

**211. Robert Schwarz und Hugo Deisler:
Zur Existenzfrage des Zirkonmonoxyds.**

[Aus dem Chem. Universitätslaboratorium (naturw. Abteil.) zu Freiburg i. B.

(Eingegangen am 11. August 1919.)

Reduziert man Zirkondioxyd mit Magnesiumpulver, so erhält man ein Reaktionsprodukt, das nach der Entfernung des beigemengten Magnesiumoxyds ein tiefschwarzes Pulver darstellt. Dieses verglimmt, an der Luft erhitzt, wieder zu Zirkondioxyd. Cl. Winkler¹⁾, der diese Substanz als erster untersuchte, fand, daß die hierbei stattfindende Sauerstoffzunahme nahezu dem Wert entspricht, der für die Oxydation von ZrO zu ZrO_2 verlangt wird, und nahm infolgedessen die Existenz eines Zirkonmonoxyds an. Es gelang ihm allerdings nicht, das Reaktionsprodukt so darzustellen, daß der theoretische Wert der Sauerstoff-Zunahme genau erreicht wurde, vielmehr erhielt er statt der verlangten 15.01 % nur 13.25 %. Er vermochte außerdem nicht, das in der Substanz enthaltene Magnesium völlig durch Chlorammonium herauszulösen, weshalb er die Beimengung eines Magnesiumzirkonates annahm. Später haben Dennis und Spencer²⁾ bei Versuchen, elementares Zirkon durch Reduktion des Dioxyds mit Magnesium zu gewinnen, ähnliche Beobachtungen gemacht. Sie beschreiben das Reaktionsprodukt als ein Gemisch, das in der Hauptsache aus ZrO bestehe und wenig freies Zirkon enthalte. Auch in einem aus Kaliumfluorzirkonat durch Reduktion mit Natrium hergestellten Produkt nehmen sie die Existenz von Zirkonmonoxyd neben Zirkon an und behaupten, aus diesem Gemisch das Zirkon durch Schlämmen und Lösen des ZrO in 40° heißer Salzsäure isolieren zu können. Weiterhin erfahren wir aus einer Abhandlung von Wedekind³⁾ über das Zirkonnitrid, daß E. Ober bei den gleichen Reduktionsversuchen ein Produkt erhalten habe, das annähernd der Zusammensetzung eines Suboxydes ZrO entsprechen hätte.

Aus allen diesen Angaben geht die Existenz eines Zirkonmonoxyds nicht sicher hervor, denn die Sauerstoff-Zunahme stimmt nirgends genau auf den theoretischen Wert, und Beweise für die einheitliche Beschaffenheit der schwarzen Substanz sind nicht erbracht worden. Darum erschien es wünschenswert, die Reduktionsversuche unter verschiedenen Bedingungen zu wiederholen, und wenn möglich festzustellen, ob es sich hier um ein Gemisch von ZrO_2 und Zr handelt, das zufällig den einem Suboxyd entsprechenden Oxydationswert gibt, oder ob in der Tat ein Zirkonmonoxyd bei der Reduktion gebildet wird.

¹⁾ B. 23, 2664 [1890]. ²⁾ C. 1896, II 651. ³⁾ Z. a. Ch. 45, 385.

Das von uns als Ausgangsprodukt benutzte Zirkondioxyd mit einem Gehalt von 99 % ZrO_2 war in liebenswürdiger Weise durch die Firma Wesenfeld, Dicke & Co. in Barmen zur Verfügung gestellt. Ihr verdanken wir auch eine größere Menge von Zirkonoxychlorid, aus dem wir für die Hauptversuche reines ZrO_2 darstellten.

Die Reduktion mit Magnesium wurde zunächst in einem Orientierungsversuch in der Weise ausgeführt, daß ein Gemisch von 1 Mol. ZrO_2 und 1 Mol. Mg im Wasserstoffstrom in einem Rose-Tiegel über dem Gebläse erhitzt wurde, bis die Reaktion eintrat. Noch bevor der Tiegelboden dunkel rotglühend wurde, erfolgte die Umsetzung, welche sich durch lebhaftes Erglügen des Tiegels bemerkbar machte. Das grauschwarze Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Salzsäure einige Stunden digeriert und nach dem Auswaschen mit Wasser im Trockenschrank bei 110° getrocknet. Eine Probe dieser Substanz wurde dann in einem Schiffchen im elektrischen Ofen im Sauerstoffstrom oxydiert, wobei eine Gewichtszunahme von 5.2 % eintrat. Es zeigte sich also, daß auf diese Weise eine vollständige Reduktion des Dioxyds bis zum Monoxyd nicht zu erreichen war. Es stellte sich weiterhin heraus, daß auf die eben geschilderte Art eine Einwirkung des Luftstickstoffs auf die Reaktionsmasse nicht völlig vermieden wurde, denn diese roch an der Luft stets ein wenig nach Ammoniak, was auf die Bildung eines Nitrides zurückzuführen war.

