

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Bd., S. 113—116

Aufsatzteil

11. Juni 1918

Der chemische Aufbau der Kunstasphalte.

Von Prof. Dr. J. MARCUSSON.

(Eingeg. 17.4. 1918.)

Der Einfuhr von Naturasphalt werden sich voraussichtlich auch noch längere Zeit nach dem Kriege Schwierigkeiten in den Weg stellen¹⁾. Die deutsche Industrie wird daher in höherem Maße als früher darauf angewiesen sein, aus einheimischem Rohmaterial herstellbare Kunstasphalte zu verwenden, und es wird ihr die Aufgabe zufallen, diese Produkte nach Möglichkeit zu veredeln. Versuche, dem Kunstasphalt die technisch wertvollen Eigenschaften des Naturasphalten zu verleihen, sind schon vielfach vorgenommen, sie haben aber bisher nicht zu einem befriedigenden Ergebnis geführt. Voraussetzung für erfolgreiches Weiterarbeiten auf diesem Gebiete ist die nähere Erforschung der noch zu wenig bekannten Zusammensetzung der Kunstasphalte, damit erst eine sichere wissenschaftliche Grundlage gelegt wird. In diesem Sinne sind die nachfolgenden Untersuchungen vorgenommen, bei denen die für Klärung des chemischen Aufbaues der Naturasphalte vom Vf. angewandten, in dieser Zeitschrift veröffentlichten²⁾ Verfahren auf Kunstasphalte ausgedehnt sind.

Die wichtigsten Kunstasphalte sind Erdölrückstand, Braunkohle-teepech, Fettpech, Steinkohlenteer und -pech, die nachfolgend im einzelnen behandelt sind.

1. Erdölrückstand.

Man unterscheidet zwei Arten von Erdölrückständen (Petrolasphalten), solche, welche bei der Verarbeitung des rohen Erdöls auf Benzin, Petroleum und Schmieröl als Destillationsrückstände gewonnen werden, und andererseits diejenigen, welche sich beim Raffinieren der verschiedenenartigen Destillate mit Schwefelsäure bilden die sog. Säureharze. Für die Technik sind erstere am wichtigsten.

Erdöldestillationsrückstände.

Von allen Ersatzstoffen des Naturasphalten kommen diesem die Rückstände, welche bei der Destillation des Erdöls mit überhitzen Wasserdampf gewonnen werden, weitaus am nächsten, sowohl in der chemischen Zusammensetzung wie im Verhalten gegen Agenzien und in der Verwendbarkeit. Man hat früher Natur- und Petrolasphalte in eine Gruppe zusammengefaßt und die ersteren lediglich durch ihren meist höheren Schwefelgehalt von den Petrolasphalten unterschieden. Neuere Untersuchungen haben jedoch eine Reihe weiterer Verschiedenheiten erkennen lassen.

Nach den vom Verfasser vorgenommenen Untersuchungen sind als wesentliche Bestandteile der Naturasphalte festgestellt ölige Stoffe (Reste noch nicht umgewandelten Erdöls), Asphaltogensäuren und deren Anhydride, Erdölharze, Asphaltene und Mineralstoffe in wechselnden Verhältnissen. Die Trennung der einzelnen Bestandteile erfolgte derart, daß nach Abscheidung der Mineralstoffe zunächst die (verseifbaren) Asphaltogensäuren und deren Anhydride nach dem Verfahren von Spitz und Höning gewonnen wurden, dann wurden die Asphaltene durch Benzin ausgefällt und schließlich Erdölharze und ölige Stoffe mittels Fullererde voneinander geschieden.

Die gleiche Methode ist nun auch auf Petrolasphalte angewandt worden, dabei hat sich folgendes ergeben: Während die Naturasphalte vielfach hohen für ihre Verwendbarkeit bedeutungsvollen Gehalt an Mineralstoffen aufweisen (Trinidadaspalt z. B. 33—55%), zeigen die Petrolasphalte meist geringen, über 1% nicht hinausgehenden Aschengehalt.

Freie Asphaltogensäuren finden sich in den Petrolasphalten überhaupt nicht, dementsprechend lag die Säurezahl der untersuchten Erdölrückstände verschiedener Herkunft stets unter 1 gegenüber 2,8 bis 15,4 bei Naturasphalten, wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist.

Dieses Verhalten ist leicht erklärlieh, da nach dem früher Mitgeteilten Asphaltogensäuren bei längerem Erhitzen, wie es bei der Destillation des Erdöls erfolgt, in Anhydride übergehen. Die Menge

der Asphaltogensäureanhydride beträgt bei den Petrolasphalten nach der letzten Spalte der Tabelle 1 nur 2,7—3,4%, die Verseifungszahl liegt meistens nahe 10 gegenüber 29—36 bei Naturasphalten.

Tabelle 1.

Säure- und Verseifungszahlen von Naturasphalten und Erdöldestillationsrückständen.

Lfd. Nr.		Bitumen aus	Säure- zahl	Versei- fungs- zahl	Nach der Verseifung abgeschie- dene Säuren %
1	Eigent- liche Asphalte	Trinidadrohasphalt .	15,4	34,0	12,7
2		„ Epuree . .	6,9	28,5	11,2
3		Bermudezrohasphalt .	12,6	36,5	—
4		Gereinigtem Bermudezaspalt	7,2	29,0	7,5
5	Asphalt- gestein	Sizilianischen Asphaltnähern	4,4	—	—
6		Asphaltnähern	2,8	31,3	—
7		Dernaer Asphalt sand	4,7	—	—
8		Russischem Asphalt sand	6,7	—	—
9	Roherdöle und Erdöl- rück- stände	Wietzer Rohöl . . .	0,2	—	—
10		„ Vulkanöl . . .	0,4	—	—
11		Mexikorohöl	0,1	—	—
12		Deutschem Weichpech	0,3	9,3	—
13		Galizischem Erdölrückstand	0,4	10,5	—
14		Californischem Petrolaspalt D. Grade .	0,1	11,8	3,4
15		Kansaspetrolaspalt Medium	0,2	12,3	3,2
16		Rumänischem Petrolaspalt Soft	0,1	13,5	3,0
17		Rumänischem Petrolaspalt Medium . . .	0,1	7,9	2,7

Besonders charakteristisch ist für Petrolasphalte die Menge und Art der vorliegenden öligen Stoffe. Das Mengenverhältnis ist naturgemäß davon abhängig, wie weit die Destillation getrieben ist. Aber selbst sehr harte, leicht pulverisierbare Erdölrückstände enthalten immer noch bedeutende Mengen Öl; in einer derartigen Probe californischer Herkunft wurden beispielsweise 48% gefunden. Bei weichen Petrolasphalten steigt der Ölgehalt über 80%. Das Öl zeigt völlig das Verhalten und die Zusammensetzung dicker Zylinderöle. Auch die Jodzahl (etwa 18) liegt in gleicher Höhe wie bei letzteren. Als typischen Bestandteil enthält das Öl beträchtliche Mengen hochschmelzende erdwachsartige Paraffins, von dem sich im Öl der Naturasphalte nur geringfügige Mengen, meistens unter 1,5%, finden.

Naturasphalte enthalten weit weniger Öl als Erdölückstände, die beiden Haupttypen, Trinidad- und Bermudezaspalt, gemäß Tabelle 2 nur 31 und 39,6% (bezogen auf aschefreies Bitumen). Das Öl erscheint, bei Gewinnung mittels Benzin und Fullererde, zunächst ebenso wie das aus Petrolasphalten abgeschiedene salbenartig, nicht fließend. Der salbenartige Charakter wird aber lediglich durch Gegenwart geringer Mengen von hellen Erdölharzen bedingt, die von der Fullererde nicht völlig quantitativ zurückgehalten werden. Entfernt man diese Harze (und ungesättigte Kohlenwasserstoffe) durch Schütteln einer Benzinlösung des Öles mit konz. Schwefelsäure, so erhält man nach Abstumpfen überschüssiger Säure und Verdampfen des Benzins flüssige, wie Maschinenöl ausschende Produkte, während die aus Petrolasphalten erhaltenen Öle auch nach der Schwefelsäurebehandlung den Charakter von Zylinderölen behalten und salbenartige Konsistenz aufweisen.

Diese Verschiedenheit im Verhalten der beiden Asphaltarten steht ganz im Einklang mit ihrer Bildungsweise. Bei der Darstellung der

¹⁾ Vgl. Chem. Umschau 24, 151 [1917].²⁾ Angew. Chem. 29, I, 346—348, 349—351 [1916].

Petrolasphalte wird die Maschinenölfraktion des Erdöls mit überhitzen Dampf völlig abgetrieben, im Destillationsrückstande verbleibt neben Asphalteten und Harzen hauptsächlich Zylinderöl. Die bei niedrigerer Temperatur aus Erdöl entstehenden Naturasphalte enthalten dagegen noch fast das gesamte Maschinenöl, soweit es nicht durch chemische Einflüsse verändert wurde.

Der Prozentgehalt an Asphalteten ist bei Petrolasphalten in der Regel erheblich geringer als bei Naturasphalten. So enthalten, gemäß Tabelle 2, Trinidad- und Bermudez-Asphaltbitumen 35—37%, die untersuchten Petrolasphalte aber nur 4,4—24% Asphaltene.

Die Unterschiede im Gehalt an Erdölharzen sind weniger groß.

