

Durch Einfügung substantiver wasserlöslicher Farbstoffe in die wässrige Viscoselösung vor ihrer Regeneration zu Cellulose können diese Massen ebenfalls gefärbt werden. Hierbei ist aber zu berücksichtigen, daß die Gegenstände nachträglich zu einem Drittel bis einem Viertel ihres ursprünglichen Volumens durch Trocknen zusammenschrumpfen, so daß der Zusatz des Farbstoffes hiernach berechnet werden muß, um nicht zu stark gefärbte Produkte zu erhalten.

Zur Erzeugung von Glanz auf Viscoidmassen bzw. auf daraus hergestellte Gegenstände taucht man das fertige Produkt in eine 10%ige Viscoselösung und überführt den Überzug nachher durch Erhitzen auf 100° in die unlösliche Form. Sollen die Gegenstände bemalt werden, wie z. B. bei Puppenköpfen, so werden sie nach dem Farbenauftrag in eine Pyroxilinlösung oder eine solche von Acetylcellulose getaucht, um sie hierdurch abwaschbar zu machen, überhaupt kann letzteres mit Erfolg da angewandt werden, wo eine wasserbeständige Oberfläche gewünscht wird, da Viscosemassen bis zu 14% ihres Gewichtes an Wasser aufnehmen.

Zur Anfertigung von Büsten, Statuetten u. dgl. kann man sie mit insektentötenden Mitteln füllen.

Als Wärmeschutzmassen werden sie mit Holzmehl oder dgl. gefüllt, solche Gegenstände können dann für Bauzwecke benutzt werden.

### Formylcellulose.

Die Formylcellulose<sup>1)</sup> ist ein erst in neuester Zeit untersuchter Celluloseester, der nächst der Acetylcellulose wohl der am meisten untersuchte ist. Im Gegensatz zu dieser wird er bereits aus reiner Cellulose durch Auflösen in Ameisensäure unter Zusatz geringer Mengen Schwefelsäure erhalten, wie die J. P. Bemberg A.-G. in Barmen-Rittershausen zeigten. Eine andere Herstellungsweise ist die nach der Nitritfabrik, A.-G. in Köpenick, die zunächst die Cellulose in Schwefelsäure von 55° Bé. löst, durch Wasser ausfällt und nach dem Waschen mit Wasser in Ameisensäure sekundär löst. An Stelle von Schwefelsäure kann nun auch Zinkchlorid nach den Angaben der Firma genommen werden. Doch hat sich dies anscheinend nicht bewährt, da sowohl Zinkchlorid, wie auch Schwefelsäure neben einer Hydratisierung auch noch hydrolysierend auf das Cellulosemolekül wirkt und so zu Zersetzungen Anlaß gibt.

Nach dem Verfahren der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld wird Formylcellulose aus Cellulose durch Ameisensäure in Gegenwart von Sulfurylchlorid bzw. Chlorsulfonsäure gewonnen.

Die Internationale Celluloseester Gesellschaft m. b. H. in Sydowsaue arbeitet nach eigenen Verfahren und auch nach den ihr gehörigen Patenten der Vereinigten Glanzstoffabriken A.-G. in Elberfeld. Sie ist die einzige Firma, welche diese Produkte herstellt, indem sie von hydratisierter Cellulose ausgeht, wie solche bei der Kunstseidenindustrie abfällt. Diese läßt sich durch Lösen in gewöhnlicher Ameisensäure von 90–95% glatt in Formylcellulose überführen. Um jedoch technisch brauchbare Produkte zu erhalten, darf man zur Formylierung nur solche Kunstseidenabfälle benutzen, welche aus Lösungen von Kupferoxydammoniak, Viscose und Nitrocellulose stammen. Alle anderen Cellulosehydrate geben dünnflüssige, unbrauchbare Lösungen. Der entstandene Ester ist reines Triformiat.

Die aus ihren Lösungen abgeschiedenen Celluloseformiate sind weiße Pulver, welche sich in Ameisensäure, Chlorzinklösung, Pyridin, verd. wässriger Essigsäure und Milchsäure lösen. Die Internationale Celluloseestergesellschaft benutzt auch noch ein indifferentes Lösungsmittel.

