad gebracht. Das Reagensrohr verbleibt so lange im Kältebad, bis entweder eine deutliche Kristallisation oder eine völlige Entmischung des Kraftstoffes beobachtet wird. Das Prüfgefäß wird dann dem Kältebad entnommen. Unter fortwährendem kräftigen Schütteln oder Rühren wird bei ständigem Temperaturanstieg die Temperatur bestimmt, bei der die eingetretene Trübung gerade verschwindet.

Der „Wasserwert“ als Maß des Wasseraufnahmevermögens von Kraftstoffen bei bestimmter Temperatur wurde in der folgenden Weise ermittelt:

100 cm^3 Kraftstoff werden in einem mit geeichtem Kältethermometer versehenen und mit einem Korkstopfen verschlossenen 250 cm^3 fassenden Erlenmeyerkolben nacheinander in einem Kältebad angenähert auf -10° , $\pm 0^{\circ}$ und $+20^{\circ}$ eingestellt. Aus einer Mikrobürette wird der Kraftstoff im Kältebad zunächst bei etwa -10° unter dauerndem Schütteln tropfenweise mit dest. Wasser von Zimmertemperatur so lange versetzt, bis bleibende Trübung (Entmischung) wahrnehmbar ist. Darauf wird der Kolben

²⁾ DIN-Entwurf DVM 3673.

aus dem Bad herausgenommen und unter kräftigem Schütteln die Temperatur festgestellt, bei der die Trübung gerade wieder verschwindet. Auf diese Weise wird das Wasseraufnahmevermögen (Wasserwert) bei der betreffenden, sich zufällig einstellenden Temperatur ermittelt. Unter weiterem Schütteln und unter Anwärmen mit der Hand wird der Kolbeninhalt (Kraftstoff + Wasserzusatz) weiter auf etwa $\pm 0^\circ$ erwärmt. Bei dieser Temperatur wird aus der Mikrobürette erneut Wasser hinzugegeben und ein zweiter Wasserwert bei etwa $\pm 0^\circ$ gemessen. Ebenso wird nach weiterem Erwärmen bis auf etwa 20° verfahren.

Um aus den Wasserwerten, die bei den zufällig eingestellten Temperaturen gemessen wurden, die Wasserwerte bei genau -10° , $\pm 0^\circ$ und $+20^\circ$ zu erhalten, werden die ermittelten Wasserwerte in einem Diagramm gegen die zugehörigen Temperaturen aufgetragen. Aus den sich ergebenden Wasserwert-Temperatur-Kurven werden die gesuchten Wasserwerte bei genau -10° , $\pm 0^\circ$ und $+20^\circ$ abgelesen.

Darstellung und Auswertung der Ergebnisse.

Um ein anschauliches Bild von der Wirkung der Äthanol- und Methanolzusätze auf das Entmischungsverhalten der zu den Untersuchungen herangezogenen Benzine zu erhalten, wurden sogenannte Konzentrationsdreiecke nach Gibbs benutzt (vgl. das Diagramm in Abb. 1, aus dem die Trübungspunkte aller Gemische aus den Komponenten Hydrierbenzin-Methanol-Äthanol abgelesen werden können).

Die schaubildliche Darstellung der Kälte- und Wasserbeständigkeit der Gemische aus Benzin, Benzol, Methanol und Äthanol stößt dabei insofern auf Schwierigkeiten, als es sich hier um ein Vierstoffsystem handelt. Zur Beseitigung dieser Schwierigkeit wurde folgendermaßen verfahren:

In allen benzolhaltigen Gemischen wurde der Äthanolgehalt mit 9 Gew.-% — entsprechend dem in Deutschland vor dem 1. April 1938 durchschnittlich verwendeten Äthanolzusatz — konstant gehalten und die Summe der insgesamt vorhandenen Alkohole (Methanol + Äthanol) als dritte Komponente in die Gibbs'schen Dreiecke eingetragen.