Um diesem Übelstand zu begegnen, wurden weitere Versuche in einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glase ausgeführt, wobei die Mischung sich in einem Schiffchen aus Porzellan befand. Die Erhitzung geschah mittels eines Verbrennungsofens mit Gasfeuerung. Hier war es nun möglich, den Vorgang vollständig mit dem Auge zu verfolgen. Es zeigte sich, daß die Reaktion in einer Kohlensäure-Atmosphäre bei Rotglut eintrat, wobei die Masse ein blendend helles Aufleuchten zeigte. Infolge der starken Reaktionswärme wurde das Glasrohr unterhalb des Schiffchens stark mitgenommen. Die Kohlensäure wurde teilweise bis zum Kohlenoxyd reduziert, das durch eine vorgelegte Waschflasche mit Palladiumchlorür nachgewiesen werden konnte. Das auf diese Art erhaltene Reaktionsprodukt ergab eine Sauerstoff-Zunahme von 8.7—10.6 %. Auffallend war, daß das bei der Oxydation erhaltene Dioxyd niemals einheitlich weiß, sondern stets auch nach noch so langem Glühen im Sauerstoffstrom stellenweise etwas grau gefärbt blieb.

Auch Versuche bei noch höherer Temperatur im elektrischen Ofen, bei etwa 1000° , ergaben keine stärkere Reduktion. Änderungen im Mischungsverhältnis bis zum Verhältnis 1 ZrO_2 zu 3 Mg lieferten ebenfalls keine günstigeren Resultate. Die Daten dieser Versuche sind aus der Tabelle I (S. 1899) zu ersehen.

Wir gingen nun dazu über, die Reduktion in einer Kohlensäure-Atmosphäre unter vermindertem Druck von 10 mm im elektrischen Ofen vorzunehmen. Schon bevor das Porzellanrohr dunkelrot glühend wurde, trat die Umsetzung ein, erkennbar an einem Schwanken des Manometers. Das Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung des Magnesiumoxyds mit gesättigter Chlorammoniumlösung behandelt und nach dem Trocknen über Phosphor-

pentoxyd im Vakuum im Sauerstoffstrom verglüht. Schon bei einer Temperatur wenig über 100° setzte die Oxydation ein. Es traten hierbei feine weiße Nebel auf, die mit dem Gasstrom fortgeführt wurden und die durch vorgelegte Waschflüssigkeit nicht zurückgehalten werden konnten. Die Folge dieser Zerstäubung war, daß die Substanz trotz der Sauerstoff-Aufnahme in einigen Fällen keine Gewichts-Zunahme, sondern eine -Abnahme aufwies. Um diesem Übelstand zu begegnen, wurde hinter das Verbrennungsrohr ein mit Glaswolle gefülltes U-Rohr geschaltet, das vor und nach der Oxydation gewogen wurde. Hierbei stellte sich heraus, daß ein erheblicher Teil des entstehenden Zirkondioxyds in feinsten Form als Staub aus dem Schiffchen weggeführt und in die Vorlage herübergeblasen wird. Wir erhielten bei diesen Versuchen eine Sauerstoff-Aufnahme von 14 %, so daß man hier, ähnlich wie bei den Versuchen von Winkler, zu der Überzeugung kommen konnte, daß die Reduktion von ZrO_2 zu ZrO geglückt sei. Es machte uns hier allerdings schon die Tatsache stutzig, daß bei Wiederholungsversuchen unter ganz gleichen Bedingungen auch nur 7.5 % Zunahme ergebende Produkte erhalten wurden. Jedenfalls hängt die Reduktion von irgend welchen nicht näher zu fassenden Bedingungen ab. Es wurden nun Versuche im völligen Vakuum angeschlossen, ebenfalls unter Benutzung eines Porzellanrohrs, das im elektrischen Ofen bis auf 1000° erhitzt wurde. Auch hier bekamen wir wieder sehr schwankende Werte, Produkte, die eine Sauerstoff-Zunahme von 2.6—9.8 % ergaben, also niemals den verlangten Wert von 15 % zeigten. Die Rohprodukte wurden hier zur Entfernung des MgO mehrere Tage mit konzentrierter Chlorammoniumlösung behandelt und zum Schluß mit verdünnter Salzsäure ($\frac{1}{2}n.$) gewaschen, so daß jede Spur von Magnesium verschwunden war.

