

moniake bis etwa zur Mitte des Gefäßes durchgeführt. An dieses obere Rohr wird ein T-Stück gesetzt, das einerseits trocknen, sauerstofffreien Stickstoff, andererseits nach den Angaben von Fränkel¹⁾ sehr sorgfältig getrocknetes Ammoniak einzuleiten gestattet. Das seitliche, schräge Rohr wird, nachdem in das mit Stickstoff gefüllte Gefäß etwas weniger als die berechnete Menge Alkalimetall eingeführt ist, mit einem Quecksilbermanometer verbunden, der sowohl das Zurücksteigen von Luft bei plötzlicher starker Kondensation des Ammoniaks verhindert, als auch zur Erhöhung der Reaktionstemperatur einen Überdruck bis zu einer Atmosphäre herstellen läßt. Nachdem alles mit Stickstoff gefüllt ist, wird das Gefäß mit Äther-Kohlensäure gekühlt, der Stickstoffstrom abgestellt und Ammoniak eingeleitet, bis auf 1 g angewandtes Metall ca. 20 ccm Flüssigkeit kondensiert ist. Unter Durchleiten von Stickstoff durch das seitliche Rohr wird nunmehr mittels eines feinen Tropftrichters die Lösung der ungesättigten Verbindungen in berechneter Menge zufließen gelassen. Als Lösungsmittel eignet sich am besten Äther, der mit flüssigem Ammoniak mischbar ist, sonst auch eine Mischung von Äther mit einem Solvens, in dem die ungesättigte Verbindung leicht löslich ist. Der sofort eintretende Farbenumschlag, meist schmutzig infolge der Mischung mit der tiefblauen Metall-Lösung, zeigt die Reaktion an. Nach kurzem Umschütteln, bei Äthylenverbindungen bis zu einer Stunde, ist die Reaktion beendet. Das Ammoniak wird bei Zimmertemperatur abdampfen gelassen, wobei es nach dem Passieren des Manometers in die Pumpe gesaugt wird und so nicht im geringsten belästigt, durch schwaches Erwärmen die letzten Reste des Ammoniaks entfernt und die gebildete Suspension resp. Lösung des Additionsproduktes in der von Schlenk angegebenen Weise weiter verarbeitet.

3. D. Holde: Über die Beeinflussung der elektrischen Leitfähigkeit schwerer Kohlenwasserstofföle durch Gegenwart von Seifen der Naphthensäuren und von Phenolen.

(Eingegangen am 24. Dezember 1914.)

Vor mehreren Jahren hatte ich das eigentümliche Verhalten der zähflüssigen Auflösungen von beträchtlichen Mengen fettsaurer Erdalkalisalze in Mineralschmierölen, beim Verreiben mit wenigen Prozenten Wasser salbenartige Beschaffenheit anzunehmen, zur Kennzeichnung der physikalischen Natur der konsistenten Maschinenfette in einem auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Jena gehaltenen Vortrage vorgeführt²⁾.

¹⁾ Z. El. Ch. 6, 485—489 [1900].

²⁾ Z. Ang. 21, 2138 [1908]; Ztschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide 3, 270 [1908].

Diese Vorfürhungen hatten später L. Ubbelohde veranlaßt, bei mir anzufragen, ob sich derartige Lösungen in wasserfreiem Zustande mit beträchtlichem Gehalte an Fettseife in dauernd flüssig bleibendem Zustande erhalten lassen. Solche Öle würden, sofern sie sich nicht mit Wasser leicht emulgieren und mit ihnen eingefettete Teile von Gewehrläufen daher nicht vom Wasser benetzt werden, nach seiner Meinung für Verwendung als Gewehröl Interesse darbieten, weil durch die Seife bekanntlich auch die nitrosen, den Gewehrlauf angreifenden, sich aus dem rauchlosen Pulver entwickelnden Gase neutralisiert werden und der Lauf auch dadurch vor chemischen Angriffen geschützt würde.

Tatsächlich bleiben die in Jena von mir vorgeführten Auflösungen beträchtlicher Mengen von fettsaurem Kalk wie auch anderer Fettseifen in Mineralölen nicht auf die Dauer flüssig, sondern sie gelatinieren, ohne daß sie etwa in wasserfreiem Zustande die, erst durch das Verreiben mit Wasser bedingte, den konsistenten Fetten eigentümliche salbenartige Konsistenz annehmen.

