

lassen einige allgemeinere Annahmen über die eigentliche Natur und Entstehung der Kautschukharze zu. Als Bestandteile der letzteren kommen, wie auch schon mehrfach in der Literatur hervorgehoben worden ist, einerseits die natürlichen Begleitstoffe des Kautschukkohlenwasserstoffes im Latex, Pflanzenharze, Zucker, Terpene, Alkohole der Cholesterinreihe u. dgl., andererseits Stoffe in Betracht, die sich durch Oxydation oder sonstige Umwandlungen des Kautschuks gebildet haben.

Da der Kautschukkohlenwasserstoff an sich optisch inaktiv ist, so ist von vornherein zu erwarten, daß auch diejenigen Verbindungen, welche durch Oxydation oder andere Vorgänge aus ihm entstanden sind, ebenfalls inaktiv sein müssen. Träger der Aktivität müßten demnach ausschließlich die aus dem Latex stammenden ursprünglichen Begleitstoffe sein.

Diese Annahme konnte in folgender Weise unmittelbar durch den Versuch bestätigt werden.

Aus der vorerwähnten Latsexprobe von Kickxia wurde der Kautschuk durch Behandeln mit Wasser<sup>12)</sup> abgeschieden und mit Aceton 100 Stunden lang erschöpfend ausgezogen. Die erhaltenen Harze, im ganzen 5,22%, zeigten die spezifische Drehung  $[a]_D = 32,9^\circ$ .

Der von den Harzen vollständig befreite Kautschuk wurde etwa einen Monat der Einwirkung von Luft und Licht ausgesetzt. Nach dieser Zeit hatte sich das ursprünglich rein weiße, sehr dehnbare und kaum klebrige Material in eine bräunliche, stark klebrige Masse umgewandelt. Ein erneutes 10-stündiges Ausziehen des so veränderten Kautschuks mit Aceton ergab 3,11% neugebildete acetonlösliche Stoffe, die äußerlich keine wesentlichen Unterschiede gegen die ursprünglichen Harze erkennen ließen. Die optische Untersuchung der benzolischen Lösung ergab das Fehlen jeglicher Aktivität.

Über die Natur der beim Liegen des Kautschuks an der Luft gebildeten acetonlöslichen Stoffe sind weitere Untersuchungen im Gange. Aus der bereits vorliegenden Literatur geht hervor, daß jedenfalls verschiedene Oxydationsstufen des Kautschuks auftreten können<sup>13)</sup>. Von diesen scheinen die Verbindungen der Formel  $(C_{10}H_{16}O)$  in Alkalien unlöslich, solche mit höherem Sauerstoffgehalt (z. B. Spiller'sches Harz)<sup>14)</sup> löslich zu sein.

#### IV. Jodzahlen<sup>15)</sup>.

(Nach Versuchen von G. Oehler.)

Die Ermittlung der Jodzahlen erfolgte in üblicher Weise nach dem Verfahren von v. Hübl-Walle<sup>15)</sup>. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 5 zusammengestellt:

<sup>12)</sup> Die Fähigkeit, durch Wasser abgeschieden zu werden, ist für Kickxiakautschuk bekannt. Vgl. Kinzelbach und Zimmermann, Gummitztg. **23**, 1464 (1909).

<sup>13)</sup> Tschirch, „Die Harze“, a. a. O. Harries, Berl. Berichte **37**, 3847 (1904). Herbst, ib. **39**, 523 (1906).

<sup>14)</sup> Spiller, J. chem. soc. 1865, 44.

<sup>15)</sup> Siehe auch Eduardoff, Gummitztg. **21**, 635 (1907).

Tabelle 5.

Kautschuk- sorte	Angewandte Menge g	Verbrauch an $Na_2S_2O_8^{16)}$ ccm	Jodzahl
Dead Borneo . . . . .	0,2000	4,90	30,6
Para . . . . .	0,2094	19,75	118,0
Padang . . . . .	0,2166	15,10	87,1
Kassai . . . . .	0,1930	16,45	107,0
Guayule . . . . .	0,2457	18,50	94,1

Irgendwelche Regelmäßigkeiten lassen sich aus den bisher ermittelten Jodzahlen nicht ableiten. Die im allgemeinen verhältnismäßig hohen Werte weisen auf stark ungesättigte Natur der Harze hin.