Es erschien nach den gemachten Erfahrungen möglich, daß der langsame Temperaturanstieg im elektrischen Ofen und das damit im Zusammenhang stehende Einsetzen der Reaktion bei verschiedenen Temperaturen die Schuld sowohl an den Schwankungen als auch an der Unvollständigkeit der Reduktion trug. Um ein möglichst plötzliches Reagieren bei sehr hoher Temperatur zu ermöglichen, benutzten wir als Heizquelle die beim Thermit-Verfahren auftretende Hitze, indem wir den das Zirkon-Magnesium-Gemisch enthaltenden Eisentiegel in einen mit Thermit-Gemisch gefüllten hessischen Tiegel einbauten. Der dickwandige Eisentiegel war mit einem aufschraubbaren Deckel verschlossen, durch den gasdicht ein Zu- und ein Ableitungsrohr aus Messing hindurchgeführt war. Nachdem die Luft aus dem Tiegel durch Wasserstoff verdrängt war, wurde das Thermit-Gemisch entzündet, worauf unmittelbar nach dem Einsetzen der Reaktion im Außentiegel auch die Umsetzung des Zirkondioxyds erfolgte, was sich durch eine aus dem Ableitungsrohr austretende Flamme von brennendem Magnesium kenntlich machte. Nach dem Erkalten im Wasserstoffstrom wurde der Tiegel geöffnet. Es zeigte sich, daß in den unteren Teilen ein leicht zusammenbackendes tiefschwarzes Pulver gebildet war, auf dem weiter oben ein loses graues Pulver mit Teilchen von geschmolzenem Magnesium lag. Die beiden Schichten wurden voneinander getrennt und einzeln verarbeitet. Wie aus der Tabelle 1 hervorgeht, erhielten wir bei derartigen Versuchen Produkte, die eine Sauerstoff-Zunahme von 10.6 %

Tabelle 1.

Versuchsordnung	Mischung	Sauerstoff- Aufnahme	Zirkon- gehalt
		%	%
In H ₂ im Rose-Tiegel über dem Gebläse	1 Mol. ZrO ₂ 1 » Mg	5.26	14.89
In H ₂ im Eisentiegel mit aufschraubbarem Deckel und gasdicht eingefügtem Zu- und Ableitungsrohr über dem Gebläse	1 » ZrO ₂ 1 » Mg	5.22	14.85
In CO ₂ im Porzellanschiff. Dieses in schwer schmelzbarem Glasrohr im Gasverbrennungssofen erhitzt und reduziert	1 » ZrO ₂	10.58	29.96
	1 » Mg	8.65	24.49
gleiche Versuchsordnung	1 » ZrO ₂	7.58	21.46
	2 » Mg		
Im elektrischen Ofen auf 1000° erhitzt. Im Porzellanrohr und CO ₂ -Atmosphäre reduziert	1 » ZrO ₂	das Reduktionsprodukt oxydierte sich wieder zu ZrO ₂ unter Reduktion der CO ₂	
	2 » Mg		
Im elektrischen Ofen bei 1000° in H ₂ -Atmosphäre reduziert	1 » ZrO ₂	5.36	15.18
	1 » Mg		
gleiche Versuchsordnung	1 » ZrO ₂	7.43	21.03
	3 » Mg		
Im elektrischen Ofen bei 1000° unter vermindertem Druck (10 mm CO ₂) reduziert	1 » ZrO ₂	13.99	39.69
	2 » Mg		
gleiche Versuchsordnung	1 » ZrO ₂	5.89	16.68
	1 1/2 » Mg		
Im elektrischen Ofen bei 1000° und absolutem Vakuum reduziert	1 » ZrO ₂	7.59	21.48
	2 » Mg	2.60	7.36
gleiche Versuchsordnung	1 » ZrO ₂	9.77	27.66
	2 » Mg	4.09	11.58
Im CO ₂ -Strom und dickwandigem Eisentiegel mit gasdichtem Verschluss, Zu- und Ableitungsrohr unter plötzlicher Erhitzung durch Entzündung eines Thermit-Gemisches	1 » ZrO ₂	15.14	42.87
	1 1/2 » Mg	13.95	39.50
In H ₂ -Strom, sonst wie oben	1 » ZrO ₂	11.43	32.36
	2 » Mg	12.06	34.05
		8.48	24.01
		28.24	79.95
		22.30	63.14
		21.42	60.65
		18.01	50.99
		16.35	46.29
		12.57	35.59
		11.81	33.44
		10.60	30.01