Dagegen zeigte sich bei späteren, vom Verfasser in Gemeinschaft mit J. Marcusson gelegentlich aufgenommenen Studien der Frage, daß sich Erdalkali- und Schwermetallseifen der aus Schmierölraffinationslaugen gewonnenen Naphthensäuren leicht in beliebigen Mengen, z. B. 30 % in schweren Mineralölen verschiedener Konsistenz zu (je nach der zugesetzten Seifenmenge) mehr oder weniger zähflüssigen, diese Beschaffenheit aber unverändert beibehaltenden Produkten auflösen lassen.

Ubbelohde hat sich alsdann mit der Frage der Herstellung und Eignung dieser neuartigen Seifenauflösungen in Ölen für Gewehrlauf-einfettung und als Ersatz natürlicher, zähflüssiger Mineralschmieröle beschäftigt¹⁾. Er konnte zunächst die erstere Frage, d. h. die der Eignung als Gewehrrostschutzmittel, im Sinne der oben angeführten Anforderungen bejahend beantworten.

Nach unseren Beobachtungen dürften diese Auflösungen von Erdalkaliseifen bei Innehaltung gewisser Herstellungsbedingungen in ihrer Konsistenz auch so genügend haltbar gewonnen werden, daß sie als Schmierölersatz für teurere zähflüssige Mineralschmieröle in gewissen Fällen in Betracht kommen.

Die nachfolgenden Untersuchungen betreffen nun die abseits der erwähnten Verwendungszwecke liegende Frage, ob und in welchem Maße die Gegenwart von Seifen oder Naphthensäuren in schweren Mineralölen oder von Phenolen in Teerölen auf die elektrische Leit-

¹⁾ D. R.-P. 261 070.

fähigkeit dieser Öle erhöhend wirkt. Es ist mir nicht bekannt, daß diese Frage, welche vorübergehend früher an mich herantrat, zurzeit ein erhebliches praktisches Interesse hat; ihrer Prüfung bin ich später nur deshalb näher getreten, weil ich die Erhöhung der Leitfähigkeit von Ölen durch Seifenzusatz in bejahendem Sinne beantwortet, mit dieser Auffassung aber von anderer Seite Widerspruch erfahren hatte.

Im Anschluß an die zur Prüfung der Frage deshalb von mir angestellten Leitfähigkeitsversuche (s. Tabelle), die meine Auffassung durchaus bestätigten, ermittelte ich noch, inwieweit Naphthensäuren selbst die Leitfähigkeit von schweren Mineralölen und andererseits Phenole diejenige von schweren Teerölen erhöhen.

Wie ich an dieser Stelle ¹⁾ kürzlich gezeigt hatte, war es M. M. Richter vor etwa 20 Jahren bekanntlich gelungen, durch Zusatz von minimalen Mengen ölsaurer Magnesia (etwa $\frac{1}{20}$ %) zu Benzin die gefährlichen elektrischen Erregungen der Wollstoffe und des Benzins zu vermeiden, welche bis dahin beim Waschen dieser Stoffe in Benzin vielfach, und zwar besonders an sehr kalten und trocknen Tagen, zu verhängnisvollen Entzündungen des Benzins Veranlassung gegeben hatten.

G. Just hat dann ermittelt, daß durch den Zusatz der ölsaurer Magnesia die Leitfähigkeit des Benzins bedeutend erhöht wird. Er nahm an, daß damit, was von mir auch später bewiesen wurde ²⁾, die elektrische Erregbarkeit verringert wird. Nach meinen inzwischen vorgenommenen Feststellungen ist die spez. Leitfähigkeit von reinem Benzin in der Regel zwar noch um das 100—1000-fache geringer als die von Just als Maximalwert ermittelte Leitfähigkeitszahl $2 \cdot 10^{-12}$, so daß der Zusatz von $\frac{1}{20}$ % ölsaurer Magnesia die Leitfähigkeit des reinen Benzins wahrscheinlich um weit größere Beträge erhöht, als dies Just anzunehmen schien. Aber grundsätzlich ist doch durch diesen festgestellt, daß die Leitfähigkeit von leichten Kohlenwasserstoffölen durch Zusätze von Seifen erheblich erhöht wird.

