

Heutzutage ist für diese Zwecke vielfach langes Herumprobieren nötig, um die geeigneten Bedingungen aufzufinden; eine Arbeit, die viel Geschicklichkeit und langjährige Erfahrung voraussetzt, vielfach aber nicht zum Ziele führt, teils weil man die geeigneten Bedingungen nicht auffindet, teils aber auch, weil sie effektiv ausser dem Bereich des Möglichen liegen, dessen genaue Grenzen uns so lange unbekannt bleiben werden, als wir nicht systematische Untersuchungen der oben bezeichneten Art besitzen.

Diese sollen also zahlenmässige Grundlagen schaffen für allgemein gültige Gesetze, Grundlagen, wie sie für andere wissenschaftliche Zweige zum Teil schon vorliegen, und ermöglichen, jeden einzelnen Fall vorzubestimmen. Auf vielen Gebieten der physikalischen Chemie ist man noch damit beschäftigt, solche allgemeine zahlenmässige Beziehungen festzustellen, und eine ähnliche Arbeit stellt auch diejenige vor, welche von meinen Mitarbeitern im Chemisch-technischen Institut der Technischen

Hochschule in Karlsruhe seit 1908 in Angriff genommen ist. Sie wird zwar noch geraume Zeit zu ihrer völligen Durchführung in Anspruch nehmen, doch soll in der Folge damit begonnen werden, hierüber zu berichten, soweit ein gewisser Abschluss gewonnen ist.

Laboratoriumsmethode zur Bestimmung des Verhaltens der Fettsäuren bei der Seifendarstellung in Gemeinschaft mit Dipl.-Ing. Theodor Richert.

Merklen hatte seine oben erwähnten Versuche in halb-grossem Massstabe durchgeführt durch jedesmalige Verseifung von 100 kg Oel. Dieses Verfahren liess sich für unsere Zwecke nicht verwenden; es musste vielmehr angestrebt werden, die Beobachtungen wegen Zeit- und Materialersparnis mit kleinen Mengen im Laboratorium durchzuführen, da in Anbetracht der notwendigen ungewöhnlich zahlreichen Versuche möglichste Einfachheit derselben angestrebt werden musste.

(Fortsetzung folgt.)

Ueber die Volumenverminderung des Paraffins beim Erstarren und Auskristallisieren.

Von Dr. Ed. Graefe, Weban.

Die meisten Stoffe, die vom geschmolzenen Zustand in den festen übergehen können, zeigen dabei eine beträchtliche Abnahme des Volumens, nur wenige, und darunter wohl der bekannteste das Wasser, zeigen das umgekehrte Verhalten.

Im allgemeinen muss man wohl bei technisch verwertbaren Stoffen diese Eigenschaft der Kontraktion als einen Nachteil bezeichnen, da sie besondere Massregeln erfordert, ihr zu begegnen, es sei nur an die Notwendigkeit des sog. verlorenen Kopfes beim Metallgiessen erinnert, nur in wenigen Fällen ist sie erwünscht. In der Kerzengiesserei ist sie jedenfalls äusserst unerwünscht, da sie nötigt, in die Giesspfannen der Kerzengiessmaschinen stets einen grossen Ueberschuss von flüssigem Kerzenmaterial zu giessen, aus dem dann das erstarrende Material in der Form soviel nachsaugt, um die infolge der Kontraktion entstehende Volumendifferenz auszugleichen. Man kann diesen zuzufügenden Ueberschuss, der die sog. »Decke« bildet, je nach der Grösse der Kerze auf etwa 30—80 % des nutzbaren Materials veranschlagen. Es lässt sich leicht nachweisen, dass der Extraaufwand den das Wiederaufschmelzen der Decken veranlasst, die natürlich wieder als Kerzenmaterial eingeschmolzen werden, ferner der grössere Dochtverlust, da man die Kerzen über die Decke heben muss, und die Materialverschlechterung

durch das öftere Wiederaufschmelzen für eine Kerzenfabrik von etwa 100 Doppelzentner tägliche Leistung auf weit mehr als 10 000 Mark im Jahr zu veranschlagen sind. Nun wird man ja an der Eigenschaft des Paraffins nichts ändern können und nur versuchen, ihrer nachteiligen Wirkung zu begegnen, aber es wäre doch immerhin möglich, unter den verschiedenen Paraffinen solche auszusuchen und zu bevorzugen, die diese Eigenschaft in geringerem Grade zeigen, falls überhaupt Abstufungen vorhanden sind.