Die Asphaltene und Harze der Petrolasphalte zeigen im wesentlichen das gleiche chemische Verhalten wie die entsprechenden Bestandteile der Naturasphalte. Sie sind als gesättigte polycyclische Verbindungen anzusehen, welche neben Kohlenstoff und Wasserstoff Brückenschwefel und -sauerstoff enthalten, sei es in ringförmiger Bindung oder in Form von Äthern und Sulfiden. Die Asphaltene zeigen höheren Sauerstoff- und Schwefelgehalt als die Erdölharze. Sauerstoff und Schwefel vermögen sich gegenseitig zu ersetzen. Im allgemeinen ist der Schwefelgehalt der aus Petrolasphalten abscheidbaren Harze und Asphaltene beträchtlich geringer als der aus Naturasphalten herrührenden. Eine Ausnahme machen jedoch die aus Texas- und Mexikorohöl stammenden Asphaltstoffe, welche durch hohen Schwefelgehalt charakterisiert sind.

Tabelle 2.

Zusammensetzung von Natur- und Petrolasphalten.

Bitumen aus	Freie Asphalton-	Innere An-	Asphal-	Erdöl-	Ölige
	gensäuren	hydride der	tene	harze	Anteile
	%	%			
Natur-	Trinidadroh-	6,4	3,5	37,0	23,0
	asphalt				31,0
asphalte	raff.	3,9	2,0	35,3	14,4
	Bermudez-				39,6
Petrol-	Kansas-	fehlen	3,0	24,0	11,0
	petrolasphalt	(Medium)			62,0
	Deutschem	"	4,0	4,4	8,8
asphalte	Erdölrück-				83,0
	stand, weich				
	Russischem	"	2,0	15,5	16,1
	Erdölpech				66,0

Alles in allem sind die Unterschiede in der Zusammensetzung der Petrol- und Naturasphalte mehr quantitativer als qualitativer Art. Die Petrolasphalte enthalten mehr Paraffin und mehr sowie dickflüssigeres Öl als die Naturasphalte, zeigen aber geringeren Gehalt an verseifbaren Bestandteilen, an Asphalteten und an Schwefelverbindungen. Der Schwefel ist nach Untersuchungen von Graefe fester gebunden als in Naturasphalten; infolgedessen tritt beim Erhitzen auf 200° nicht wie bei Naturasphalten Abspaltung von Schwefelwasserstoff ein.

Die Petrolasphalte finden teils unmittelbar als Ersatz für Naturasphalte Verwendung, teils dienen sie, soweit sie noch flüssig oder dünnalsalbig sind, als Erweichungs- oder Fluxmittel, um spröde Naturasphalte geschmeidiger zu machen. Für beide Zwecke sind sie um so mehr geeignet, je reicher sie an vorgebildeten Asphaltstoffen, und je ärmer sie an Paraffin sind. Petrolasphalte, die aus asphaltreichem Rohöl stammen, verhalten sich bei der Dehnprobe (Duktilitätsbestimmung) ähnlich wie die Naturasphalte, d. h. sie sind zu langen Fäden ausziehbar, sie besitzen also hohe Elastizität. Aus paraffinreichem Rohöl gewonnene Petrolasphalte reißen dagegen bei der Duktilitätsbestimmung kurz ab, sie sind wenig elastisch. Hoher Gehalt an Asphaltstoffen und Paraffinarmut geht bei den meisten Roherdölen Hand in Hand.

Soweit die Petrolasphalte als Fluxmittel dienen, teilt man sie nach Richards ³⁾ ein in Paraffinfluxmittel, halbasphaltische und asphaltische Fluxe.

³⁾ J. Ind. Eng. Chem. 5, 462 [1913]; Angew. Chem. 26, II, 665 1913.

Die Paraffinfluxe stammen z. B. von Ohio- und Pennsylvaniaölen; sie sind wenig geeignet als Fluxmittel und unbrauchbar als Bindemittel für Straßenbauzwecke. Die halbasphaltischen Fluxe haben höheres spez. Gewicht und geringeren Paraffingehalt als die Paraffinfluxe, von denen sie sich auch dadurch unterscheiden, daß sie schwer lösliche Asphaltite, wie z. B. Grahamat, auflösen. Man gewinnt die halbasphaltischen Fluxe unter anderem aus Texasölen. Die asphaltischen z. B. aus californischem Öl stammenden Fluxe haben von den drei Arten das höchste spezifische Gewicht, den geringsten Paraffingehalt und geben bei der Destillation den größten Gehalt an Koks, dagegen ist bei ihnen der Gehalt an gesättigten Kohlenwasserstoffen am geringsten.

Man hat früher vielfach angenommen, daß die Naturasphalte lediglich Verdunstungsrückstände schwefelreichen Erdöls seien. Unter diesen Umständen wäre es weniger leicht erklärlch, daß Natur- und Petrolasphalte verschiedenartige Zusammensetzung haben, und z. T. sehr ungleichartige Verwendbarkeit zeigen. Tatsächlich haben recht abweichende Vorgänge zur Bildung der beiden Asphaltarten geführt. Zunächst kommen für die Entstehung der Naturasphalte nur paraffinarme, an ungesättigten und daher leicht veränderlichen Kohlenwasserstoffen reiche Erdöle in Betracht. Aus diesen sind die leichten Öle bei verhältnismäßig niedriger Temperatur innerhalb langer Zeiträume abgedunstet. Gleichzeitig fand Einwirkung von Sauerstoff, zumeist auch von Schwefel oder schwefelhaltigen Stoffen statt; dabei entstanden nicht nur Sauerstoff- und Schwefelverbindungen, vielmehr traten auch in erheblichem Maße Polymerisationen und Kondensationen ein, die durch Gegenwart von Katalysatoren befördert wurden. Im Gegensatz zu der allmählich während langer Zeit erfolgenden Bildung der Naturasphalte steht die gewaltsam innerhalb weniger Stunden bei hohen Temperaturen verlaufende Gewinnung der Petrolasphalte, bei der in der Regel weder Sauerstoff, noch Schwefel oder Katalysatoren eine Rolle spielen. Man hat versucht, die Petrolasphalte durch Einblasen von Luft oder Erhitzen mit Schwefel zu veredeln und in ihrer Zusammensetzung den Naturprodukten zu nähern. Diese Versuche haben aber nicht zum Ziele geführt. Die entstehenden Produkte haben zwar höheren Schmelzpunkt als das Ausgangsmaterial, zeigen aber nach Richards ⁴⁾ nur geringe Dehnbarkeit (Duktilität) und geringe Klebkraft. Offenbar finden bei der hohen Einwirkungstemperatur und der kurzen Reaktionsdauer andere Umsetzungen als in der Natur statt.

Erdölaspalt aus Säureharzen.

Beim Reinigen des Petroleums und der hochsiedenden Schmieröle mit konz. Schwefelsäure wird eine dunkle, nach schwefliger Säure riechende Abfallsäure erhalten, welche die unter dem Einfluß der Schwefelsäure aus den Ölen gebildeten Asphaltstoffe, die sog. Brand- oder Säureharze, in Lösung hält. Verdünnt man die Abfallsäure mit Wasser, so scheiden sich die Säureharze, neben etwas Öl, als mehr oder weniger konsistenter Teer zum großen Teil aus. Je höher der Siedepunkt des raffinierten Öles lag, desto zäher ist die Masse. Das erste Verfahren, die Säureharze der Asphaltindustrie nutzbar zu machen, röhrt von W. P. Jenny her ⁵⁾. Abfallsäure der Petroleumreinigung wird nach Jenny mit dem gleichen Raumteil Wasser versetzt, das sich ausscheidende übelriechende Produkt wird abgehoben und mehrmals mit kochendem Wasser, zuletzt unter Zusatz von etwas Soda, gewaschen. Es wird dann in Blasen gefüllt, und der unter 250° siedende Anteil abdestilliert. Dann bläst man durch den in der Blase verbleibenden Rückstand 48 Stunden lang einen kräftigen Luftstrom; der Sauerstoff der Luft wird begierig aufgenommen, es entsteht eine nach dem Erkalten fest werdende tiefbraune, harzige Masse, die in der Kälte spröde ist, beim Erwärmen aber leicht erwacht.

Geht man von Abfallsäure der Schmierölreinigung aus, so erübrigt sich vielfach die Destillation, das an sich schon sehr zähe Produkt braucht nach dem Waschen nur noch neutralisiert zu werden, was in der Regel mit Kalk geschieht.

Ein Erzeugnis der letzteren Art ist nunmehr in der oben bereits gekennzeichneten Weise näher untersucht worden. Dabei hat sich folgendes ergeben: Die Probe enthielt 15% benzolunlösliche, hauptsächlich aus Kalkverbindungen bestehende Anteile; die benzollöslichen Stoffe waren weichasphaltartig. Sie hatten die Verseifungszahl 18. Die Menge der abscheidbaren Gesamtäuren betrug 7%. Diese Säuren waren fest, schwarz gefärbt, auf dem Dampfbade nicht schmelzend, in Petroläther fast unlöslich. Im Unverseifbaren wurden

⁴⁾ J. Ind. Eng. Chem. 5, 462 [1913].