Von den Acetylcellulosen unterscheiden sie sich leicht dadurch, daß sie sich im Gegensatz zu diesen in Tetrachloräthan nicht lösen. Tetrachloräthan ist nämlich eine der letzterwähnten Firma zum Lösen von Celluloseacetat geschützte Flüssigkeit.

Formylcellulosen werden zu celluloidartigen Produkten

<sup>1)</sup> Ausführliches hierüber, wie auch über das Vorhergehende, siehe in dem Werke des Verfassers: „Das Celluloid, seine Herstellung, Verarbeitung und Ersatzprodukte“. Berlin 1912. Union deutsche Verlagsgesellschaft.

verarbeitet, wie Films, Dialysatoren, Gebrauchsgegenständen u. dgl. mehr. Diese Fabrikation hat die bereits erwähnte Internationale Celluloseestergesellschaft aufgenommen. Nach dem Verfahren dieser Firma wird die Formylcellulose unter Erwärmen in Milchsäure gelöst und die Lösung zum Erkalten gebracht. Nach Abdestillieren der Ameisensäure bleibt ein zäher, fadenziehender, glasklarer Sirup, der nach dem Erkalten zu einer klaren festen plastischen Lösung an der Luft erstarrt.

Nach einem anderen Verfahren genannter Firma fällt man die Lösung von Celluloseformiat durch Amylacetat, Amylformiat oder Alkohol oder einem Gemisch von Kohlenwasserstoff und Alkohol. Es scheidet sich am Boden des Gefäßes sofort eine zähe Masse ab, welche mit Campher oder Campherersatzstoffen in üblicher Weise verarbeitet wird.

Die so hergestellten Produkte sind durchsichtig, lassen sich färben, wie auch durch Drehen und Bohren zu allen möglichen Gegenständen verarbeiten. [A. 256.]

## Quantitative Bestimmung von Naturasphalt neben Kunstasphalt.

(Mitteilung aus dem Kgl. Materialprüfungsamt Berlin-Lichterfelde.)

Von Prof. Dr. J. MARCUSSON.

Nach Versuchen von Dr. F. Meister und Dr. A. v. Skopnik.

(Eingeg. 3./1. 1913.)

Am meisten von allen künstlichen Asphalten wird bekanntlich Steinkohlenteerpech verwendet, das als Weichpech, Mittelpech und Hartpech in den Handel kommt. Steinkohlenteerpech läßt sich nach den früher<sup>1)</sup> bereits gegebenen Gesichtspunkten leicht von Naturasphalten jeder Art unterscheiden und auch in Mischungen nachweisen. Der qualitative Nachweis genügt aber nicht in allen Fällen den Anforderungen der Technik; es hat sich vielmehr das Bedürfnis herausgestellt, auch ein annähernd quantitatives Verfahren zur Kennzeichnung von Mischungen der beiden Asphaltarten aufzusuchen. Gemische von Steinkohlenteerpech und Naturasphalt finden vielfach Verwendung als Asphaltklebmassen, zur Abdichtung von Mauerwerk gegen Feuchtigkeit usw. Gute Asphaltklebmassen enthalten nach Literaturangaben<sup>2)</sup> und behördlichen Lieferungsbedingungen etwa 25% Naturasphalt (Trinidadasphalt). Im Materialprüfungsamt waren in den letzten Jahren häufig Asphaltklebmassen auf Zusammensetzung zu untersuchen; dabei kam es in einer Reihe von Fällen den Einsendern darauf an, daß der Gehalt an Trinidadasphalt, soweit als angängig, quantitativ bestimmt werde.

Anhaltspunkte für den Gehalt einer Klebmasse an Trinidadasphalt vermag schon die Bestimmung des Schwefel- und Aschengehaltes zu liefern. Steinkohlenteerpech enthält in seinen löslichen Anteilen nach hier vorliegenden Erfahrungen in der Regel 0,6–0,8% Schwefel; Trinidadbitumen weist dagegen einen Schwefelgehalt von 4% und darüber auf. Dementsprechend wird ein nennenswerter Gehalt an Trinidadasphalt den Schwefelgehalt der Mischung erhöhen.