In der Literatur findet man nur wenig über diesen Gegenstand. So erwähnt nur Scheithauer in seinem Buche über die Fabrikation der Mineralöle, dass die Ausdehnung beim Paraffin beim Uebergang vom festen in den flüssigen Zustand etwa $\frac{1}{7}$ — $\frac{1}{9}$ seines Volumens beträgt, doch sind diese Angaben fast ausschliesslich auf Braunkohlenteerparaffine bezogen und nicht für besondere Fälle zahlenmässig festgelegt. Petrolparaffine kamen zur Zeit, als die bei Scheithauer angeführten Daten gefunden wurden, noch wenig in Betracht, während sie jetzt aus den verschiedensten Rohölen gewonnen werden. Nachstehende Angaben bezwecken, die Lücke wenigstens teilweise auszufüllen. Es kamen zur Verwendung Petrolparaffine, Braunkohlenteerparaffine, Stearine und

ein Gemisch von Paraffin und Stearin, wie es zur Herstellung von Kompositionskerzen Verwendung findet. Es wurde von den Kerzenmaterialien festgestellt der Schmelzpunkt, das spez. Gewicht im geschmolzenen Zustande bei verschiedenen Temperaturen und das spez. Gewicht im festen Zustande bei der Temperatur, mit der etwa die Kerzen die Maschinen verlassen. Es ist beim letzten Punkt zu berücksichtigen, dass die Temperatur etwa der mittleren der Kerzen entspricht, die ja an der Peripherie infolge der Kühlung wesentlich kälter sind als im Innern. Die Bestimmung des spez. Gewichts vom flüssigen Material geschah mit Hilfe von Thermoaräometern. Da sich das spez. Gewicht kurz vorm Erstarren infolge schon beginnender Abscheidung fester Teilchen schwer genau feststellen lässt, so wurde eine Reihe von Bestimmungen bei höheren Temperaturen gemacht und bis etwa 2—5° über dem Erstarrungspunkte fortgesetzt. Durch Extrapolieren liess sich dann leicht das spez. Gewicht beim Erstarrungspunkt

berechnen. Die Ermittlung des spez. Gewicht vom festen Material geschah mit Hilfe von kleinen Zylindern, die im Pyknometer mit Wasserfüllung gewogen wurden. Besondere Sorgfalt erfordert hierbei das Entfernen von Luftblasen, die sich leicht beim Eintauchen anhängen. Gute Dienste leistet dabei folgendes Verfahren. Die Probekörper werden mit etwa 95prozentigem Alkohol allseitig befeuchtet und dann in Wasser getaucht. Das Wasser benetzt nun gut die Oberflächen und die Körper sind dann zur Wägung im Pyknometer geeignet. Bei den Stearinen sind zwei ausgewählt, die im Oelsäuregehalt stark differieren (Jodzahl 2,5 und 24), um den etwaigen Einfluss der Oelsäure kennen zu lernen.

Die Kompositionsmasse bestand aus 66,6 Teilen amerikanischem Paraffin und 33,3 Teilen des ölsäurearmen Stearins.

Ueber die Ergebnisse der Versuche gibt folgende Tabelle Aufschluss.

Bezeichnung	Herkunft	Schmelzpunkt	Jodzahl	70°	65°	60°	55°	50°	45°	S beim Erstarrungspunkt	S im festen Zustande	Kontraktion beim Erstarren, berechnet aus spez. Gewicht beim Erstarren und im festen Zustande nach der Formel $100 - 100 \frac{s_{\text{fest}}}{s_{\text{flüssig}}}$
Weichparaffin.....	Braunkohlenteer	41,8°		0,764	0,766	0,768	0,772	0,775	0,778	0,780	0,878	11,2 %
Hartparaffin.....	Braunkohlenteer	54,6°		0,771	0,775	0,778	—	—	—	0,781	0,917	14,7 %
Oesterreichisches Paraffin	Petroleum	54,8°		0,774	0,776	0,779	0,784	—	—	0,782	0,911	14,2 %
Amerikanisches Paraffin.	Petroleum	51,4°		0,772	0,775	0,778	0,780	—	—	0,782	0,903	13,5 %
Javaparaffin.....	Petroleum	59,8°		0,776	0,778	0,780	—	—	—	0,780	0,920	15,1 %
Oelsäurearmes Stearin...		54,5°	2,5	0,848	0,851	0,854	0,858	—	—	0,858	0,976	11,9 %
Oelsäurereiches Stearin...		49,6°	24,0	0,851	0,854	0,857	0,859	0,862	—	0,864	0,972	11,2 %
Kompositionsmasse aus amerik. Paraffin und ölsäurearmem Stearin		48,1°		0,788	0,791	0,793	0,796	0,800	—	0,802	0,933	14,1 %