⁵⁾ D. R. P. Nr. 3577; Dingl. Polyt. Journ. 232, 285.

festgestellt 17,3% benzinunlösliche Asphaltstoffe, 8,7% Erdölharze und 52% Öl (bezogen auf die ursprüngliche Probe). Das Öl zeigte den Charakter von Maschinenölen, die Erdölharze waren dunkelbraun, spröde, auf dem Dampfbade schmelzend. Die benzinunlöslichen Anteile sahen völlig aus wie normale Asphaltene, zeigten aber gänzlich abweichendes Verhalten. Während Asphaltene, mögen sie aus Naturasphalten oder Erdöldestillationsrückständen gewonnen sein, aus ihrer Lösung in Pyridin durch Wasser völlig ausgefällt werden, bleiben die mit Benzin aus dem Säureasphalt erhaltenen Stoffe in Lösung, die Lösung läßt sich beliebig mit Wasser verdünnen. Durch Zusatz von Säuren oder Salzen, wie Chlorbarium, Chlorcalcium, Silbernitrat, tritt Fällung ein. Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wird das Benzinunlösliche nicht angegriffen, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure tritt dagegen Abspaltung von Schwefelsäure ein. Offenbar liegen Schwefelsäureadditionsprodukte vor, wie sie mit gleichartigen Eigenschaften vom Verfasser bereits früher aus normalen Asphalten durch Einwirkung von Schwefelsäure gewonnen sind⁶⁾. Diese wurden als Oxonium- bzw. Sulfoniumverbindungen angesprochen. Die Gegenwart dieser Verbindungen, welche weder in Naturasphalten, noch in Erdöldestillationsrückständen vorkommen, ist für Säureasphalte außerordentlich charakteristisch. Zu ihrer Abscheidung ist es nicht erforderlich, den Asphalt zunächst zu verseifen, es genügt vielmehr, das Bitumen unmittelbar mit Benzin zu behandeln. Man kann hiernach in sehr einfacher Weise mit Sicherheit feststellen, ob Säureasphalt oder Naturasphalt oder Erdöldestillationsrückstand in einer Probe vorliegt, ja selbst in Gemischen den Säureasphalt nachweisen. Destillationsrückstände sind ferner gegenüber den Säureasphalten dadurch gekennzeichnet, daß ihre ölgigen Anteile nicht fließend, zylinderölarig sind und erdwachsartiges Paraffin enthalten, während das Öl der Säureasphalte in der Regel den Charakter von Maschinenölen zeigt und frei von Erdwachs ist. Endlich ist bemerkenswert, daß sich häufig in Säureasphalten, wie von F. Schwarz nachgewiesen ist⁷⁾, nicht nur anorganische Kalkverbindungen, sondern auch benzollöslicher sulfosaurer Kalk finden, der in den beiden anderen Asphaltarten nicht vorkommt.

Das Hauptanwendungsgebiet der Säureasphalte ist die Lackindustrie. Für Bauzwecke sind sie ihrer geringen Elastizität halber weit weniger geeignet.
(Schluß folgt.)

Die Oxydationsprodukte des Paraffins.

(Eingeg. 21./5. 1918.)

Zu der auf S. 69 des laufenden Jahrgangs unter diesem Titel veröffentlichten Mitteilung des Dr. Maximilian Bergmann bringt die Aktien-Gesellschaft für Mineralöl-Industrie vormals David Fanto & Comp. in Pardubitz folgende Erklärung:

Die Erfindung, Paraffin mit Luftsauerstoff zu oxydieren, wurde bereits im Frühjahr 1915 von Herrn Dr. Wilhelm Freund in unserem Fabrikslaboratorium gemacht. Das Verfahren wird seit mehr als 2½ Jahren von uns im Großbetrieb durchgeführt und ist zum Patente angemeldet. Dr. Maximilian Bergmann, der erst im Juli 1917 als Laboratoriumschemiker in unsere Dienste trat, wurde im Oktober 1917 nur mit der Aufgabe betraut, im Chemischen Institut des Prof. Dr. Hans Meyer an der deutschen Universität in Prag an der Isolierung und Identifizierung der wichtigsten Bestandteile des oxydierten Paraffins zu arbeiten. Hier hat Dr. Bergmann unter spezieller Anleitung des Dr. Alfred Eckert vom Oktober bis Dezember 1917 die in der vorläufigen Mitteilung erwähnten drei Säuren — Lignoceresinsäure, Säure C₁₁H₂₂O₄ und Säure C₁₆H₃₂O₂ — isoliert. Ende Dezember 1917 trat Dr. Bergmann aus unseren Diensten.

Dr. Maximilian Bergmann ist daher nicht berechtigt, die erwähnte Untersuchung als eigene Arbeit zu veröffentlichen. An der Erfindung selbst, Paraffin mit Luftsauerstoff zu oxydieren, hat Dr. Maximilian Bergmann überhaupt keinen Anteil.

Die Untersuchung über die Oxydation von Paraffin führen wir selbstverständlich weiter.
[Zu A. 140].

⁶⁾ Angew. Chem. 29, 349—351 [1916].

⁷⁾ Chem. Revue 19, 210 [1912].

Über die Versorgung der Forts Ertbrand und Stabroek mit Trinkwasser.

Von Stabsapotheke d. R. Dr. Ing. O. BECK.

Mitteilung aus der chemischen Untersuchungsstelle des Haupsanitätsdepots Antwerpen.
(Schluß v. S. 112.)

Um diese Übelstände abzustellen, wurden Versuche angestellt, durch Erhöhung der Chlorkalkmenge und Zusatz von Soda vor der Anwendung der Aluminiumsulfatkohle eine Erniedrigung des Gipsgehaltes zu erzielen und das Auftreten von Aluminium im Reinwasser zu verhindern. Zu diesem Zweck wurden zu 150 Liter Wasser 100 g Chlorkalk, 40—50 g wasserfreie, feingepulverte Soda und 150 g Kohle unter jedesmaligem Durchröhren in ¼ stündigen Pausen zugefügt. Das so gereinigte Wasser zeigte folgende Eigenschaften und Zusammensetzung:

	Farbe: Klar, farblos. Geruch und Geschmack: Angenehm.			
	schwach alkalisch	neutral	neutral	schwach alkalisch
Carbonathärte (Deutsche Grade) . . .	7,0	2,0	5,04	15,4
Gesamthärte (Deutsche Grade)	25,7	23,0	25,2	29,68
Kalk, berechnet als CaO	22,4	19,0	20,4	28,1
Schwefelsäure, berech- net als SO ₃	53,41	45,96	50,28	42,72
Chlor	58,14	58,13	57,42	65,94
Eisen	nicht vorhand.	Spuren	vorhand.	vorhand.
Verbrauch an Kalium- permanganat	1,15 nicht vorhand.	1,01 nicht vorhand.	1,22	0,64 nicht vorhand.
Ammoniak	Spuren vorhand.	Spuren nicht vorhand.	Spuren	Spuren nicht vorhand.
Salpetrige Säure (Ilos- vays Reagens)	nicht vorhand.	Spuren nicht vorhand.	„	Spuren nicht vorhand.
Salpetersäure	Spuren	vorhand.	vorhand.	vorhand.
Gesamtrückstand	197,8	201,0	—	216,8
Glührückstand	187,8	193,2	—	191,8
Aus den vorstehenden Werten berechnen sich:				
Kochsalz	95,87	95,87	94,77	108,73
Natriumsulfat	55,73	38,17	50,11	40,95
Gips	37,4	41,53	37,44	33,36

Um ein leichtes Reinigen der oberen Kiesschicht des Dunbar-schen Filterfasses zu ermöglichen, wurde auf Vorschlag des bakteriologischen Laboratoriums des Festungslazarettes an der Trennungsfläche der oberen feinsten Kiesschicht vom gröberen Kies ein dünner Siebboden aus Holz angebracht. Die Reinigung des Sandes erfolgte dann ähnlich wie bei den amerikanischen Schnellfiltern nach Je-well derart, daß die über dem Siebboden befindliche Kiesschicht mit Wasser mehrfach gut durchgerührt wurde, und daß die im Wasser nach dem Absetzen des Kieses in Schwebé bleibende Kohle usw. durch einen über der Kiesschicht befindlichen Hahn abgelassen wurde.

Diese Reinigungsweise, die auch auf Stabroek erprobt wurde, hat sich nicht bewährt, da durch das Durchröhren Kohleteilchen in die tieferen Sandschichten gelangten, und die von der Kohle adsorbierten Keime das Durchwachsen des Filters beschleunigten. Durch die so in tiefere Schichten gelangenden Schlammteilchen aus Kohle-Eisen- und Aluminiumhydroxyd trat im besonderen in Ertbrand eine immer schneller sich wiederholende Verstopfung des Filters ein. Es wurde daher nach einem Wege gesucht, wie unter Ausschaltung von Chlorkalk und Kohle das Eisen in einer leicht absetzenden Form abgeschieden werden könnte.

Bei den zu diesem Zwecke angestellten Laboratoriumsversuchen wurde auch einer Anregung des Herrn Chefs des Feldsanitätswesens im Großen Hauptquartier folgend die Anwendung des Kunow-schen Verfahrens der Wasserreinigung mittels Kaliumpermanganat und Wasserstoffperoxyd unter Verwendung von Ferrosulfat oder Kupfersulfat als Katalysator in Erwägung gezogen. (Zeitschr. f. Hyg. u. Infektionskrankh. 75, 311, ref. Chem. Zentralbl. 1914, I, 55; siehe auch H. Strunk, Veröffentl. a. d. Geb. d. Milit. Sanitätswesens 1917, 66, VIII, 1.) Die Versuche ließen jedoch das genannte Verfahren im vorliegenden Fall als nicht empfehlenswert erscheinen, da infolge der großen sich bildenden Schlammmengen ein noch schnelleres Verstopfen der Filter erfolgte.