als niedrigstem bis zu 28.2 % als höchstem Wert zeigten. Die Verarbeitung wich von der vorher beschriebenen Methode insofern ab, als die Substanz nach dem mehrstündigen Digerieren mit Chlorammoniumlösung im Wasserstoffstrom bei 150° getrocknet wurde, da sich herausgestellt hatte, daß bei der Verbrennung der früher nur bei niedrigerer Temperatur getrockneten Körper stets etwas Wasser auftrat. Dieselbe Erscheinung zeigte sich jedoch nun auch hier wieder, selbst wenn das Trocknen bei noch höherer Temperatur tagelang fortgesetzt wurde. Wir schlossen daraus, daß das auftretende Wasser erst bei der Verbrennung selbst gebildet wurde, indem die Substanz Wasserstoff adsorbierte, welcher bei der Oxydation zu Dioxyd freigegeben und dann zu Wasser umgesetzt wurde. Trockneten wir die Substanz im Stickstoffstrom bei 150°, so fiel die Erscheinung aus, und es trat keine Spur von Wasser bei der Oxydation zutage, womit die Richtigkeit unserer Annahme bewiesen wird. Für die Oxydation verwendeten wir ein kurzes Glasrohr, das an einem Ende mit einem mit Glaswolle gefüllten U-Rohr in Verbindung stand, und brachten die Substanz in einem Porzellanschiffchen in dasselbe. Im Sauerstoffstrom trat schon bei gelinder Erwärmung schlagartig unter blendender Lichterscheinung die Oxydation ein, wobei auch hier wieder ein Teil des entstehenden Zirkondioxyds als feiner Staub mit dem Sauerstoffstrom in das U-Rohr fortgeführt wurde.

Aus allen Versuchen ergab sich, daß bei der Reduktion von Zirkondioxyd mit Magnesium ein einheitlicher Körper von der Zusammensetzung des Zirkonmonoxyds nicht gebildet wird. In einigen Versuchen wurde zufällig ein Produkt erhalten, das bei der Oxydation die ungefähr dem Monoxyd entsprechende Sauerstoff-Zunahme zeigte, während wieder andere sehr viel niedrigere oder auch viel höhere Werte ergaben. Es erschien somit der Gedanke nahelegend, daß die erhaltenen Umsetzungsprodukte Gemische von elementarem Zirkon mit unverändertem Dioxyd darstellten. Weiterhin scheint bei der Reaktion auch in geringem Maße Bildung eines Magnesiumzirkonides stattzufinden. Trägt man nämlich das Rohprodukt in konz. Salzsäure ein, so entwickelt sich lebhaft Wasserstoff und ein oft zu Selbstentzündung neigendes, mit fahlgrüner Flamme brennendes Gas, das bei der Verbrennung an einem zur Spitze ausgezogenen Glasrohr einen Beschlag von Zirkondioxyd absetzt und somit als Zirkonwasserstoff anzusprechen ist. Weitere Untersuchungen über diese Verbindung behalten wir uns vor.

Zur Klärung der Frage, ob es sich hier um ein Gemisch von ZrO_2 , ZrO und Zr handele, konnte das Verhalten des schwarzen Produktes gegen Chlor und gasförmigen Chlorwasserstoff dienen. Da elementares Zirkon leicht, Zirkondioxyd nicht von Chlorgas bei Temperaturen bis zu etwa 400° angegriffen wird, erschien eine Trennung der beiden auf diesem Wege möglich. Enthielt das Gemisch ZrO , so war bei einer Behandlung mit HCl die Bildung

von Wasser und einem Zirkondichlorid, oder auch die Bildung eines Zirkonoxychlorids zu erwarten.