Es wurde auch versucht, die Brechungs-exponenten der verschiedenen Harze zu ermitteln. Jedoch war die Ausführung der Messungen in den meisten Fällen wegen zu dunkler Färbung der Stoffe nicht möglich. Aus diesem Grunde sei auf die Wiedergabe der wenigen festgestellten Werte an dieser Stelle verzichtet.

Die ausführliche Veröffentlichung der vorstehend nur im Auszuge wiedergegebenen Versuche wird demnächst in den „Mitteilungen des Kgl. Materialprüfungsamtes zu Groß-Lichterfelde-West“ erfolgen.

[A. 213.]

## Die Zusätze für die Wasserreinigung.

Von Dr. PAUL DRAWE, Öffentliches Chemisches Laboratorium, Görlitz.

(Eingeg. d. 12/11. 1909.)

In seinen kritischen Studien über Untersuchung und Reinigung des Kesselspeisewassers (diese Z. 1902, 193 ff.) weist Pfeifer mit Recht auf die Wichtigkeit hin, die die abgekürzten Bestimmungsmethoden für die Ermittlung der Zusätze bei der Reinigung haben. Er ist der Meinung, daß diese Methoden eine ernstere Beachtung verdienen, als man ihnen allgemein beimäßt, da sie zur Ermittlung der Zusätze genügen. Dagegen behaupte ich, daß solche Methoden mehr leisten können als die Berechnung der Zusätze aus der Analyse und daher gar nicht entbehrt werden können. Denn bei der Berechnung aus der Analyse wird nur auf den Gehalt des Wassers an Calcium, Magnesium, Kohlensäure, sowie auf die unorganischen Säuren Rücksicht genommen, die in Verbindung mit Calcium und Magnesium die „Nichtcarbonathärte“ bilden, wofür ich seit längerer Zeit den kürzeren und auf seine Ermittlung hinweisenden Ausdruck „Resthärte“ gebrauche. Vernachlässigt werden bei der Berechnung aus der Analyse die Zusatzstoffe, die zur Fällung von Eisen, Aluminium, Mangan, organischen Stoffen, Kieselsäure und zur Neutralisation freier organischer und unorganischer Säuren des Rohwassers verbraucht werden. An eine zweckmäßige abgekürzte Methode kann und muß man die Anforderung stellen, daß sie die gesamte Menge der erforderlichen Zusätze angibt, ohne danach zu fragen, welche besonderen Stoffe dadurch aus dem ge-

<sup>16)</sup> Hold'e, Mineralöle und Fette, Berlin, bei J. Springer. 2. Aufl. 1905, S. 316.

lösten Zustände in den festen, schlammartigen übergeführt werden, welche Säuren der Art und Menge nach dadurch neutralisiert werden. Die Antwort hierauf gibt die Analyse des Rohwassers.

Wahrscheinlich sind eine große Anzahl dergleichen Bestimmungsmethoden in verschiedenen Laboratorien in Gebrauch, ohne daß sie durch die Literatur bekannt gegeben worden sind. Einige derselben beschreibt Pfeiffer in seiner genannten Abhandlung und würdigt ihre zutreffenden und unrichtigen Seiten. An diese Besprechung knüpft er die Angaben über seine eigene Berechnung der Zusätze, die an Einfachheit nichts zu wünschen übrig lassen. Eine andere abgekürzte Bestimmungsmethode beschrieb neuerdings P. Bilger in der Chem.-Ztg. 1909, 757 und veranlaßte eine Erörterung derselben ebenda S. 873 und 913. Diese Methode trifft ebenso wie die von Hundeshagen (Z. f. öff. Chem. 1907, 457) der von mir am Eingange erhobene Vorwurf, daß sie nur einen Teil der durch Kalk und Soda fällbaren Bestandteile des Wassers in den Kreis ihrer Betrachtungen ziehen. Da aber die andern Umsetzungen sich nicht aufhalten lassen, so können die aus den Analysen berechneten Zusatzmengen unmöglich den beabsichtigten Zweck erreichen. —

Seit mehreren Jahren benutze ich einen eigenen Gang für die Bestimmung der für die Reinigung von Rohwässern erforderlichen Mengen von Kalk und Soda, der meiner Meinung nach frei ist von den Fehlern der erwähnten Methoden und sich durch ungemeine Handlichkeit auszeichnet. Es findet dabei kein Auswaschen und Eindampfen statt, kein Gebrauch von Alkohol. Es kommen nur die Stoffe zur Wechselwirkung, die sich auch im Wasserreiniger befinden.