Der chemische Aufbau der Kunstasphalte.

Von Prof. Dr. J. MARCUSSON.

(Schluß von S. 115.)

2. Braunkohlenteerpeche.

Die deutsche Braunkohlenteerindustrie ist, dank staatlicher Fürsorge, in einem gewaltigen Aufschwung begriffen; sie wird daher in der Lage sein, sehr bedeutende Mengen von Asphaltersatzmitteln zu liefern.

Das eigentliche Rohmaterial, der bei trockener Destillation der Braunkohlen unmittelbar erhaltene Tee, findet als solcher in der Asphaltindustrie keine Verwendung. Er enthält verhältnismäßig wenig Asphaltstoffe, besteht vielmehr in der Hauptsache aus dem wertvollen Paraffin und aus Öl. Erst bei der weiteren, zur Gewinnung

ditionsprodukte bilden, während Steinkohlenteerpeche völlig sulfuriert sind.

Der Gehalt der beiden Peche an benzinunlöslichen (benzollöslichen) Bestandteilen war recht hoch, 24 und 36%. Das Benzinunlösliche spaltete nur im Falle des Säureharzpeches beim Erhitzen mit Salzsäure Schwefelsäure ab, verhielt sich also in diesem Punkte ebenso wie Säureasphalt der Erdölverarbeitung⁹⁾. Hiernach ist eine Unterscheidung der beiden Arten von Braunkohlenteerpechen leicht möglich. Die abgeschiedenen verseifbaren Bestandteile, 1,8 und 6%, enthielten die phenolartigen Träger der Graefe'schen Reaktion, sie gaben in alkalischer Lösung mit Diazobenzolchlorid rote Azo-farbstoffe.

Der Ölgehalt betrug bei dem Rückstandspech 48%, bei dem Säureharzpech nur 26%. Das Öl war durch Paraffinausscheidung

Tabelle 3.

Zusammensetzung von Braunkohlenteerpech.

Bezeichnung der Probe	Äußere Beschaffenheit	Schmelz- punkt nach Krämer- Sarnow C.°	Säurezahl	Vers.-Zahl	In heißem Benzol un- lös. Stoffe %	Verseifb. Bestand- teile %	Asphaltene %	Unterhalb 100 ° schmelzen- de Harze %	Ölige Anteile		
									Aussehen	Jodzahl	
Braunkohlen- goudron	hart- asphaltartig	31	0,5	2,8	11,0	1,8	24,0 Jodzahl 21,8	11,0	48,0	hellbraun, dünnsal- big	8,4
Säureharzpech	spröde, leicht pulverisierbar	88	4,4	13,4	20,0	6,0	36,0 Jodzahl 34,8	8,1	26,0	desgl.	26,1

von Paraffin und Öl erfolgenden Verarbeitung werden Produkte gewonnen, welche als Asphaltersatz Verwendung finden. Man teilt sie ein in Ölrückstandspeche und Säureharzpeche. Erstere, welche als wertvoller anzusehen sind, verbleiben als Rückstand bei der zweiten Destillation der aus den Teeren gewonnenen schweren Öle sowie der Ablauföle der Paraffinmassen. Vielfach wird die Destillation aber nicht bis auf Pech, sondern nur bis auf den weicheren „Goudron“ getrieben.

Die Säureharze entstammen den bei der Reinigung der Öle und Paraffinmassen mit Schwefelsäure und Natronlauge erhaltenen Reaktionsprodukten. Die gebrauchte Schwefelsäure wird mit direktem Dampf aufgekocht. Dabei erhält man eine unreine, 30—40° Bé starke Schwefelsäure (Abfallsäure), und es scheiden sich, obenauf schwimmend, die Säureharze ab. Mit der Abfallsäure kocht man das Kreosotnatron — ebenfalls ein Abfallprodukt der Öl- und Paraffinmassenreinigung — auf, wobei die Säure das Kreosotnatron unter Abscheidung einer Lösung von schwefelsaurem Natron zersetzt. Das obenauf schwimmende Kreosot wird mit den Säureharzen gemischt und der Destillation unterworfen; dabei geht die Hauptmenge des Kreosots im Verein mit Kohlenwasserstoffen, namentlich ungesättigten, als Kreosotöl über, zurück bleibt das als Kunstasphalt verwendbare Säureharzpech in verschiedenen Konsistenzstufen.

Über die Zusammensetzung der Braunkohlenteerpeche ist bislang wenig bekannt; durch Untersuchungen von Graefe weiß man daß beide Pecharten Phenole enthalten, welche mit Diazobenzolchlorid charakteristische rote Azofarbstoffe liefern. Vom Verfasser wurde ferner nachgewiesen⁸⁾, daß die Phenole der Braunkohlenteerpeche im Gegensatz zu denen der Braunkohlenteeröle zum Teil benzinunlöslich sind, und daß sich hiernach entscheiden läßt, ob einem Naturasphalt Braunkohlenteeröl oder Braunkohlenteerpech zugesetzt ist.

Bei einer jetzt vorgenommenen näheren Prüfung der beiden Pecharten wurden die in Tabelle 3 aufgeführten Ergebnisse erhalten. Hiernach ist zunächst bemerkenswert, daß beide Pecher erhebliche Mengen, 11 und 20% benzolunlösliche, nahezu aschefreie Stoffe enthalten, welche das Aussehen der benzolunlöslichen kohligten Bestandteile des Steinkohlenteers zeigten. Das Vorkommen dieser Stoffe in Braunkohlenteerpechen dürfte auf die Art der Destillation zurückzuführen sein. Die vorliegenden Proben waren sehr weit abgetrieben, weichere Braunkohlenteerpeche sind, nach Untersuchungen von Graefe, in Benzol vollkommen löslich. Von Steinkohlenteerpechen lassen sich auch Braunkohlenteerpeche mit hohem Gehalt an Benzolunlöslichem dadurch unterscheiden, daß sie bei der Sulfurierungsprobe in der Hauptsache wasserunlösliche Ad-

salbenartig. Das Paraffin zeigte im Gegensatz zu dem amorphen Paraffin der Erdölrückstände krystallinische Beschaffenheit, was bei der durch trockene Destillation erfolgenden Bildung des Braunkohlenteers erklärlich ist.

Für die technische Verwendung ist das Ölrückstandspech dem Säureharzpech vorzuziehen.

3. Fettdestillationsrückstände.

Die bei der Destillation der Kerzenfettsäuren mit überhitztem Dampf in einer Ausbeute von 2—3% des Rohmaterials in der Blase verbleibenden schwarzen Rückstände von teer- bis pechartiger Beschaffenheit (Kerzenteer, Stearinpech, Palmölpech usw. genannt) haben neuerdings in der Dachpappenfabrikation als Asphaltersatz Bedeutung erlangt. Sie bilden vielfach als solche oder im Gemisch mit Erdölrückständen usw. die bituminöse Grundlage der „unbeschädigten Dachpappen“. Ferner dienen sie zur Gewinnung von Heißwalzenmassen, Kabelisolierstoffen usw. Ebenso wie die Rückstände der Fettsäuredestillation finden auch die beim Destillieren von Wollfett in der Blase verbleibenden teer- bis pechartigen Massen, das Wollfettpech, Verwendung.

Charakteristisch für alle diese Peche ist ein ständiger Gehalt an Fettresten, der in der Verseifungszahl zum Ausdruck kommt. Diese ist allerdings, wie aus Tabelle 4 hervorgeht, sehr schwankend,

Tabelle 4.
Verseifungszahl von Fettpechen.

Art des Peches	Verseifungszahl
Weiches Stearinpech	106,2
" " mittelweich	91,2
" " "	49,8
" " "	37,6
Hartes Stearinpech	33,3
Weiches Woll- und Palmölpech .	104,3
Wollpech	78,2
"	41,0

sie geht von etwa 33 bis 106 hinauf. Je stärker ein Pech abgetrieben ist, desto geringer ist die Verseifungszahl.

Über die qualitative Zusammensetzung der Fettpeche ist vom Verfasser schon früher berichtet worden¹⁰⁾. Als Bestandteile wurden

⁹⁾ Eine Pyridinlösung des Benzinunlöslichen wurde dagegen durch Wasserzusatz gefällt.

¹⁰⁾ Angew. Chem. 24, 1297 [1911].

⁸⁾ Mitteilg. Materialprüfungsamt 30, 81 [1912].

angegeben freie Fettsäuren, Oxyfettsäuren, Lactone und sonstige Anhydride, Kohlenwasserstoffverbindungen und Asphaltstoffe. Daneben finden sich geringe Mengen Neutralfett, Kupferseifen und Schwefelverbindungen. In einem Wollpech sind inzwischen auch Ketone aufgefunden worden. Die Schwefelverbindungen der Fettpeche sind im Gegensatz zu den in Natur- und Erdölasphalten vorkommenden durch Quecksilberbromidlösung nicht fällbar, eine Reaktion, die zum Nachweise von Erdölpech in Fettpech sehr geeignet ist.