Aus den in der Originalarbeit dargestellten Konzentrationsdreiecken ist ersichtlich, daß die beiden zur Untersuchung herangezogenen Benzine (Hydrier- und Naphthenbenzin) keine wesentlichen Unterschiede in der Kälte- und Wasserbeständigkeit ihrer Alkoholgemische zeigen. Im allgemeinen scheint der Einfluß der Siedegrenzen des Grundbenzins größer als der der chemischen Zusammensetzung zu sein. Beispielsweise ergab ein Hydrierbenzin, das durch Destillation in einen niedrigsiedenden Anteil (Fraktion I) und einen hochsiedenden Anteil (Fraktion II) zerlegt war, die folgenden Trübungspunkte und Wasserwerte, die wesentlich von denen des Ausgangsbenzins abweichen:

Zusammensetzung der Mischung in Gew.-%		Trübungspunkte in $^\circ\text{C}$			Wasserwerte, $\text{cm}^3/100 \text{ cm}^3$ bei 20°		
Grundbenzin	Alkohol*)	Grundbenzin	Fraktion I	Fraktion II	Grundbenzin	Fraktion I	Fraktion II
97	3	— 51	unter 50	— 31	0,060	0,064	0,044
94	6	— 47	— 50	— 29	0,106	0,126	0,088
88	12	— 43	— 50	— 27	0,220	0,284	0,172
70	30	— 42	— 50	— 24	0,700	0,996	0,516
55	45	— 41	— 50	— 23	1,280	1,820	0,900

*) Äthanol : Methanol = 2 : 1.

Bei der technischen Auswertung der in den Konzentrationsdreiecken dargestellten Meßergebnisse ist darauf zu achten, daß die aus den Komponenten Benzin-Methanol-Äthanol bzw. Benzin-Benzol-Methanol-Äthanol hergestellten Gemische sowohl eine ausreichende Kältebeständigkeit als auch eine genügende Beständigkeit bei Wasserzugabe be-

sitzen. Es ist deshalb unerläßlich, die Auswertung der Trübungspunktdreiecke gleichzeitig mit der der Wasserwertdreiecke vorzunehmen.

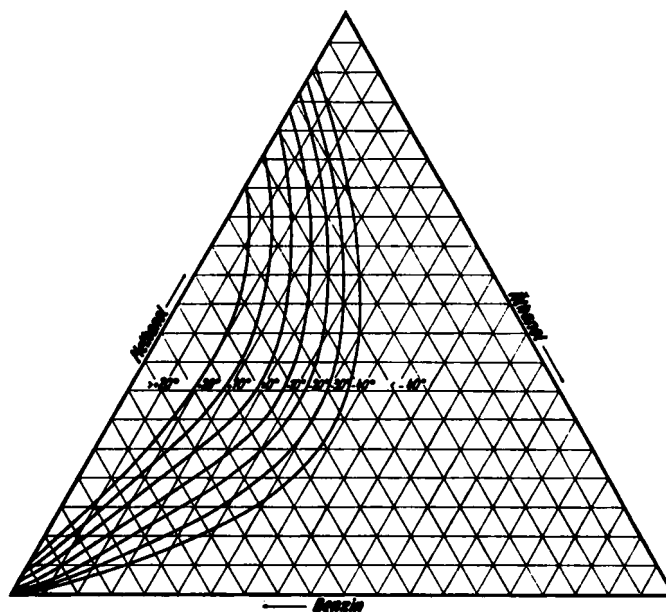


Abb. 1.

Trübungspunkte der Gemische aus den Komponenten Hydrierbenzin-Methanol-Äthanol.