Da Trinidadasphalt große Mengen (33–55%) Mineralstoffe enthält, Steinkohlenteerpech dagegen im allgemeinen fast aschefrei ist, wird auch die Aschenbestimmung zur Kennzeichnung eines Gehaltes an Trinidadasphalt herangezogen werden können. Immerhin ist zu berücksichtigen, daß Mineralstoffe auch als solche der Klebmasse beigemischt sein können, daß der Schwefelgehalt der Naturasphalte wechselt, und daß auch künstliche Schwefelung in Betracht gezogen werden muß.

Zur Auffindung eines allgemein anwendbaren Prüfungsverfahrens führte die Beobachtung, daß die in organischen Flüssigkeiten löslichen Anteile des Steinkohlenteers und der Steinkohlenteerpeche auf Grund ihrer Zugehörigkeit zur

<sup>1)</sup> Chem.-Ztg. 1908, Nr. 80.

<sup>2)</sup> Vgl. Friese, Die Asphalt- und Teerindustrie 1908, S. 318.

aromatischen Reihe durch Behandlung mit konz. Schwefelsäure fast völlig in wasserlösliche Sulfosäuren überführbar sind, während die Bitumina der natürlichen Asphalte unter gleichen Bedingungen in wasserunlösliche schwefelreiche Verbindungen übergehen. Diese Verbindungen stellen schwarze, kohleartig aussehende Pulver dar, die in den meisten Lösungsmitteln nicht oder nur wenig, dagegen reichlich in siedendem Pyridin löslich sind. Eine aus Trinidadrohasphalt erhaltene Verbindung enthielt 8,1% Schwefel, eine aus Epuré gewonnene 7,7%. Der Schwefelgehalt der als Ausgangsmaterial dienenden Bitumina betrug 4,35 bzw. 4,15%.

Die nähere Untersuchung der neuen Verbindungen, welche für die Kenntnis der Zusammensetzung der Naturasphalte von Wert sein dürfte, ist eingeleitet.

Behandelt man reine Naturbitumina unter Erwärmen mit konz. Schwefelsäure und gießt dann das Reaktionsgemisch in Wasser, so erhält man nach dem Absaugen des Niederschlages ein nur wenig gefärbtes Filtrat, die Menge des Niederschlages ist etwas größer als die des angewandten Bitumens. So wurden z. B. aus 3 g Trinidadbitumen 3,23 g erhalten, entsprechend 107,7%. Ähnliches Verhalten zeigten syrischer Asphalt und Mexikoasphalt. Sulfuriert man Mischungen von Steinkohlenteerpech und Naturasphalt, so ist das wässrige Filtrat schwarz gefärbt, und zwar um so dunkler, je höher der Pechgehalt der Probe war. Die Menge des Niederschlages entspricht annähernd der Menge des angewendeten Asphaltbitumens.

Bei Ausführung der Prüfung ist es zunächst erforderlich, aus dem Probematerial die löslichen Bestandteile des Steinkohlenteerpechs und das Asphaltbitumen auszuziehen. Dies kann mittels Benzol, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff geschehen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß bei Vorliegen untergeordneter Mengen Naturasphalt vollständiges Auslösen des Naturbitumens mittels eines der genannten Lösungsmittel Schwierigkeiten macht, weil die im Steinkohlenteerpech reichlich vorhandenen kohligen Stoffe infolge von Adsorption einen geringen Teil hartnäckig zurückhalten. Günstigere Ergebnisse wurden bei Behandlung des Probematerials mit Äthersalzsäure und Chloroform gemäß dem P r e t t n e r schen Verfahren zur Bestimmung des Bitumengehaltes von Asphaltmehlen erhalten. Die angegebene Arbeitsweise ist auch schon darum zu empfehlen, weil durch Einwirkung der Äthersalzsäure das in Form von asphaltinsäuren Salzen vorliegende Bitumen aufgeschlossen und in lösliche, der Bestimmung zugängliche Form übergeführt wird. Man verfährt demnach folgendermaßen:

#### Versuchsausführung.

10 g der Probe werden mit 75 ccm Äthersalzsäure (herzustellen durch Schütteln von konz. Salzsäure mit Äther unter Wasserkühlung) in 3—4 Portionen unter ständigem Rühren versetzt. Nach etwa 10 Minuten langem Umrühren setzt man 75 ccm Wasser hinzu und erwärmt auf dem Dampfbade bis zum Verschwinden des Äthergeruches. Jetzt wird die saure Lösung abfiltriert, das Unlösliche ausgewaschen, nötigenfalls getrocknet und mit siedendem Chloroform in einem Extraktionsapparat erschöpfend ausgezogen. Durch Abdestillieren des Chloroforms gewinnt man das für die Sulfurierung erforderliche Bitumen, dessen Menge nach kurzem Trocknen bei 105° bestimmt wird. 3 g dieses Bitumens werden jetzt in einem dickwandigen Reagensglase mit 6 ccm konz. Schwefelsäure versetzt und im siedenden Wasserbade unter häufigem Umrühren, so daß alle Teile mit der Schwefelsäure in Berührung kommen, drei viertel Stunden erhitzt. Je größer der Gehalt an Naturasphalt war, desto dicker wird die Masse. Nach Beendigung der Sulfurierung läßt man erkalten und spült das Reaktionsprodukt mit etwa 200 ccm Wasser in einen Erlenmeyerkolben. Im Verlauf von etwa 1 Stunde setzt sich am Boden der Flüssigkeit ein schwarzer, pulvriger zum Teil bröcklicher Niederschlag ab. Dieser wird abfiltriert, mit kaltem Wasser unter Zerdrücken etwaiger Klumpen ausgewaschen, bis mit Methylorange keine Schwefelsäure mehr nachweisbar ist, bei 105° getrocknet und gewogen. Der Befund wird auf ursprüngliches Probematerial (Mischung von Steinkohlenteerpech und Naturasphalt) bezogen.

Die Abtrennung des Niederschlages macht bisweilen Schwierigkeiten, da sich das Filter leicht verstopft. Es empfiehlt sich, eine Nutsche von etwa 7 cm Durchmesser und ein vorher gewogenes gehärtetes Filter zu verwenden. Die Flüssigkeit wird ohne Aufrühren des Niederschlages allmählich, so daß stets nur eine dünne Schicht das Filter bedeckt, auf die Nutsche gegossen, und zwar zunächst ohne Saugen. Der im Kolben verbleibende Rückstand wird anfangs durch Dekantieren mit Wasser gewaschen und erst zum Schluß auf die Nutsche gebracht.

Ist die Menge des Niederschlages gering, so kann man auch mit Hilfe eines Gooch'schen Tiegels absaugen, der mit einer dünnen Asbestschicht ausgelegt ist. Wo eine Zentrifuge zur Verfügung steht, ist auch diese mit Erfolg zu verwenden.

Mit Hilfe des beschriebenen Verfahrens ist es naturgemäß nur möglich, die Menge des in einem Gemisch enthaltenen natürlichen Bitumens, nicht die Menge des zur Herstellung der Mischung verwendeten (technischen) Naturasphaltes zu bestimmen; denn der Begriff Naturasphalt ist, ganz abgesehen von der Art des Bitumens, insofern wechselnd, als der Gehalt an Mineralbestandteilen starken Schwankungen unterliegt. Während beispielsweise syrischer Asphalt nahezu aschefrei ist, enthält Trinidadasphalt 33 bis 55%, St. Valentinoasphalt etwa 13% Mineralstoffe. Bei Beurteilung des Wertes von Asphaltklebmassen kommt es aber besonders auf den Gehalt an natürlichem Bitumen, nicht auf einen mehr oder minder großen zufälligen Gehalt an Mineralstoffen an. Man kann übrigens auch häufig Anhaltspunkte darüber gewinnen, wie viel technischer Naturasphalt zur Herstellung einer Mischung verwendet ist, wenn man außer der Bestimmung des Naturbitumens auch noch den Gehalt an Mineralstoffen ermittelt und den Wert zu dem Befund an Bitumen hinzuzählt. Indessen ist dabei zu berücksichtigen, das Mineralstoffe auch als solche der Klebmasse beigelegt sein können.