Neuerdings sind mehrere Fettpeche einer quantitativen Untersuchung unterzogen worden. Dabei hat sich ergeben, daß in einzelnen Fettpechen, insbesondere in Wollpechen, Oxsäuren enthalten sind, deren Alkalosalze sich in Benzin lösen. Infolgedessen mußte das Verfahren von Spitz und Höning zur Trennung des Verseifbaren und Unverseifbaren versagen. Bewährt hat sich folgende Arbeitsweise:

5 g Fettpech werden in 25 ccm Benzol gelöst und nach Zusatz von 25 ccm $\frac{1}{2}$ -n. alkohol. Kalilauge behufs Verseifung $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Man fügt jetzt etwa 50 ccm 96%igen Alkohol hinzu und neutralisiert annähernd mit $\frac{1}{2}$ -n. Salzsäure. Dann wird die ganze Masse unter Zusatz von Sand zur Trockne gebracht und im Soxhlet erschöpfend mit Aceton ausgezogen. Kohlenwasserstoffe, Erdölharze usw. gehen in Lösung, in der Extraktionshülse bleiben neben Sand Asphaltene und Seifen, die durch mehrmaliges Auskochen mit 50%igem Alkohol getrennt werden.

Tabelle 5.
Zusammensetzung von Fettpechen.

Art des Peches	Schmelzpunkt (Krämer-Sarnow) C. °	Freie Säure, berechnet als:		Verseifungs- zahl	Ver- seifbare Gesamt- bestand- teile %	Unver- seifbares %
		Säurezahl	Ölsäure			
Stearinpech a .	74	25,0	13,0	102	87	13
Stearinpech b .	41	23,1	11,6	55	38	62
Stearinpech c .	—	17,2	8,8	50	24	76
Wollpech .	33	6,5	3,3	41	29	71

Aus der Lösung erhält man nach Eindampfen und Zersetzen mit verdünnter Mineralsäure die Gesamtfettsäuren, die Asphaltene werden durch Benzol von Sand und Mineralsalzen getrennt.

Die Ergebnisse der vorgenommenen quantitativen Untersuchung finden sich in Tabelle 5.

Hier nach lag der Gehalt der untersuchten Proben an verseifbaren Stoffen innerhalb weiter Grenzen, zwischen 24 und 87%. Nur ein Teil des Verseifbaren (etwa $\frac{1}{3}$, bis $\frac{1}{2}$) bestand aus freien Säuren, die Hauptmenge aus Anhydriden. Die abgeschiedenen Gesamtsäuren waren braunschwarz, zum erheblichen Teil in Petroläther unlöslich. Je weiter ein Material abgetrieben wird, desto mehr geht der Gehalt an Fettstoffen zurück, um so größer wird infolge Zersetzung der Gehalt an Kohlenwasserstoffen und asphaltartigen Verbindungen.

Ob ein Rückstand der Fettsäure- oder Wollfettdestillation vorliegt, läßt sich durch eine ursprünglich von Donath und Margosches angegebene Probe mit alkoholischer Kalilauge entscheiden: 10 g Rückstand werden mit 50 ccm $\frac{1}{2}$ -n. alkohol. Kalilauge $\frac{1}{2}$ Stunde am Rückflußkühler gekocht. Hat sich nach dem Erkalten oberhalb der unlöslichen Pechanteile eine kristallinische Abscheidung gebildet, so ist Wollpech zugegen.

Die abgeschiedenen Anteile bestehen nicht, wie Donath und Margosches angenommen haben, aus Cholesterinverbindungen, sondern aus dem Alkalosalz von Oxsäuren.

Mehrfach sind bereits Vorschläge zur Erhöhung der Brauchbarkeit des Stearinpeches gemacht worden. So wird z. B. nach dem D. R. P. 817 299 der Firma A. Motard und Co. sog. Pechgummi dadurch gewonnen, daß die Rückstände der Fettsäuredestillation mit etwa 10% Schwefelsäure oder Salpetersäure bei 240—250° behandelt werden. Bei dieser Arbeitsweise soll eine Oxydation der Rückstände eintreten, das Erzeugnis soll zur Herstellung von Bedachungsmassen besonders geeignet sein, weil es selbst bei hoher Sommertemperatur und starkem Witterungswechsel zähelastisch bleibt. Eine wie beschrieben hergestellte Masse ist von mir auf Zusammensetzung geprüft worden. Sie hatte gummiartige, stark fadenziehende Konsistenz

und enthielt 65% verseifbare Anteile. Die abgeschiedenen Säuren zeigten im wesentlichen das Verhalten von Oxsäuren. Das Unverseifbare (35%) war dickölig. Asphaltene waren in der Probe nicht zugegen.

Eine elastische Isoliermasse gewinnen aus Stearinpech, gemäß Engl. Pat. 3045 (1894) L. Bärnhjelm und A. Jeraander, indem sie das Pech bei etwa 155° mit Schwefel behandeln. Die Reaktion verläuft offenbar ähnlich wie bei der Herstellung von braunen Faktis aus fetten Ölen. In dieser Erkenntnis hat man anscheinend auch Kautschukersatzmittel nach dem genannten Verfahren herzustellen gesucht. Eine hier untersuchte, an Kautschuk etwas erinnernde, aber sehr minderwertige Probe enthielt 35% chloroformlösliche und 65% chloroformunlösliche Anteile. Die löslichen Stoffe waren weich pechartig, hatten die Säurezahl 10 und waren zu $\frac{2}{3}$ verseifbar; sie zeigten merklichen Schwefelgehalt, gaben nicht die Diazobenzolchloridreaktion auf Steinkohlen- und Braunkohlen-teeppech, auch die Quecksilberbromidprobe auf Erdöl- und Naturasphalt trat nicht ein. Die abgeschiedenen Säuren waren größtenteils petrolätherunlöslich.

Die chloroformunlöslichen Anteile, ein braunschwarzes Pulver, waren frei von kohligen Stoffen. Sie ließen sich zu etwa 25% verseifen, wobei dunkelgefärbte Fettsäuren abgeschieden werden konnten, der Rest enthielt Bariumsulfat und stark schwefelhaltige in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche organische Stoffe.

Nach dem Analysenergebnis war anzunehmen, daß die Probe durch Schwefeln von Fettdestillationsrückständen unter Zusatz von Schwerspat als Füllmaterial hergestellt war.

In der gegenwärtigen Kriegszeit hat man nach Literaturangaben¹¹⁾ den Stearinsteer in Mischung mit Harzöl und Trockenmitteln auch als teilweisen Ersatz des Leinölfirmisses in schwarzen Lacken und Anstrichen angewandt.

5. Steinkohlenteer und Steinkohlenteerpech.

Die Rückstände der Steinkohlenteerverarbeitung zeigen gegenüber dem Natur- und Petrolasphalt erhebliche Nachteile; sie werden bei Sommertemperatur leicht weich und im Winter spröde. Ihnen fehlen die so sehr schätzbaren elastischen Eigenschaften der eigentlichen Asphalte. Hinzu kommt, daß die asphaltartigen Teererzeugnisse auch tiefgreifenden chemischen Veränderungen unterliegen, die verlegten Massen verharzen mit der Zeit in erheblichem Maße. Trotz dieser bedeutenden Mängel werden Steinkohlenteer und Steinkohlenteerpech in großem Maßstabe als Asphaltersatzmittel verwendet, einmal ihres billigen Preises halber, andererseits, weil sie im Inlande in gewaltigen Mengen erzeugt werden. Es wäre daher eine sehr dankbare Aufgabe, eine Veredelung des Steinkohlenteerasphals vorzunehmen. An Versuchen zur Erreichung dieses Ziels hat es nicht gefehlt. Man hat insbesondere die zur Verbesserung der Eigenschaften des Petrolasphalts angewandten Verfahren, Behandeln mit Sauerstoff oder Schwefel, auch auf die Teererzeugnisse angewandt. So leitet man z. B. nach dem Engl. Pat. Nr. 3192 (1906) von R. Rüttgers einen Strom von Luft oder ozonisierter Luft, zweckmäßig bei Gegenwart katalytisch wirkender Kupfersalze, durch den Rohteer in der Destillationsretorte, wobei Öl, Naphthalin, Carbolsäure usw. übergehen, während im Rückstand ein sehr brauchbares Pech erhalten werden soll. Nach dem Verfahren von Häusler wird Steinkohlenteer mit Schwefel erhitzt, und so eine Erhöhung des Schmelzpunktes sowie größere Widerstandsfähigkeit des Produktes gegen Temperaturschwankungen erreicht. Auf den angegebenen Wegen ist für einzelne Verwendungszwecke, z. B. als Holzzement, ein Fortschritt erzielt, von einer allgemeinen Lösung des Problems ist man aber noch weit entfernt. In dieser Hinsicht kann ein Erfolg, wie bereits W. Fries bemerkte¹²⁾, erst dann erhofft werden, wenn die Zusammensetzung und Struktur der im Teer enthaltenen Verbindungen näher erforscht ist. Bekanntlich ist bereits eine sehr große Zahl wohl charakterisierter Stoffe aus dem Teer abgeschieden, ihre Gewinnung und Reindarstellung erfolgte aber fast durchweg auf dem Wege der Destillation; zur Kennzeichnung der nicht flüchtigen asphaltartigen Teerbestandteile, deren Zusammensetzung bisher in völliges Dunkel gehüllt war, mußte eine Zerlegung des Teers unter Vermeidung der Destillation erfolgen. Nach zahlreichen vergeblichen Versuchen (die bei Naturasphalten erprobte Arbeitsweise führte nicht zum Ziele) ist es gelungen, ein entsprechendes Verfahren auszubilden: 6 g Teer (verwendet wurde sog. entwässerter, d. h. von Wasser, Am-

¹¹⁾ Kunststoffe 8, 29 [1918].