Im allgemeinen werden Gemische mit Trübungspunkten unter -20° , deren Wasserwert nicht unter $0,25 \text{ cm}^3$ je 100 cm^3 Kraftstoff bei $+20^\circ$ liegt, als technisch brauchbar erachtet. Will man also z. B. solche Gemische aus den Komponenten Hydrierbenzin-Methanol-Äthanol ermitteln, die diesen beiden Forderungen entsprechen, so braucht man nur das Konzentrationsdreieck für die Trübungspunkte (Abb. 1) mit dem für die Wasserwerte bei $+20^\circ$ (vgl. Originalarbeit) in einem einzigen Diagramm zusammenzufassen. So wurde in Abb. 2 das Gebiet innerhalb des Konzentrationsdreiecks für Gemische mit Trübungstemperaturen über $+20^\circ$ durch schräge Strichelung gekennzeichnet und durch die Linien AD abgegrenzt. Die gestrichelte Linie

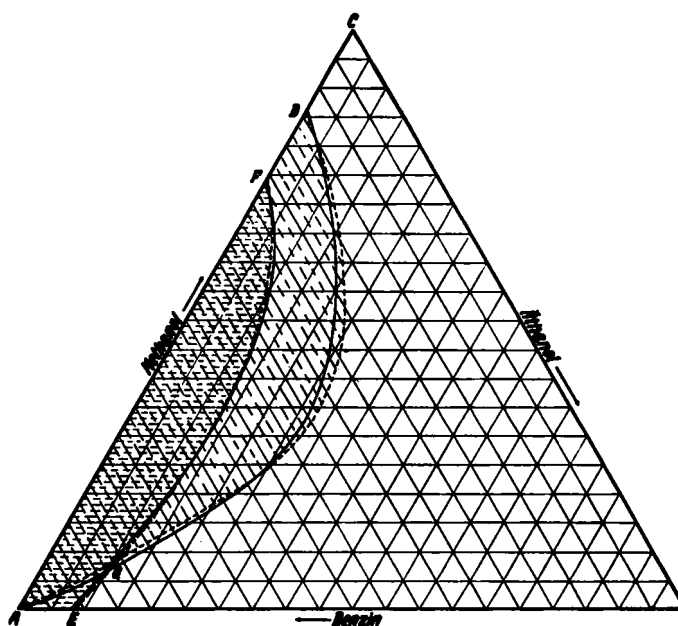


Abb. 2.

Konzentrationsdreieck zur gleichzeitigen Bestimmung der Gemische aus den Komponenten Hydrier- (ausgezogene Linien) bzw. Naphthenbenzin- (gestrichelte Linien) Methanol-Äthanol mit technischer genügender Kälte- und Wasserbeständigkeit (nicht gestricheltes Gebiet).

AD gilt für Naphthenbenzine, die ausgezogene für Hydrierbenzin als Grundstoff.

Im Diagramm Abb. 2 wurde ferner das Gebiet der Kraftstoffgemische mit einem Wasserwert unter $0,25 \text{ cm}^3$ je 100 cm^3 Kraftstoff bei $+20^\circ$ durch eine waagerechte Strichelung hervorgehoben und durch die Linien EF abgegrenzt; auch hier gilt die gestrichelte Linie für Naphthen-, die ausgezogene für Hydrierbenzin.

Alle Gemische, deren Zusammensetzung innerhalb des nicht gestrichelten Gebietes EBCDGE ablesbar ist, besitzen außer einer ausreichenden Kältebeständigkeit mit Trübungspunkten unter -20° auch eine befriedigende Wasserbeständigkeit mit Wasserwerten über $0,25 \text{ cm}^3$ je 100 cm^3 Kraftstoff bei $+20^\circ$. Wie man sieht, decken sich die beiden Linien AD und EF für Hydrier- und Naphthenbenzin

nahezu völlig. Das bedeutet, daß die zu den Gemischen verwendeten Grundbenzine — gleiches Siedeverhalten vorausgesetzt — nur von verhältnismäßig geringem Einfluß auf die Kälte- und Wasserbeständigkeit der mit ihnen hergestellten Alkoholkraftstoffe sind.