Zur letzten Spalte ist noch zu bemerken, dass eigentlich die Kontraktion kurz unterhalb des Erstarrens hätte ermittelt werden müssen, doch ist die Kontraktion des festen Materials von kurz unterhalb des vollständigen Erstarrens bis zur Messtemperatur (25°) nur relativ gering, und praktisch kommt auch nur die Kontraktion bis auf die gewöhnliche Temperatur in Betracht. Für die geringe Ausdehnung des Paraffins von gewöhnlicher bis zur Schmelztemperatur fehlen zurzeit noch jede Unterlagen.

Was zeigt nun die Tabelle?

Erstens, dass die Volumenverminderung des Paraffins beim Erstarren etwa zwischen 11 und 15 % schwankt.

Zweitens, dass dieser Unterschied im Zusammenhang mit dem Schmelzpunkt steht, derart, dass höher schmelzende Paraffine auch eine grössere Kontraktion haben. Da die höheren Paraffine auch kohlenstoffreicher und wasser-

stoffärmer sind, so hängt möglicherweise diese Erscheinung damit zusammen.

Ferner, dass ein Einfluss der verschiedenen Herkunft nicht beobachtet werden konnte, da sich die verschiedenen Paraffine trotz ihres verschiedenen Ursprungsmaterials fast lückenlos nach dem Schmelzpunkt in die Kontraktionsreihe einordnen. Dass das Braunkohlenthartparaffin trotz etwas geringerem Schmelzpunkt eine etwas höhere Kontraktion zeigt als z. B. das galizische, scheint die eben geäußerte Vermutung zu bestätigen, dass das Verhältnis von Wasserstoff zum Kohlenstoff von Einfluss auf die Kontraktion ist, da Braunkohlenteerparaffine etwas reicher an ungesättigten Verbindungen (vergl. Chem. Rev. 1905, Nr. 12, p. 297) und infolgedessen etwas wasserstoffärmer sind als Petrolparaffin. Auch das höhere spezifische Gewicht des festen Braunkohlenteerparaffins gegenüber dem galizischen deutet auf den grösseren Kohlenstoffgehalt hin.

Bei den Stearinen war ein grösserer Einfluss des Oelsäuregehaltes auf die Grösse der Kontraktion nicht wahrzunehmen, da das ölsäurereiche darin nicht viel von dem ölsäurearmen abwich.

Bei der Kompositionsmasse ist die Kontraktion grösser, als sie sich aus den Komponenten berechnet. Berechnet wurden 12,4, gefunden 14,1. Der Grund dürfte sein, dass die Mischung des flüssigen Paraffins mit Stearin oder, wenn man will, des flüssigen Stearins mit Paraffin unter geringer Volumenvermehrung vor sich zu gehen scheint, die dann beim Erstarren wieder mit verschwindet und so die Kontraktion vergrössert. Das beweist auch, dass das spez. Gewicht der flüssigen Kompositionsmasse geringer ist, als sich aus den Komponenten berechnet, so z. B. bei 60° 0,793 statt 803, während umgekehrt die feste Masse etwas schwerer ist als vorausberechnet.

Die Eigenschaft, sein Volumen beim Erstarren zu vermindern bez. beim Schmelzen zu vermehren, zeigt sich nicht nur beim reinen Paraffin, sondern auch bei seinen Lösungen. Mischt man ein Lösungsmittel mit festem Paraffin, so bemerkt man, dass nach einiger Zeit in dem Masse, wie sich das Paraffin löst, das Volumen der Flüssigkeit wächst. Nimmt man ein sehr gutes Lösungsmittel und ein sehr lösliches Paraffin, wie Weichparaffin, das man zur Erhöhung der Lösungsschnelligkeit in feingeschabtem Zustand verwendet, so beobachtet man, dass die Lösung unter merklicher Kälteentwicklung vor sich geht. Um die dabei obwaltenden Verhältnisse festzustellen, wurde folgender Versuch angestellt.