Wir überzeugten uns zunächst, daß Zirkondioxyd für sich allein im Chlorstrom bei etwa 500° völlig unverändert blieb. Für die Chlorierung des Gemisches benutzten wir folgende Versuchsanordnung: Die Substanz wurde in einer Menge von etwa 0.5 g in dünner Schicht in ein langes Porzellanschiffchen eingetragen. Dieses lag in einem 30 cm langen Glasrohr, das an einem Ende mit einem angeschmolzenen U-Rohr in Verbindung stand. Am Ende des äußeren Schenkels dieses Rohres befand sich ein Pfropfen aus getrockneter Glaswolle, der zum Zurückhalten feinen Zirkonchloridstaubes diente. Nachdem die Luft aus dem Apparat völlig durch Chlor verdrängt war, wurde das Schiffchen erhitzt. Ein seitlich eingeführtes, oberhalb des Schiffchens endendes Thermometer zeigte, daß bei 100° die Umsetzung beginnt. Diese verläuft unter einer durch die ganze Masse sich fortpflanzenden Glüherscheinung, wobei die Temperatur auf 250° steigt. Gleichzeitig entwickeln sich dicke Schwaden von weißlichem Chlorid, das sich an den kälteren Teilen des Glasrohres als rötlichgelber Beschlag und im U-Rohr als bräunlichgelbes Pulver absetzte. Das Schiffchen wurde dann weiter 3–4 Stunden unter schwachem Erhitzen dem Chlorstrom ausgesetzt und währenddem das Sublimat vollständig in die Vorlage übergetrieben. Nach dem Erkalten im Chlorstrom wurde ein trockner Luftstrom durch die Apparatur geleitet, das U-Rohr von der Glasröhre abgeschnitten, verschlossen und gewogen. Das Schiffchen mit seinem weißen Rückstand gelangte in eine Wägerohr und wurde ebenfalls gewogen. Das in dem U-Rohr befindliche Sublimat wurde darauf in Wasser gelöst, wobei sich ein lebhaftes Zischen und Entwicklung von Salzsäure-Dämpfen bemerkbar machte. Das sauber ausgespülte und getrocknete U-Rohr wurde darauf leer gewogen. Das in Wasser gelöste Zirkonchlorid wurde in der Weise analysiert, daß das Zirkon mittels Ammoniaks in reichlichem Überschuß in der Hitze als Hydroxyd gefällt und nach dem Glühen als Oxyd gewogen wurde. Das Filtrat wurde nach Zugabe einiger Tropfen Methylorange mit Salpetersäure vorsichtig neutralisiert und in ihm nach Zusatz von Kaliumchromat das Chlor mit $\frac{1}{10}$ -Silbernitratlösung titriert.

Betrachtet man die in Tabelle 2 zusammengestellten Versuchsdaten, so sieht man, daß die Menge des im Sublimat ermittelten Zirkons in genauer Übereinstimmung mit der Gewichtsabnahme der Substanz bei der Chlorierung steht. Daraus geht hervor, daß dieses Zirkon in der schwarzen Substanz als elementares Zirkon, nicht als ein Oxyd vorhanden gewesen sein muß. Die Richtigkeit dieses Befundes wird kontrolliert und bestätigt durch die Menge Sauerstoff, welche die ursprüngliche Substanz bei der Oxydation aufnahm. Denn diese stimmt überein mit der berechneten Menge, die für den Übergang des in Spalte 5 bzw. 6 gefundenen Zirkons in Zirkondioxyd verlangt wird.

Das bei der Chlorierung entstehende Sublimat erwies sich bei der Analyse als Zirkontetrachlorid.

Tabelle 2.

1	2	3	4	5	6	7	8
Prozentische Sauerstoff-Aufnahme der schwarzen Substanz	Daraus berechneter Gehalt an Zirkon	Zur Chlorierung angewandte schwarze Substanz	Gewicht des sublimierten Zr Cl ₄	Daraus gefundene Gramme Zirkon	Gewichtsabnahme der angewandten schwarzen Substanz durch die Chlorierung	Berechnete Sauerstoff-Aufnahme für das aus Spalte 5/6 gefundene Zirkon	Durch Oxydation der schwarzen Substanz ermittelte Sauerstoff-Aufnahme
%	%	g	g		g	g	g
23.24	79.95	0.6424	—	—	0.3762	0.1329	0.1471
22.30	63.14	1.0422	0.7400	0.2885	0.2852	0.1736	0.1726
7.85	22.22	0.9173	0.6514	0.2540	0.3523	0.0992	0.0927
10.84	30.69	0.5970	0.3774	0.1471	0.1468	0.0518	0.0513

Tabelle 3.