¹²⁾ Die Asphalt- und Teerindustrie, Hannover 1908, S. 198.

moniak und Leichtöl befreiter Teer) wurden im Soxhlet erschöpfend mit Chloroform ausgezogen behufs Abtrennung der unlöslichen kohlgigen Stoffe, deren Menge 9% betrug. Aus der erhaltenen Chloroformlösung wurden die vorliegenden Basen durch verdünnte Salzsäure erhalten. Die Lösung selbst wurde von Chloroform befreit, der Rückstand mit 25 ccm Benzol aufgenommen und mit dem gleichen Raumteil alkoholischer Kalilauge kurze Zeit behufs Bindung der Phenole am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten wurden 100 ccm 96%ig. Alkohol hinzugefügt. Hierdurch entstand ein beträchtlicher brauner Niederschlag, der, wie sich zeigte, die Hauptmenge der im Teer enthaltenen asphaltartigen Stoffe enthielt, die im nachfolgenden als „Teerharze“ bezeichnet werden sollen. Sie wurden auf einer Nutsche abgesaugt und durch $\frac{1}{4}$ stündiges Erhitzen mit der 40 fachen Menge Benzol in leicht- und schwerlösliche Harze zerlegt. Letztere waren zum Teil in Chloroform, teilweise aber erst in Pyridin löslich. Die von den Harzen abgetrennte alkoholische Lösung wurde mit dem gleichen Raumteil Wasser versetzt und nach Spitz und Höning unter Verwendung von Benzol ausgeschüttelt. Die alkoholisch-alkalische Lösung lieferte dann die Phenole, die Benzollösung die Kohlenwasserstoffe, denen noch geringe Mengen benzollöslicher Teerharze beigemengt waren. Dieses Gemisch wurde auf Kieselgur verteilt und im Graefeapparat mit Benzin ausgezogen. In der Lösung fanden sich dann die Kohlenwasserstoffe, aus dem Kieselgur wurden die Harze durch Chloroform ausgezogen.

Die Zusammensetzung des (entwässerten) Teeres ergab sich hier-nach wie folgt:

Chloroformunlösliche kohlige Stoffe	9,0 %
Basen	1,0 %
Benzollösliche Teerharze	13,0 %
Chloroformlösliche Teerharze	2,5 %
Pyridinlösliche Teerharze	1,5 %
Phenole	9,0 %
Kohlenwasserstoffe und sonstige Neutralstoffe	64,0 %

Bei der Untersuchung des Steinkohlenteerpeches (Hartpech) mußte mit Rücksicht auf die Schwerlöslichkeit der vorliegenden Kohlenwasserstoffe etwas abweichend gearbeitet werden. Der Chloroformauszug wurde statt mit 25 ccm Benzol mit 50 ccm aufgenommen, der zugesetzte Alkohol war nicht 96%ig, sondern absolut.

Das Hartpech enthielt:

Chloroformunlösliche kohlige Stoffe	27,0 %
Basen	Spuren
Benzollösliche Teerharze	21,0 %
Chloroformlösliche Teerharze	4,5 %
Pyridinlösliche Teerharze	2,5 %
Phenole	1,0 %
Kohlenwasserstoffe und sonstige Neutralstoffe	44,0 %

Es war naheliegend, zu versuchen, ob sich nicht eine bequeme Trennung der benzollöslichen und unlöslichen Teerharze dadurch erreichen lasse, daß der Teer oder das Pech von Anfang an zunächst mit Benzol und dann erst mit Chloroform ausgezogen wird. Dabei hat sich aber folgendes ergeben: Beim Extrahieren des Teeres mit Benzol blieben 16% ungelöst, durch nachträgliche Chloroformbehandlung konnten nur noch 2% herausgelöst werden, insgesamt verblieben also ungelöst 14%, während bei unmittelbarer Chloroformbehandlung nur ein unlöslicher Rückstand von 9% verblieb. Ähnlich lagen die Verhältnisse beim Pech. Von Benzol blieben ungelöst 39,5%. Weiter-extraktion mit Chloroform lieferte noch 6,7%, insgesamt verblieben somit ungelöst 32,8%, während bei direktem Ausziehen mit Chloroform nur 27% unlöslich blieben. Bei der vorliegenden Untersuchung kam es darauf an, einen möglichst großen Teil des Probematerials in Lösung zu bringen; aus diesem Grunde wurde von Anfang an mit Chloroform gearbeitet. Auf die geschilderten Verhältnisse ist auch bei der analytischen Beurteilung des Teeres und Peches (Bitumenbestimmung) Rücksicht zu nehmen.

Die abgeschiedenen Teerharze hatten folgende Eigenschaften: Das benzollösliche Harz ist rotbraun, das chloroformlösliche dunkelbraun, das pyridinlösliche braunschwarz. Die beiden ersten schmelzen beim Erhitzen, das letztere ist unschmelzbar, es bläht sich nur auf wie Asphaltene aus Naturasphalt. Alle drei Harze enthalten nach der Elementaranalyse (vgl. Tab. 6, S. 122) stark überwiegende Mengen Kohlenstoff, daneben etwas Wasserstoff und Sauerstoff; Stickstoff ist nicht, Schwefel nur in Spuren zugegen. In Äther, Benzin, Aceton, Alkohol und Eisessig sind die Harze fast unlöslich. Sie werden beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade leicht in wasserlösliche Sulfosäuren übergeführt. Zwar scheidet sich beim

Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser vielfach zunächst ein schwarzer Niederschlag aus, dieser löst sich aber nach dem Abfiltrieren beim Waschen mit Wasser, er ist lediglich, wie manche Sulfosäuren, in überschüssiger wässriger Schwefelsäure schwer löslich¹³⁾.

Im Verhalten gegenüber Schwefelsäure unterscheiden sich die Teerharze wesentlich von Erdölharzen und Asphaltaten, die wasserunlösliche Schwefelsäureadditionsprodukte bilden.

Mit Formaldehyd und konz. Schwefelsäure geben die Teerharze schwerlösliche Formolite. Konzentrierte Salpetersäure (1,4) und Salpeterschwefelsäure (Nitriersäure) wirken wenig ein. Rauchende Salpetersäure (1,52) bildet schon in der Kälte charakteristische cyclische, in Aceton lösliche Nitroverbindungen. Diese geben beim Erwärmen mit alkoholischem Kali eine tiefbraun gefärbte, in Alkohol unlösliche, in Wasser leicht lösliche Alkaliverbindung, welche durch Silbernitrat, Bleiacetat, Chlorbarium usw. fällbar ist.

Die Jodzahl des benzol- und chloroformlöslichen Harzes liegt nahe 26, also etwa in gleicher Höhe wie bei Asphaltaten.

Versetzt man eine Benzollösung des leicht löslichen Harzes mit einer ätherischen Lösung von wasserfreiem Eisenchlorid, so entsteht sofort ein starker dunkler Niederschlag einer Eisenchlorid-Doppelverbindung, der sich nach dem Abfiltrieren und Auswaschen nicht mehr in Benzol, wohl aber in Chloroform löst. Behandelt man eine Chloroformlösung des zweiten Harzes in gleicher Weise mit Eisenchlorid, so erhält man einen Niederschlag, der erst durch Pyridin in Lösung gebracht werden kann. Ähnlich ausschende Niederschläge bilden Erdölharze und Asphaltaten.

Auf Grund der gewonnenen Erfahrungen läßt sich nunmehr feststellen, worauf zwei wesentliche Eigenschaften des Teers, sein Eintrocknungsvermögen und seine Verharzungsfähigkeit, beruhen. Das Eintrocknungsvermögen des Teers ist für die Lackindustrie von hoher Bedeutung, die Verharzungsfähigkeit wird in der Asphaltindustrie sehr störend empfunden. Beim Eintrocknen findet naturgemäß zunächst Verdunstung leichtsiedender Anteile statt, daneben spielt sich aber, wie sich herausgestellt hat, auch ein chemischer Prozeß ab; die im Teer enthaltenen benzollöslichen Harze gehen unter Sauerstoffaufnahme aus der Luft in schwerlösliches Harz über. Von diesem Verhalten kann man sich in einfacher Weise überzeugen, indem man benzollösliches Steinkohlenteerbitumen auf eine Glasplatte aufstreicht und einige Zeit später, nach dem Eintrocknen, mit kaltem Benzol aufnimmt. Ein Teil des Bitumens ist jetzt in Benzol, ja selbst in Chloroform unlöslich und zeigt völlig die Eigenschaften der oben beschriebenen schwerlöslichen Harze. Die neben den Harzen im Teer enthaltenen, mittels Kieselgur wie beschrieben abscheidbaren ölichen Bestandteile (Kohlenwasserstoffe und sonstige Neutralstoffe) zeigen kein nennenswertes Eintrocknungsvermögen. Eine Probe, in dünner Schicht auf Glasplatten verteilt, blieb wochenlang ölig und klebend, das benzollösliche Harz liefert dagegen in kurzer Zeit einen festen, klebfreien Überzug. Die Umwandlung des benzollöslichen Harzes findet bereits in Lösungen statt. Filtriert man eine Benzollösung von Teerbitumen, so daß eine Einwirkung von Luftsauerstoff stattfinden kann, und läßt das Filtrat in verschlossenem Kolben über Nacht stehen, so beobachtet man am Boden eine dunkle Ausscheidung von unlöslichem Harz; das gleiche Spiel kann man noch mehrfach wiederholen. Erhitzt man Teerbitumen auf 100–110°, so tritt die Umwandlung in erhöhtem Maße ein.