Ähnliche Feststellungen sind von G. Jaffé vor wenigen Jahren bei theoretischen Untersuchungen über die Leitfähigkeit von Hexan, Petroläther und dergl. gemacht worden ³⁾. Bei den Untersuchungen dieses Autors ergab sich, daß schon bei einem Gehalt des ideal reinen Petroläthers an ölsaurem Blei von 0,8 mg auf 1 Liter die $<10^{-18}$ betragende spez. Leitfähigkeit des ersteren auf Werte der Größenordnung 10^{-13} bis 10^{-15} steigt.

¹⁾ B. 47, 3239 [1914].

²⁾ loc. cit.

³⁾ Über einen Fall von elektrolytischem Sättigungsstrom, W. [4] 3, 25 [1911].

Die Versuche sprachen natürlich für die Erhöhung der Leitfähigkeit auch schwerer Kohlenwasserstofföle durch Zusätze von Seifen, eine Annahme, welche durch die folgende Untersuchung bestätigt wurde, zu der ich ein mir von Hrn. L. Ubbelohde überlassenes naphthensaures Calcium in beträchtlichen Mengen (etwa 8 %) gelöst enthaltendes, helles Mineralöl (Nr. 1 der Tabelle) benutzte.

Experimenteller Teil.

Die Leitfähigkeiten wurden nach den von mir kürzlich¹⁾ beschriebenen Spiegelgalvanometer- und einfachen Galvanometermethoden ermittelt.

Während das ursprüngliche seifen- und säurefreie Öl (Nr. 3 der Tabelle) gute Isolationsfähigkeit ($\kappa < 10^{-12}$) zeigte, hatte das Naphthenseifen enthaltende Öl Nr. 1 eine wenigstens 1000-mal so große Leitfähigkeit ($\kappa = 1 \cdot 10^{-9}$ bei 22,50 und $6,6 \cdot 10^{-10}$ bei 18°). Dagegen bewirkte die aus den Naphthenseifen durch Behandlung des Öles mit Mineralsäure abgeschiedene, der zugegen gewesenen Seifenmenge äquivalente Menge Naphthensäuren nur eine verhältnismäßig geringe Erhöhung der Leitfähigkeit des ursprünglichen Öles, wie sich aus den Werten des naphthensäurehaltigen Öles (Nr. 2 der Tabelle) ergibt. Nimmt man die spez. Leitfähigkeit des reinen Öls, was etwa der Wirklichkeit entsprechen dürfte, zu 10^{-12} bis 10^{-13} an, so ist durch den Naphthensäurezusatz die Leitfähigkeit maximal etwa um das 10 fache erhöht.

Dementsprechend wurde auch die spez. Leitfähigkeit $\kappa = 5,8 \cdot 10^{-11}$ eines anderen Mineralöls (Nr. 4 der Tabelle), das einen sehr zähflüssigen, braunschwarzen Erdöldestillationsrückstand darstellte, durch Herausnahme der darin enthaltenen, etwa 1,7 % betragenden Naphthensäuren nur auf $3,3 \cdot 10^{-11}$ erniedrigt.

Dagegen bewirken die Phenole im Anthracenöl, wie das Verhalten der phenolhaltigen bezw. von Phenolen befreiten Öle 6–8 zeigt, eine Erhöhung der an und für sich schon beträchtlichen spez. Leitfähigkeit ($\kappa = 4,5 \cdot 10^{-9}$) des kreosotfreien Anthracenöls um das 1000-fache.

Anthracenöl ist also selbst im entphenolierten Zustande ein wesentlich besserer Leiter als hochsiedendes Mineralschmieröl, dessen spez. Leitfähigkeit zwischen 10^{-11} und 10^{-13} bei etwa 18° liegt, ebenso wie z. B. das dem Anthracenöl chemisch nahestehende Benzol wesentlich besser leitet als das dem Mineralschmieröl chemisch näherstehende Benzin.

¹⁾ loc. cit.

Leitfähigkeitswerte.