1	2	3	4	5	6	7	8
Prozentische Sauerstoff-Aufnahme der schwarzen Substanz	Daraus berechneter Gehalt an Zirkon	Zur Chlorierung angewandte schwarze Substanz	Gewicht des sublimierten Zr Cl ₄	Daraus gefundene Gramme Zirkon	Gewichtsabnahme der angewandten schwarzen Substanz durch die Chlorierung	Berechnete Sauerstoff-Aufnahme für das aus Spalte 5/6 gefundene Zirkon	Durch Oxydation der schwarzen Substanz ermittelte Sauerstoff-Aufnahme
%	%	g	g		g	g	g
16.35	46.29	1.1298	—	—	0.3176	0.1017	0.1016
7.58	21.46	0.6064	0.3022	0.1178	0.1180	0.0417	0.0459
16.18	45.81	0.5494	0.5474	0.2134	0.2258	0.0798	0.0866
12.37	35.02	0.3255	0.2934	0.1143	0.1150	0.0406	0.0407

Analysenbeispiel: 0.2612 g ergaben 0.1377 g ZrO₂ = 38.96 % Zr; berechnet 38.98 %; und 0.1619 g Cl = 60.58 %; berechnet 61.02 %.

In weiteren Versuchen wurde nun, wie schon oben angedeutet, das Verhalten der schwarzen Substanz gegen Chlorwasserstoff untersucht. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei den Versuchen mit Chlor. Die Umsetzung tritt hier bei höherer Temperatur und sehr viel milder ein. Eine Feuererscheinung wurde nicht beobachtet. Der Prozeß braucht zu seiner Beendigung, dem völligen Weißwerden des Rückstandes im Schiffchen, etwa 5 Stunden.

Wesentlich ist, daß bei der Umsetzung keine Spur einer Wasserbildung zu erkennen ist, wie eine solche bei der Reaktion zwischen ZrO und HCl zu erwarten wäre.

Wie aus Tabelle 3 hervorgeht, stimmt auch hier die Menge des im Sublimat gefundenen Zirkons mit der Gewichtsabnahme im Schiffchen überein, und ebenso steht die Sauerstoff-Aufnahme bei der Oxydation in Einklang mit der Menge des aus dem ersten Versuch berechneten Zirkons. Das Sublimat wurde auch in diesem Falle als Zirkontetrachlorid erkannt.

Somit erscheint erwiesen, daß ein Zirkonmonoxyd von der Zusammensetzung ZrO nicht existiert oder doch wenigstens bei der Reduktion von ZrO_2 mit Magnesium nicht gebildet zu werden vermag. Hierbei entsteht, wie die vorliegende Untersuchung zeigt, ein Gemisch von ZrO_2 mit elementarem Zirkon, dessen Zusammensetzung je nach den Versuchsbedingungen wechselt und bis zu 80 % Zr aufweisen kann.

Für diese Arbeiten standen uns Geldmittel der »Wissenschaftlichen Gesellschaft« zu Freiburg i. B. zur Verfügung, wofür wir auch an dieser Stelle unsern Dank aussprechen.

212. Helmuth Scheibler: Über die chemischen Bestandteile der schwefelreichen, bituminösen Teeröle (Ichthyolöle) (III¹).

[Aus dem organischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 18. September 1919.)

In meinen früheren Veröffentlichungen war die genaue Beschreibung des von mir ausgearbeiteten Reinigungsverfahrens der rohen Ichthyolöle in Aussicht gestellt worden, was bisher aus äußeren Gründen unterblieben war²).

Es hat sich als zweckmäßig herausgestellt, das Rohöl nacheinander drei verschiedenen Reinigungsmethoden zu unterwerfen. Das erste Verfahren besteht in der Einwirkung von Natronkalk bei 170—180°. Während wäßrige Alkalilösungen dem Öl nur geringe Mengen organischer Säuren und Phenole entziehen, scheiden bei höherer Temperatur zur Einwirkung gebrachte Alkalihydroxyde dunkel gefärbte teerige Massen ab. Das Öl nimmt hierbei eine hellere Farbe an, verliert den übelen Geruch und wird leichtflüssiger. Die Reinigungsmasse enthält Alkalisalze höhermolekularer Säuren (Seifen), die in dem Öl suspendiert bleiben. Beim Auswaschen mit Wasser bewirkt die entstehende Seifenlösung eine Emulsion des Öles. Dieser Übelstand wird vermieden, wenn man das Rohöl mit Natronkalk be-

¹) Frühere Mitteilungen: B. 48, 1815 [1915]; 49, 2595 [1916].

²) D. R.-P. angemeldet; Schweizer Patent Nr. 81694 Kl. 116h.