Am klarsten tritt der Reaktionsverlauf hervor, wenn man mit dem benzollöslichen, von den übrigen Teerbestandteilen befreiten Harz als solchem arbeitet. Das Harz an sich ist rotbraun gefärbt, beim Erhitzen auf 100–110° geht die Farbe in Braunschwarz bis Schwarz über, gleichzeitig wird ein mehr oder weniger großer Teil in Benzol, ja selbst in Chloroform unlöslich.

Auf der angegebenen Reaktion beruht nun auch die Verharzung des Steinkohlenteers. Um den Verlauf näher verfolgen zu können, wurde eine größere Menge entwässerten Teers auf dem Boden einer weiten zylindrischen Glasschale verteilt und längere Zeit beobachtet. Schon nach 1–2 Tagen zeigten sich an der ursprünglich glänzend schwarzen Oberfläche matte Teilchen, deren Menge allmählich zunahm, bis sich eine matte Haut an der ganzen Oberfläche gebildet hatte. Die Schale wurde nun fast täglich bewegt, um immer neue Anteile des Teers der Lufteinwirkung auszusetzen. Der Teer wurde allmählich dickflüssiger, während das Gewicht nur wenig abnahm. Als die Masse nach längerer Zeit harzartig feste Beschaffenheit angenommen hatte, ergab nähtere Prüfung, daß die vorliegenden Harze zum erheblichen Teil benzolunlöslich geworden waren.

¹³⁾ Nur bei dem pyridinlöslichen Harz blieb eine kleine Menge auch nach dem Entfernen der Mineralsäure wasserunlöslich.

Nicht allein in der Bauindustrie, sondern auch auf anderen Gebieten macht sich das Verharzungsvermögen des Steinkohlenteers ungünstig bemerkbar. Ein dem Verfasser vorgelegter, aus Ersatzstoffen hergestellter Treibriemen war schon nach verhältnismäßig kurzer Betriebsdauer gerissen und brüchig geworden.

Der Einsender glaubte, die zum Imprägnieren des Riemens verwandte Masse habe freie Säure enthalten, unter deren Einfluß die Faser zerstört sei. Die Untersuchung ergab, daß zum Imprägnieren Steinkohlenteer Verwendung gefunden hatte, der völlig verharzt war. Benzollösliches Harz war fast gar nicht mehr vorhanden, die Hauptmenge der Harze war selbst in Chloroform unlöslich. Infolge Verharzung der Imprägnierungsmasse hatte der Riemen seine Elastizität völlig eingebüßt, er war hart und brüchig geworden. Die Faser selbst war dagegen, wie sich nach dem Herauslösen des Teers ergab, nicht zerstört.

Die Leichtigkeit des Übergangs von benzollöslichem in unlösliches Harz legte die Annahme nahe, daß auch in den kohligen, von Anfang an unlöslichen Bestandteilen des Steinkohlenteers Teerharze enthalten seien. Diese Anteile werden in der Fachliteratur als „freier Kohlenstoff“ bezeichnet. Ihre Menge ist sehr schwankend und abhängig von der Art des Teeres. In Horizontalretorten gewonnene Teere enthalten 20—30%, Vertikalretortenteere dagegen meist unter 6%. Man nimmt an, daß die Hauptmenge der unlöslichen Bestandteile durch pyrogene Zersetzung der Teerdämpfe an den heißen Wandungen der Retorten gebildeter Kohlenstoff ist; ein geringerer Teil soll aus mechanisch mitgerissenen Kohlenstaub oder Koksstaub bestehen¹⁴⁾. In Horizontalretorten ist der Teer längere Zeit mit den heißen Metallwandungen in Berührung, als in Vertikalretorten, womit der höhere Gehalt des Horizontalretortenteers an „freiem Kohlenstoff“ erklärt wird.

Zwecks Feststellung etwaiger Gegenwart von Teerharzen in den kohligen Stoffen wurde zunächst die Einwirkung von Schwefelsäure erprobt. Bei längerem Erwärmen im Wasserbade sowie beim Erhitzen auf höhere Temperatur trat keinerlei Lösung ein. Ein positives Ergebnis wurde jedoch bei Anwendung rauchender Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) erhalten: 1 g der kohligen Stoffe wurde allmählich in 5 ccm Säure eingetragen. Dabei trat merkliche Selbst erwärzung ein, nach deren Beendigung noch einige Zeit unter allmählicher Steigerung der Temperatur im Wasserbade erhitzt wurde. Die erkaltete Reaktionsmasse wurde mit Wasser versetzt, der ausfallende Niederschlag abgesaugt, mineralsäurefrei gewaschen und, ohne vorheriges Trocknen (weil er sonst unlöslich wird), mit Aceton erwärmt. Ungelöst blieben 0,67 g von völlig rußartiger Beschaffenheit, die außerordentlich leicht durchs Filter hindurchgingen. Aus der Lösung wurden 0,49 g einer braunschwarzen Nitroverbindung gewonnen.

Dieser Befund bestätigt die Ansicht, daß die kohligen Stoffe des Peches in der Hauptsache aus elementarem Kohlenstoff bestehen. Für die weitere Annahme, daß neben Kohlenstoff Kohlenstaub zugegen ist, hat man eine Elementaranalyse von Behrens¹⁵⁾ angeführt, nach welcher die unlöslichen Pechstoffe 89,2% Kohlenstoff, 2,3% Wasserstoff, 0,7% Stickstoff, 7,13% Sauerstoff und 0,67% Asche aufwiesen, Zahlen, welche den für Anthrazitkohle von Südwales bekannten Werten nahekommen.

Gegen das Vorliegen von Kohlenstaub scheint zunächst das oben mitgeteilte Verhalten gegen rauchende Salpetersäure zu sprechen. Nach den bisher vorliegenden Literaturangaben wird Steinkohle (im Gegensatz zur Braunkohle) von konz. Salpetersäure selbst in Mischung mit Schwefelsäure bei Zimmerwärme nur zum geringen Teil in acetonlösliche Stoffe übergeführt¹⁶⁾.

Zur Klärung der Sachlage wurde ein Vergleichsversuch mit einer aschenarmen Steinkohle (Aschengehalt 5,5%, C = 80,8%, H = 4,9%, S = 1,5%, O = 4,9%, N = 1,3%) vorgenommen. 1 g der gepulverten und gebeulten Kohle wurde wie oben mit rauchender, annähernd 100%iger Salpetersäure (1,52) behandelt, wobei noch etwas stärkere Erwärmung als vorher auftrat.

Von dem (ungetrockneten) Reaktionsprodukt lösten sich 1,09 g unmittelbar in Aceton auf. Der Rückstand lieferte nach erneuter Salpetersäurebehandlung weitere 0,02 g, so daß also insgesamt 1,11 g in löslicher Form erhalten wurden. Ungelöst blieben 0,19 g. Diese waren jedoch nicht rußartig, matt, sondern stark glänzend wie die

¹⁴⁾ Lunge-Köhler, Die Industrie des Steinkohlenteers 1900, I, S. 233.

¹⁵⁾ Dingl. Journ. 208, 369.

¹⁶⁾ Hinrichsen-Taczak, Die Chemie der Kohle, 1916, S. 208.

ursprüngliche Steinkohle, sie zeigten auch keinerlei Bestreben, bei der Filtration wie Ruß durchs Filter zu gehen.

Das geschilderte Verhalten der Steinkohle gegenüber rauchender Salpetersäure beweist zunächst von neuem, daß in der Steinkohle freier Kohlenstoff nicht enthalten ist. Gegen diesen Schluß kann auch nicht angeführt werden, etwa vorhandener Kohlenstoff sei durch die Salpetersäure zerstört worden¹⁷⁾; denn bei dem unter gleichen Bedingungen vorgenommenen Versuch mit den unlöslichen Pechstoffen wurden große Mengen Kohlenstoff unverändert zurückgehalten. Auch die hohe Ausbeute an acetolöslichem Reaktionsprodukt (1,11 g aus 1 g) wirkt überzeugend.

Die aus Steinkohle einerseits, aus den unlöslichen Anteilen des Peches andererseits erhaltenen Nitrierungsprodukte erwiesen sich als Dinitroverbindungen mit 4,8% Stickstoff; sie zeigten dunkelbraune Farbe, waren unlöslich in Äther, Benzin, Benzol und Chloroform, wenig löslich in Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Aceton, Dichlorhydrin und Pyridin.

Konzentrierte Schwefelsäure löste beim Erwärmen mit großer Leichtigkeit, beim Eingießen der Lösung in Wasser schied sich eine schwarze, auch nach Entfernung überschüssiger Mineralsäure in Wasser völlig unlösliche Schwefelsäureverbindung ab.