Zur Beurteilung der Brauchbarkeit des Verfahrens sind hier zunächst Mischungen von Steinkohlenteerpech mit Trinidadasphalt und Trinidad epuré untersucht worden. Der Asphaltgehalt schwankte von 15—60%. Der verwendete Trinidadrohasphalt enthielt 45%, der gereinigte 58% Bitumen. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

Aus den Tabellen geht hervor, daß der Niederschlag stets etwas geringer ist als die Menge des in der Probe enthaltenen Naturbitumens. Das ist zunächst auffällig, da, wie oben bereits erwähnt, beim Sulfurieren reinen Trinidad-

Tabelle I.

Ergebnisse der Untersuchung von Mischungen aus Steinkohlenteerpech mit Trinidadrohasphalt.

Laufende Nr.	Gehalt an Trinidadrohasphalt %	Naturasphaltbitumen		Differenz a—b %
		a berechnet %	b gefunden %	
1	15	6,8	3,6 } 4,2 4,7	3,2 2,1
2	20	9	6,1 } 6,7 7,0 6,0	2,0 2,0 3,0
3	25	11,3	8,6 } 8,4 8,1	2,7 3,2
4	30	13,5	11,0	2,5
5	40	18,0	13,4	4,6
6	45	20,3	14,6	5,7
7	60	27,0	22,8	4,2

Tabelle 2.

Ergebnisse der Untersuchung von Mischungen aus Steinkohlenteerpech mit Trinidad epuré.

Laufende Nr.	Gehalt an Trinidad epuré %	Naturasphalbitumen		Differenz a—b %
		a berechnet %	b gefunden %	
1	20	11,6	7,3	4,3
2	23	13,4	9,1	4,3
		13,4	9,1	4,3
		13,4	9,4	4,0
3	30	17,4	12,6	4,8
		17,4	12,0	5,4
4	35	20,3	15,7	4,6
		20,3	14,0	6,3
5	40	23,2	16,9	6,3

bitumens Niederschläge in Ausbeuten von etwa 108% erhalten werden. Offenbar wird bei gleichzeitiger Gegenwart von Steinkohlenteerpech auch ein geringer Teil des Naturbitumens in lösliche Stoffe übergeführt. Der Minderbefund beträgt, wie aus den Tabellen hervorgeht, 2—6%, im Mittel 4%. Es empfiehlt sich daher, eine Korrektur anzubringen, derart, daß zu dem unmittelbar bei der Bestimmung gefundenen Werte 4% hinzugezählt werden. Die so korrigierten Werte entsprechen genügend den theoretischen, wie aus Tabelle 3 hervorgeht.

Tabelle 3.

Zusammenfassung der in Tabelle 1 und 2 aufgeführten Werte unter Berücksichtigung einer Korrektur von + 4%.

Laufende Nr.	Gemisch von Steinkohlen- teerpech mit	Naturasphalbitumen		Differenz
		a berechnet %	b gefunden %	
1	Trinidad- rohphosphat	6,8	7,6) 8,7) 8,2	+ 1,4
2		9	10,1) 11,0) 10,0) 10,4	+ 1,4
3		11,3	12,6) 12,1) 12,4	+ 1,1
4		13,5	15,0	+ 1,5
5		18,0	17,4	— 0,6
6		20,3	18,6	— 1,7
7		27,0	26,8	— 0,2
1	Trinidad epuré	11,6	11,3	— 0,3
2		13,4 13,4 13,4	13,1) 13,1) 13,4) 13,2	— 0,2
3		17,4 17,4	16,6) 16,0) 16,3	— 1,1
4		20,3 20,3	19,7) 18,0) 18,9	— 1,4
5		23,2	20,9	— 2,3

Ähnliches Verhalten wie Naturasphalte zeigen Erdölrückstände beim Behandeln mit Schwefelsäure in der oben angegebenen Weise. Daher ist unter Umständen außer der Bestimmung der Menge des Niederschlages noch zu prüfen, ob Naturasphalte oder Erdölrückstände vorliegen. Diese Prüfung kann, auch bei Gegenwart von Steinkohlenteerpech, nach den früher bereits gegebenen Gesichtspunkten durch Bestimmung des Paraffingehaltes der öligen Anteile und durch Ermittlung des Säuregehaltes der Destillate erfolgen<sup>1)</sup>.