Lfd. Nr.	Material	Temperatur ° C.	Ausschlag der Galvano- meter (mm beim Spiegel- galvanometer, Teilstriche beim gewöhnl. Galvanometer)	* (spez. Leitfähig- keit)	Bemerkungen
1	Etwas 8 % Kalkseifen von Naphthensäuren (der Schmierölraffination) enthaltendes Mineral- schmieröl	18 22,5	79,5 mm 127 »	$6,6 \cdot 10^{-10}$ $1,0 \cdot 10^{-9}$	Die Probe ist zähflüssig, im Reagensglas braunrot gefärbt
2	Probe 1 durch Salzsäure zersetzt, mit Wasser ge- waschen, demnach nur noch die der Seifen- menge in Probe 1 äqui- valente Menge Naph- thensäuren enthaltend	18,0 18,4	1 mm 0,6 »	$8,3 \cdot 10^{-12}$ $5 \cdot 10^{-12}$	Die Probe ist nach der Herausnahme der Seifen wesentlich leichtflüssiger als Nr. 1
3	Probe 2 mit Lauge und darauf mit Wasser ge- waschen, mithin seifen- und naphthen- säurefreies Öl	17 18	0 mm 0 »	$< 10^{-12}$ $< 10^{-12}$	Die Probe ist leicht- flüssiger und wesentlich heller (rötlichgelb) als Probe 1
4	Dunkler, zähflüssiger Erdölrückstand (Heizöl)	18	7 mm	$5,8 \cdot 10^{-11}$	Enthält 0,23 % freie organische Säure (Naph- thensäure) berechnet als SO ₃ oder 1,7 % berechn. als Ölsäure
5	Probe 4 durch Aus- kochen mit Alkohol von den vorhandenen Naphthensäuren befreit	18,7	4 mm	$3,3 \cdot 10^{-11}$	Der alkoh. Auszug aus 47 g Öl verbrauchte 26,9 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge, ent- sprechend der oben an- gegebenen Menge organ- ischer Säure
6	Anthracenöl, etwa 1,5% Kreosot enthaltend	18	0,9 Galvano- meter- teilstriche	$4,7 \cdot 10^{-6}$	—
7	Öl 6 von Phenolen durch wäßrige, starke Kalilauge befreit	18 17,7	544,7 mm 539,3 »	$4,54 \cdot 10^{-9}$ $4,46 \cdot 10^{-9}$	Aus ca. 55 g Öl 6 wurden 0,813 g schwarze, dick- ölige, phenolartig riechende Stoffe abge- schieden
8	Probe 7 noch einmal mit wäßriger Lauge be- handelt	18	423 mm	$3,52 \cdot 10^{-9}$	Es wurden noch etwa 0,05% Phenole aus Probe 7 herausgebracht. (Bei nochmaliger Behand- lung mit Lauge konnten noch 0,04 % Phenole ent- fernt werden)

Systematische Versuche über die Beeinflussung der Leitfähigkeit von obigen Ölen durch Gegenwart von Seifen und Naphthensäuren sollen in ähnlicher Weise, wie dies von mir für Zusätze von Alkohol und Essigsäure zum Benzin quantitativ verfolgt wurde¹⁾, bei späterer Gelegenheit ausgeführt werden, da sich bisher noch nicht die hierzu erforderliche Zeit fand. Immerhin dürften obige Versuche schon einen gewissen Beitrag zur grundsätzlichen Beantwortung der gestellten Fragen liefern.

Zusammenfassung.

1. Die Leitfähigkeit schwerer Erdöl-Kohlenwasserstoffe wird durch Zusatz von Seifen der Naphthensäuren erheblich, durch Gegenwart der den Seifenzusätzen äquivalenten Menge Naphthensäuren nur wenig erhöht.

2. Phenole erhöhen die Leitfähigkeit von schweren Teerölen ebenfalls stark.

3. Schweres Teeröl hat auch im entphenolirten Zustand wesentlich größeres Leitvermögen als schwere Mineralöle, entsprechend dem ähnlichen Verhalten der Benzin- und Benzol-Kohlenwasserstoffe.

4. Die Beurteilung der im Vorstehenden zusammengefaßten Ergebnisse hat natürlich mit der Maßgabe zu erfolgen, daß es sich nicht um Proben von Kohlenwasserstoffölen handelt, die etwa wie das Hexan von Jaffé durch Potentialanlage auf einen idealen Zustand der Reinheit im elektrolytischen Sinne gebracht worden sind, sondern nur um Proben, welche im technischen Sinne — ihren Bezeichnungen entsprechend — den üblichen chemischen Reinheitsgrad solcher Proben besitzen.

Die beschriebenen Untersuchungen wurden im Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule Charlottenburg ausgeführt.

¹⁾ ebenda.