Der Gedankengang meiner Methode ist kurz folgender.

Durch Erhitzen des Rohwassers mit einer bekannten Menge überschüssigen Ätzalkals werden alle Stoffe gefällt oder neutralisiert, die sich mit Kalk umsetzen. Das Ungelöste wird abfiltriert. Im Filtrat, das nur die Mineralsalze des Kalkes enthalten kann, wird der überschüssig zugesetzte Ätzalkal durch Titrieren neutralisiert, und es wird durch eine bekannte Menge überschüssiger Soda sämtlicher Kalk gefällt und durch Filtrieren beseitigt. Im Filtrat wird die überschüssig zugesetzte Soda durch Titrieren bestimmt.

Die Durchführung dieses Gedankenganges hat sich folgendermaßen praktisch herausgebildet.

200 ccm kaltes Rohwasser werden mit 50 ccm gesättigtem Kalkwasser, dessen Gehalt bei jeder Versuchsreihe auf das genaueste bestimmt werden muß, in einen 250 ccm-Meßkolben gebracht und die Mischung auf dem Drahtnetze nahe zum Sieden erhitzt. Nach dem Wiedererkalten und dem meist nicht erforderlichen Auffüllen zur Marke (da nichts verdampft ist), wird der Kolbeninhalt durch ein Faltenfilter gegossen, 200 ccm des Filtrates werden in einer Porzellanschale mit  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure und Methylorange genau neutralisiert. Hierzu seien b ccm erforderlich; a ccm  $\frac{1}{10}$ -n. CaO seien in 50 ccm des angewendeten Kalkwassers enthalten.

Zu der in der Porzellanschale befindlichen, soeben neutralisierten Lösung gibt man 20 ccm

$\frac{1}{10}$ -n. Sodalösung und erhitzt über freier Flamme bis zum beginnenden Sieden. Dadurch wird der an Schwefelsäure, Chlor und Salpetersäure gebundene Kalk gefällt. Diese Kalksalze haben dreifachen Ursprung; sie stammen 1. aus den ursprünglich im Rohwasser enthaltenen; 2. aus dem überschüssig zugesetzten und durch obige b ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure neutralisierten Kalkwasser; 3. aus der Umsetzung des Kalkwassers mit den Magnesiumsalzen und freien Mineralsäuren. Diese Überlegung ist für die Ausrechnung erforderlich.

Der Inhalt der Porzellanschale wird alsdann quantitativ samt dem Niederschlage in einen sauberen 250 ccm-Meßkolben gespült, abgekühlt, zur Marke aufgefüllt, durchgeschüttelt und durch ein Faltenfilter gegossen. Vom Filtrat, das genügend Methylorange enthält, werden 200 ccm abgemessen und der Überschuß an Soda durch  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure gemessen. Die hierzu verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter sei gleich c.

Unter Berücksichtigung der bei diesem Verfahren eintretenden Umsetzungen durch die Titrationen sowie der mehrfachen Verdünnungen des Rohwassers berechnet sich aus den Zahlen a, b und c der Verbrauch und demgemäß der Zusatz für 1 cbm Rohwasser zu

$$(4a - 5b) \text{ 3,5 g CaO und} \\ (20 - b - \frac{5}{4}c) \text{ 33,1 g Na}_2\text{CO}_3.$$

Aus diesen 100%igen Chemikalien lassen sich die Mengen der in der Praxis verwendeten Stoffe mit geringerem Gehalt leicht berechnen.

So einfach meine Methode ist, so erfordert sie um brauchbare Zahlen zu ergeben, peinlichst genaues Arbeiten, genaues Einstellen der Normallösungen und stets dieselbe Übergangsfarbe beim Titrieren mit Methylorange. Die Zahlen a, b, c sind wenigstens auf zwanzigstel Kubikzentimeter zu bestimmen.