Die für Benzin-Methanol-Äthanol-Gemische angestellten Erwägungen lassen sich auch für die untersuchten Benzin-Benzol-Methanol-Äthanol-Gemische anstellen, so daß es möglich ist, mit Hilfe der in der Originalarbeit wiedergegebenen Konzentrationsdreiecke alle die Kraftstoffgemische aus den genannten Komponenten zu bestimmen, die irgendwelchen für bestimmte Zwecke gestellten Anforderungen des Kälteverhaltens und der Wasserbeständigkeit entsprechen. [A. 58.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Die Einwirkung

von Eisenoxydulhydrat auf Metallhydroxyde in ammoniakalischer Lösung

Von Prof. d. R. V. RODT, Berlin

Eingeg. 9. Juli 1938

Bei der Einwirkung von Eisenoxydulsalz auf Schwermetallsalzlösungen in überschüssigem Ammoniak entstehen, sofern überhaupt ein Niederschlag erfolgt, Ausscheidungen, die auffallenderweise je nach dem gegenseitigen Mengenverhältnis der sich umsetzenden Stoffe ganz verschieden gefärbt sind, die z. B. bei der Einwirkung des Eisenoxydulhydrates auf das Silbersalz bald gelb, bald braun, bald tief schwarz sind.

Der Grund dieser verschiedenen Färbungen der Umsatzprodukte sollte durch die im folgenden mitgeteilten Versuche aufgeklärt werden.

Das in reinem Zustande rein weiße Eisenoxydulhydrat löst sich in Wasser nur spurenweise, ist in verd. Ammoniak jedoch merklich löslich (37 mg FeO in 1 l 5%ig. Ammoniak) und stark löslich, wenn dem Ammoniak noch Ammoniumchlorid zugesetzt wird (1480 mg FeO in 1 l 5%ig. Ammoniak mit Zusatz von 10 g Ammoniumchlorid¹⁾).

Eine solche ammoniumchloridhaltige ammoniakalische Lösung von Eisenoxydulhydrat eignet sich demnach sehr gut für das Studium der Einwirkung auf diejenigen Metallhydroxyde, die ebenfalls in Ammoniak leicht löslich sind, wie die des Silbers, des Kupfers und auch des Bleis, wenn man in letzterem Falle bei Gegenwart von überschüssigem Bleihydroxyd an Stelle des Ammoniaks Natronlauge als Reaktionsflüssigkeit einschaltet.

Nach Untersuchungen von Weitz-Müller²⁾ ist die hohe Löslichkeit des Eisenoxyduls in ammoniumchloridhaltigem Ammoniak darauf zurückzuführen, daß das $\text{Fe}(\text{OH})_3$ darin Doppelverbindungen von der Form $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]_x \cdot \text{Cl}_x$ bildet, welche als Hexamminferrosalze bezeichnet werden.

Die Untersuchung des Verlaufes der Umsetzung in dieser ammoniumchloridhaltigen Ammoniaklösung bot gewisse Schwierigkeiten, die vorweg erörtert werden müssen.

Da die ammoniakalischen Lösungen der Metalloxydulsalze $[\text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Cu}(\text{OH})_2]$ bei Luftzutritt außerordentlich leicht oxydabel sind, mußten die Umsetzungen unter Luftabschluß auf die Weise durchgeführt werden, daß die von Sauerstoff befreiten Lösungen und das von Sauerstoff befreite Ammoniak (chlorammoniumhaltig) in völlig damit angefüllten und verschlossenen Glasstopfenflaschen, die dann behufs Mischung dauernd um ihre Längsachse gedreht wurden, zur Reaktion gebracht wurden. Das Befreien der Lösungen von Sauerstoff geschah in sehr praktischer Weise durch Zusatz einer entsprechenden Menge Eisenchlorürlösung unter Zufügung von überschüssigem Ammoniak, wodurch aus dem gebildeten Eisenoxydulhydrat unter Entzug des Sauerstoffs aus der Lösung schwarzes hydratisches Eisenoxyduloxyd und weiter dann auch gelbes Eisenoxydhydrat entstand, so daß schon aus der Farbe des