100 g feingeschabtes Weichparaffin wurden in einem Literkolben mit Benzol von gemessener Temperatur übergossen und die Flüssigkeit bis zur Marke aufgefüllt. Das Paraffin löste sich schnell auf und die Temperatur sank dabei bei mehreren Versuchen gleichmässig um 10°, dennoch nahm das Volumen der Flüssigkeit zu. Durch Erwärmen wurde dann die Anfangstemperatur wieder hergestellt und die Gesamtvolumenzunahme ermittelt. Sie betrug 10,8 ccm.

100 g festes Weichparaffin entsprechen laut obenstehender Tabelle 112 ccm, die sich um 10,8 ccm ausdehnten. Würde die Abnahme des spez. Gewichtes vom flüssigen Paraffin bis zur Versuchstemperatur (22°) weitergehen, so berechnet sich für das flüssige Paraffin bei 22° ein spez. Gewicht von 0,791, d. h. die 112 ccm festes Paraffin hätten geben müssen $\frac{112 \cdot 0,878}{0,791} = 124,3$ ccm oder 12,3 ccm Volumenvermehrung, gefunden wurden 10,8. Die Differenz rührt

daher, dass das Lösen von einer gewissen Kontraktion begleitet ist, wodurch teilweise die Volumenvermehrung des Paraffins beim Uebergang in den flüssigen Zustand kompensiert wird. Beim Auskristallisieren des Paraffins findet naturgemäss die gleiche Volumenverminderung statt, wie die Volumenzunahme beim Lösen beträgt.

Derselbe Versuch bot zugleich Gelegenheit, die Grösse der latenten Schmelzwärme zu kontrollieren, die ja gleichfalls bei der Gewinnung des Paraffins von Wichtigkeit ist. Sind nämlich Schmelzen und Lösen als ähnliche Vorgänge zu betrachten, so müssen ihnen auch ähnliche Gesetze zugrunde liegen.

Wie schon oben erwähnt, betrug die Temperaturerniedrigung beim Lösen des Paraffins 10°. Um die grösste Erniedrigung zu erzielen, darf man weder mit zu hartem Paraffin oder zu groben Stücken arbeiten, da dann das Lösen zu langsam vor sich geht und die Wärmeaufnahme aus der Umgebung während der Zeit einen zu hohen Wert erreicht. Aus demselben Grunde darf man nicht mit zu kleinen Mengen arbeiten. Der Glaskolben wog 191,7 g. Setzt man die spez. Wärme des Glases gleich 0,18, so entspricht das einem Wasserwert von 35 g. Paraffinkohlenwasserstoffe haben eine spez. Wärme von durchschnittlich 0,45, wie Verf. früher an verschiedenen Beispielen fand (Petroleum 1907, Nr. 13), 100 g haben also einen Wasserwert von 45 g. Benzol war angewendet worden (1000—112) 0,875 = 777 g. Benzol hat eine spez. Wärme von 0,438 (loc. cit.), die Benzolmenge also einen Wasserwert von 340 g, zusammen also

Wasserwert des Kolbens	35 g
» » Paraffins	45 »
» » Benzols	340 »
	<hr/> 420 g

420 g Wasser mal 10° Erniedrigung entsprechen 4,2 grossen Kalorien, die von 100 g Paraffin hervorgebracht wurden, 1 kg Paraffin erfordert also 42 Kalorien zum Auflösen. Dieser Wert steht, wenn man den gänzlich verschiedenen Weg in Betracht zieht, in guter Uebereinstimmung mit der Schmelzwärme des Paraffins, die vom Verfasser früher direkt kalorimetrisch zu 39 Kalorien ermittelt worden war¹⁾. Ziemlich der gleiche Wert ergab sich für die Lösungswärme des Stearins, von dem das ölsäurearme unter gleichen Umständen eine Erniedrigung der Temperatur von 9,8° hervorbrachte.

¹⁾ Petroleum 1907, Nr. 13.