Es ist erforderlich, daß die Füllungsmittel stets in genügendem Überschuß angewandt werden. Bei zahlreichen Versuchen hat sich herausgestellt, daß die angegebenen Mengen derselben für Wässer bis zu 20 deutschen Härtegraden ausreichen. Bei härteren Wässern nehme ich nur 100 ccm Rohwasser in Arbeit und ergänze diese mit destilliertem Wasser auf 200 ccm.

Zuweilen kommen Wässer zur Untersuchung, die neben den Härtebildnern Alkalialkalität besitzen, z. B. durch einen Gehalt an Soda, wodurch die Carbonathärte größer wird als die Gesamthärte. In dem beschriebenen Untersuchungsgange äußert sich diese Alkalität bei der Bestimmung der Zahl b, und zwar wird b um die Zahl d zu groß, wobei  $d = (Hc - Hg) \frac{5}{4}$  ist. Hierin bedeutet Hc Carbonathärte und Hg Gesamthärte. In den angegebenen Formeln ist daher b um die Zahl d zu verringern. —

Am Schlusse meiner Ausführungen möge zur weiteren Deutlichkeit ein Beispiel platzfinden. Es betrifft ein Rohwasser mit der Carbonathärte Hc . . . . . 5,32 deutsche Grade  
Gesamthärte Hg . . . . . 10,92 „ „ „  
Resthärte Hr . . . . . 5,60 „ „ „

Der Titer von 50 ccm gesättigtem Kalkwasser (= a) wurde zu 21,40 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. CaO gefunden. Die Zahl b belief sich auf 11,95 ccm, die

Zahl c auf 4,30 ccm. Hieraus berechnet sich die dem kalten Rohwasser für die Reinigung eines Kubikmeters unter Erwärmung zuzusetzende Menge CaO zu 90,48 g, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zu 87,72 g.

Die Richtigkeit dieser Zusatzmengen für die erstrebte Wirkung läßt sich nur durch den praktischen Versuch beweisen. Zu dem Zwecke benutze ich im Laboratorium 11 Rohwasser, gebe die berechneten Mengen Kalk und Soda im festen Zustande hinzu und erwärme auf etwa 70°. Das so gereinigte und filtrierte Wasser besitzt dann meist eine schwache Sodaalkalinität und weniger als einen deutschen Härtegrad. [A. 215.]

## Die Zulassung von Sulfurylchlorid zur Beförderung in Kesselwagen.

Von G. BADERMANN, Berlin-Boxhagen.

A u s t e c h n i s c h e n u n d s a n i t ä r e n G r ü n d e n hat die ständige Tarifkommission der deutschen Eisenbahnen die A u f n a h m e v o n S u l f u r y l c h l o r i d in das Verzeichnis der z u r B e f ö r d e r u n g i n K e s s e l w a g e n z u g e l a s s e n e n Flüssigkeiten beschlossen.

In der betreffenden Sitzung berichtete die Kgl. Eisenbahndirektion Kattowitz zu dieser Frage ungefähr folgendes:

„Der Verein für chemische Industrie in Mainz hatte durch seine chemische Fabrik in Mombach bei der Eisenbahndirektion Mainz die Zulassung von Kesselwagen zur Beförderung von „Schwefelchlorid (Sulfurylchlorid)“ beantragt, und von der Eisenbahndirektion Mainz war dieser Antrag bei der ständigen Tarifkommission gestellt worden, indem er zugleich als dringlich bezeichnet wurde, einerseits mit Rücksicht auf die sanitäre Bedeutung der Frage, andererseits weil die Beschaffung von Kesselwagen zeitraubend sei, und es sich zudem empfehle, der Industrie Ausgaben von Emballagen zu ersparen, für die nach Genehmigung des Antrags keine Verwendung vorhanden sei.

Bei Stellung des Antrages war von der Eisenbahndirektion Mainz irrtümlich angenommen worden, daß das Sulfurylchlorid mit Schwefelchlorid identisch sei, eine Annahme, die dadurch entstanden war, daß Sulfurylchlorid sowohl im Bezirk Mainz wie im Bezirk Halle als Schwefelchlorid aufgegeben wurde.