Niederschlages der genügende Zusatz zur Sauerstoffbefreiung erkannt werden konnte. Die über dem abgesetzten Niederschlag stehende klare Flüssigkeit wurde dann zu den Versuchen verwendet. Zur Entfernung des Sauerstoffs aus der in die Flaschen zutretenden Luft bei Entnahme der Lösung wurde die zutretende Luft durch eine 10-Kugel-Absorptionsröhre, die ebenfalls mit ammoniakalischer Eisenoxydulsalzlösung beschickt war, hindurchgeleitet. Zur Filtration unter Luftabschluß wurde die bereits bei der Herstellung von Eisentrisulfid vom Verfasser beschriebene Filtrationseinrichtung³⁾ verwendet.

Es war bei der Einwirkung des Eisenoxyduls auf das Metalloxyd in der ammoniakalischen Lösung wohl ein Reduktionsvorgang anzunehmen. Dieser konnte z. B. im Falle des Umsatzes mit Silberoxyd entweder nach der Gleichung $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{FeO} = \text{Ag}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ zu einer Abscheidung von metallischem Silber führen, oder es konnte sich nach einer Reaktion wie etwa $2\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{FeO} = \text{Ag}_4\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ oder einer ähnlichen eine neue Verbindung ohne Silberausscheidung bilden.

Im ersteren Falle ist man geneigt anzunehmen, daß bei dem Lösen des Reaktionsproduktes in verd. Schwefelsäure das metallische Silber ungelöst zurückbleiben müßte. Beim Lösen in Schwefelsäure, die nicht stark verdünnt sein darf, wenn das gleichzeitig entstehende gelbe Eisenoxydhydrat $\text{Fe} \cdot \text{O} \cdot (\text{OH})_2$ gelöst werden soll, bleibt jedoch keinerlei Rückstand von metallischem Silber zurück, sondern der Körper löst sich leicht und vollständig auf. Bei einem übersättigten der Lösung fällt dann der ursprüngliche Körper von gleicher Farbe wieder aus. Das veranlaßte anfangs zu der Annahme, daß eine Reduktion zu metallischem Silber bei dieser Wechselwirkung nicht eintritt und sich ein neuer Körper mit einer niederen Oxydstufe des Silbers bildet⁴⁾.

Bei einer mikroskopischen Untersuchung des über Phosphor-pentoxid in der Luftleere getrockneten Einwirkungsproduktes bei 140facher Vergrößerung wurden jedoch in der Masse trotzdem deutlich weiße wurmförmige Gebilde mit Metallglanz beobachtet, die das Aussehen von metallischem Silber hatten.

Der getrocknete Körper wurde daher nunmehr mit Quecksilber bei gelinder Erwärmung behandelt. Bei Abdestillieren des Quecksilbers blieb dabei ein Silberkorn zurück, das bewies, daß aus dem Körper durch Amalgambildung metallisches Silber ausgezogen worden war und daß daher die Wechselwirkung doch nach der ersten Gleichung verlaufen mußte.

Die Aufklärung für den Umstand, daß beim Lösen in Schwefelsäure kein metallisches Silber zurückblieb, brachten einschlägige

¹⁾ Rodt, Z. anorg. allg. Chem. 102, 138 [1918].

²⁾ Rodt, Mitt. staatl. Materialprüfungsamt, Sonderheft XXII, S. 45 [1933].

³⁾ Weitz-Müller, Ber. dtsch. chem. Ges. 58, 363 [1925].

⁴⁾ Rodt, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 49, 441 [1930]; hier werden die Eigenschaften des gelben Eisenoxydhydrates eingehend behandelt.

⁵⁾ Rodt, Mitt. staatl. Materialprüfungsamt, Sonderheft XXII, 52 [1933].