## Wie verringert man den Verbrauch an Leucht- und Heizgas?

Von H. WINKELMANN, Obergeringenieur, Ratibor.

(Eingeg. 30./11. 1912.)

Trotzdem heute wohl die meisten industriellen Unternehmen für die Beleuchtung ihrer Fabrik und Verwaltungsräume sich in der Regel der Elektrizität bedienen, und selbst kleinere Ortschaften schon zur Erzeugung hierfür eigene Kraftwerke besitzen, läßt es sich oft nicht vermeiden, für einen Teil des Fabrikationsbetriebes Leuchtgas zu Heizzwecken verwenden zu müssen. In erster Linie sind hier die Laboratorien vieler Fabriken zu nennen, welche zum Betriebe ihrer Heiz-, Schmelz-, Trocken- und Kochapparate, für die vielen Bunsenbrenner Leuchtgas verwenden. Es gibt aber auch Fabriken und Betriebe, welche dieses Gas zu anderen Heiz- und Anwärmzwecken benötigen, wie z. B. Buch- und Zeugdruckereien, Färbereien, Garnspinnereien, Textilfabriken, weiter die verschiedenen Fabriken der chemischen — und pharmazeutischen — und Metallverarbeitungsbranche, Hutfabriken u. a., welche zum Heizen, Anwärmen usw. der oft verlangten hohen Temperaturen wegen nicht immer mit Dampf auskommen können und daher auf die oft nur periodisch benötigte, intensivere Wärmequelle des Leuchtgases zu Heizzwecken angewiesen sind.

Trotz des gewaltigen Aufschwunges in der Gasbeleuchtung ist aber leider festzustellen, daß bezüglich der Wirtschaftlichkeit der Apparate für Gasheizung bis vor kurzer Zeit nennenswerte Fortschritte in der Praxis nicht zu verzeichnen sind, und daß daher in vielen Betrieben, welche auf den Verbrauch von Leuchtgas zu Heizzwecken angewiesen sind, über die hohen Gasrechnungen geklagt wird. Abgesehen davon wird aber auch oft über die mangelhafte Beschaffenheit des bezogenen Leuchtgases geklagt, einmal reicht der Druck nicht aus, oft wächst der Bedarf größerer Fabriken in kleinen Orten so schnell, daß die Gasanstalten zeitweise dadurch mit Schwierigkeiten zu kämpfen haben, meistens werden aber in solchen Fällen die bestehenden Rohrleitungen auf die Dauer nicht zureichen, und es liegt eine Auswechslung, der hohen Kosten wegen, nicht immer im Interesse der betreffenden Gemeinden.

In solchen und ähnlichen Fällen empfiehlt es sich für die Verringerung des Leuchtgasverbrauches, zugleich aber auch zur Verbesserung des Heizgases das Gasluftmischverfahren zur Anwendung zu bringen, wodurch unter Beibehaltung der vorhandenen, vorausgesetzt in gutem Zustande befindlichen Gasleitungen Ersparnisse von 50—60% festgesetzt worden sind. Die Lieferantin dieser Apparate garantiert eine Ersparnis von 50% bei ev. Zurücknahme derselben auf ihre Kosten.

Das Luftmischverfahren hat die Aufgabe, dem Leuchtgas gleich hinter dem vorhandenen Gasmesser den größten Teil der zur vollkommenen Verbrennung erforderlichen Luftmenge so innig beizumischen, wie es zur Erzeugung der denkbar heißesten Gasluftflamme nötig ist, so daß an den einzelnen Verwendungsstellen die Brennerdüsen nur noch einen verschwindend kleinen Betrag an Verbrennungsluft anzusaugen brauchen. Zu diesem Zwecke wird in die Hauptspeiseleitung ein mit Mischapparat versehener, kleiner rotierender Kompressor, für Transmissions-, Wasser- oder Elektromotorbetrieb, eingeschaltet, welcher zu je einem

<sup>1)</sup> Vgl. Chem.-Ztg. 1912, Nr. 84.