Sulfurylchlorid soll nach den Angaben der Eisenbahndirektion Mainz von folgenden Fabriken hergestellt werden: Der badischen Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen, den chemischen Fabriken Dubois und Kaufmann in Rheinau bei Mannheim und Ammendorf im Bezirk Halle und von der Fabrik Hugo Blank in Berlin. Die hergestellten Gesamtmengen sind zurzeit offenbar nicht sehr erheblich. Von Ammendorf sind im Jahre 1908 insgesamt 174 t zum Versand gebracht worden. Welche Mengen Sulfurylchlorid in Berlin, Rheinau und Ludwigshafen versandt worden sind, können wir nicht angeben, da unsere Ermittlungen sich zu nächst auf Schwefelchlorid erstrecken.

Die Herstellung des Sulfurylchlorids ist durch Patente geschützt. Verwandt wird es zur Herstellung von Säurechloriden, z. B. Acetylchlorid, sowie

zur Darstellung von Monochloressigsäure, Essigsäureanhydrid, Chlorbenzol, Benzylchlorid, Chlorresorcin, Irichloranilin usw. Auch zur Herstellung von Teerfarbstoffen und Heilmitteln wird es gebraucht.

Der Bedarf in dem Produkt ist nach den Mitteilungen des Vereins zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands jedenfalls steigend. Die Firma in Mombach, von welcher der Antrag ausgeht, welche aber nicht Produzentin, sondern Konsumentin des Produktes ist, erwartet bei Annahme des Antrages sogar eine erhebliche Produktionssteigerung. Der Versand erfolgt zurzeit in eisernen Fässern von etwa 80 kg Gewicht mit etwa 500 kg Inhalt. Zum kleineren Teile wird der Artikel auch in Glasballons von etwa 60 kg Inhalt versandt. Die Handelswerte werden uns vom vorgenannten Verein auf 55—65 M pro 100 kg, die Herstellungskosten auf 40—45 M für dieselbe Menge angegeben. Die Zulassung des Artikels zur Kesselwagenbeförderung würde für den Versand eine erhebliche Frachtersparnis bedeuten, die sich die antragstellende Fabrik in Mombach auf 100 M für den 10-Tonnenwagen berechnet. Dazu tritt nach ihrer Meinung auch eine Ersparnis von Arbeitslohn von mindestens 50 M. Diese Ersparnisse würden es ihr wie sie anführt, ermöglichen, die Konkurrenz in den von ihr unter Verwendung des Sulfurylchlorids hergestellten Artikeln mit dem Ausland erfolgreicher als bisher zu bestehen.

Entsprechend dem Frachtgewinn der Interessenten würden bei Annahme des Antrages die Einnahmeausfälle der Eisenbahnverwaltung sein. Wenn die antragstellende Verwaltung glaubt, daß diese Ausfälle durch Mehrtransporte allmählich gedeckt werden würden, so scheint uns diese Annahme eine sichere Unterlage in dem Tatsachenmaterial nicht zu finden. Dazu kommt, daß die Kesselwagen gebührenfrei zurückbefördert werden müssen. Ob die Kosten dieser Leertransporte durch die Ersparnung bahneigener Wagen ausgeglichen werden würden, wie die Eisenbahndirektion Mainz annimmt, scheint uns sehr zweifelhaft.

Die antragstellende Verwaltung hält die Zulassung der Kesselwagenbeförderung für Sulfurylchlorid aus Gründen technischer und wirtschaftlicher Art für erwünscht. Wir vermögen unsererseits nur die erstere Art der Begründung anzuerkennen.

Daß die Notwendigkeit, Sulfurylchlorid in Kesselwagen zu befördern, sich vom Standpunkte der Produzenten aus, deren Gewinn bei der Herstellung des durch Patentschutz gesicherten Artikels ein recht erheblicher ist, aus begründen ließe, wird von den Antragstellern selbst nicht behauptet, und der zugunsten der Konsumenten angeführte Grund — die Möglichkeit, mit Hilfe der Frachtermäßigung die ausländische Konkurrenz besser zu bekämpfen — ist zu wenig substantiiert und auch zu wenig bewiesen, als daß er durchschlagend sein könnte; insbesondere unter Berücksichtigung der für die Eisenbahnen unzweifelhaft eintretenden Einnahmeausfälle.

Gleichwohl möchten wir uns für den Antrag aussprechen, weil für die Beförderung des Artikels in Kesselwagen entscheidende Gründe technischer und