Beim Übergießen der Nitroverbindungen mit $\frac{1}{2}$ -n. alkohol. Kalilauge trat Selbsterwärmung ein, ohne sichtbare weitere Veränderung. Nach Entfernen der alkoholischen Lauge löste sich aber der Rückstand beim Erwärmen mit Wasser unter tiefbrauner Färbung völlig auf. Die Lösung schäumte wie Seifenlösung, wenn auch wesentlich schwächer; sie war fällbar durch Silbernitrat, Chlormagnesium, Eisensulfat. Die Silbernitratfällung war in Ammoniak löslich. Mineralsäuren verursachten einen braunschwarzen Niederschlag, der sich leicht in Alkohol und Aceton löste, in Benzin, Benzol, Äther, Chloroform, Eisessig und Acetanhydrid jedoch unlöslich war.

Ähnlich wie alkoholische Kalilauge wirkt Pyridin auf die Nitroverbindungen ein. Die Pyridinlösung ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar, sie wird durch Mineralsalze und Säuren gefällt. Im Filtrat der Fällung findet sich durch Zersetzung von Isonitroverbindungen gebildetes Stickoxydul. Die Silbersalzfällung enthält 13—14% Silber.

Nach vorstehendem zeigen die beiden Nitrierungsprodukte weitgehende Übereinstimmung in den festgestellten Eigenschaften. Man wird daher schließen können, daß in den unlöslichen Anteilen des Peches neben freiem Kohlenstoff entweder Kohlenstaub zugegen ist, oder aber Harze vorliegen, welche in ihrem Verhalten der Kohle schon sehr nahe kommen.

Was die Beziehungen der löslichen Teerharze zur Steinkohle anlangt, so ist hier besonders das Verhalten gegen Schwefelsäure in Betracht zu ziehen. Die Teerharze sind, wie bereits angegeben, durch konz. Schwefelsäure leicht in wasserlösliche Sulfosäuren überführbar; Steinkohle bildet, wie jetzt festgestellt wurde, beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure im Dampfbade eine in Wasser unlösliche Schwefelsäureadditionsverbindung. (Schwefelgehalt 5,2% gegenüber 1,5% in der ursprünglichen Probe.) Der Steinkohle steht von den drei Harzen nach Farbe, Löslichkeit und Schmelzbarkeit das pyridolösliche Harz am nächsten, das chloroformlösliche nimmt eine Mittelstellung ein.

Tabelle 6.
Vergleichende Elementaranalysen von Steinkohle und Teerharzen.

Material	O %	H %	O %
Steinkohle (durchschnittlicher Zusammensetzung ¹⁸⁾	82,0	5	13,0
Benzollösliches Harz	92,5	5	2,5
Chloroformlösliches Harz	91,2	4,4	4,4
Pyridinlösliches Harz	89,9	4,3	5,8

Über die Konstitution der Teerharze läßt sich zurzeit folgendes aussagen: Die leichte Nitrierbarkeit, die Eigenschaften der Nitro-

¹⁷⁾ Durch längeres Kochen mit Salpeter-Schwefelsäure haben Donath und Margosch es sogar Ruß völlig zerstört. (Chem. Industr. 25, 226 [1902].)

¹⁸⁾ Hinrichsen-Taczak, Die Chemie der Steinkohle, 1916, S. 81.

verbindungen, welche in manchen Punkten den aus Mineralschmierölen und Asphaltene erhältlichen ähneln, endlich die Bildung unlöslicher Formolite bei Einwirkung von Formaldehyd und Schwefelsäure weisen auf cyclischen (polycyclischen) Charakter hin.

Der Sauerstoff kann, da die Harze unverseifbar sind, nicht in Form von Carboxyl oder Phenolhydroxyl vorliegen. Auch alkoholische Hydroxylgruppen sind ausgeschlossen, denn die Harze reagieren nicht mit Essigsäureanhydrid. Methoxyl- oder Äthoxylgruppen kommen nicht in Betracht, da das Ausgangsmaterial, die Steinkohle, nach Untersuchungen von Donath¹⁹⁾, im Gegensatz zur Braunkohle, keine derartigen Gruppen enthält, und Neubildung unter dem Einfluß der Hitze ausgeschlossen ist. Gegen Vorliegen von Aldehyd- und Ketogruppen spricht die Unfähigkeit der Harze, mit Phosphorpentachlorid zu reagieren.

Man wird daher folgern müssen, daß der Sauerstoff in Brückenbindung vorliegt. Hierauf weist unmittelbar die bereits erwähnte Bildung von Eisenchloriddoppelsalzen hin.

Sauerstoffverbindungen mit Brückenbindung vermögen Halogen unter Bildung von Oxoniumsalzen zu binden; aus der festgestellten niedrigen Jodzahl der Harze (26) kann man daher ebenso wenig wie bei Asphaltene²⁰⁾ auf das Vorliegen von aliphatischen oder alicyclischen Doppelbindungen schließen. Dagegen spricht auch der Umstand, daß die Jodzahl des chloroformlöslichen Harzes, obwohl es aus dem benzollöslichen durch Oxydation entsteht, nicht niedriger liegt als bei letzterem.

Andererseits weist die leichte Bildung von wasserlöslichen Sulfosäuren, die im Gegensatz zu dem Verhalten der (gesättigten) Asphaltene und der Steinkohle steht, auf Gegenwart von Benzoldoppelbindungen hin.

Die Fortsetzung der begonnenen Untersuchungen wird voraussichtlich auch weitere Anhaltspunkte für die Beurteilung der Konstitution der Steinkohle ergeben. Schon jetzt glaube ich, auf Grund des vorliegenden Materials schließen zu können, daß die Steinkohle neben Aschenbestandteilen, geringen Mengen von Stickstoffverbindungen, Alkoholen, Säuren und Kohlenwasserstoffen in der Hauptsache polycyclische, größtenteils gesättigte Sauerstoff- und Schwefelverbindungen enthält, deren Sauerstoff und Schwefel sich in Brückenbindung vorfindet.

Zusammenfassung.

1. Erdöldestillationsrückstände kommen von allen Ersatzstoffen des Naturasphalts diesem am nächsten, sowohl in der Verwendbarkeit wie in der Zusammensetzung. Sie enthalten Kohlenwasserstoffe, Schwefelverbindungen, Erdölharze, Asphaltene und Asphaltogen-säureanhydride, jedoch in anderem Mischungsverhältnis als Naturasphalte. Freie Asphaltogensäuren fehlen fast gänzlich.

Aus Säureharzen gewonnene Erdölasphalte weisen als charakteristischen Bestandteil durch Salzsäure spaltbare Schwefelsäureverbindungen auf.

2. Braunkohlenteerpeche enthalten im Gegensatz zu Natur- und Erdölasphalten Phenole. Säureharzpeche lassen sich von Ölrückstandsprodukten durch Gegenwart von Schwefelsäureverbindungen, also in gleicher Weise wie die entsprechenden Produkte der Erdölverarbeitung, unterscheiden.

3. Fettdestillationsrückstände sind durch ihren ständigen Gehalt an Fettresten charakterisiert. Einzelbestandteile sind freie Fettsäuren, Oxyfettsäuren, Lactone und sonstige Anhydride, Kohlenwasserstoffverbindungen, Asphaltstoffe, Ketone, geringe Mengen von Neutralfett, Schwefelverbindungen und Kupferseifen. Diese Bestandteile sind, je nach Gewinnungsart der Rückstände, in stark wechselnden Verhältnissen gemischt.

4. Steinkohlenteer und -pech bestehen aus unlöslichen kohligen Stoffen einerseits, aus löslichem Teerbitumen andererseits. Die kohligen Stoffe sind ein Gemisch von elementarem Kohlenstoff mit Kohlenstaub, oder der Kohle ähnlichen Harzen. Im Teerbitumen sind neben Phenolen, Basen und Kohlenwasserstoffen drei verschiedene Teerharze enthalten, benzollösliches, chloroformlösliches und pyridinlösliches. Diese Harze sind als hochmolekulare aromatische Verbindungen gekennzeichnet, welche neben Kohlenstoff und Wasserstoff Sauerstoff in Brückenbindung enthalten. Das benzollösliche Harz geht unter Sauerstoffaufnahme aus der Luft in die beiden anderen Harze über. Auf diesem Verhalten beruht zum erheblichen Teil das Eintrocknungsvermögen und die Verharzungsfähigkeit des Steinkohlenteers.

[A. 45.]

¹⁹⁾ Ebendaselbst S. 46.

²⁰⁾ Angew. Chem. 29, I, 348 [1916].

Zur Enthärtung des Wassers.

Von Dr. F. HUNDESHAGEN, Stuttgart.

(Eingeg. 17.4. 1918.)

Zu der Veröffentlichung von Prof. Dr. H. Noll: „Die Enthärtung des Wassers nach dem Kalk-Soda- und nach dem Kalk-Natriumhydroxydverfahren“ (Angew. Chem. 31, I, 5—6, 9—11 [1918]), hat V. i. k. t. o. R. o. d. kürzlich (Angew. Chem. 31 I, 67 [1918]) in einigen Punkten Stellung genommen, zu denen ich mir folgende Bemerkungen gestatten möchte:

1. Bei der rechnerischen Bestimmung der Zusätze auf Grund der Wasseranalyse halte auch ich die Berücksichtigung der freien Kohlensäure für eine wichtige Forderung, der ich von jeher Rechnung getragen habe und in meiner (auch von Prof. Dr. Noll in seinem Nachtrag angeführten) Abhandlung: „Vorschläge... und rationelle Formeln...“ (Z. f. öff. Chem. 14, 457—481 [1907]; Sonderabdruck im Verl. Gust. Fock G. m. b. H. Leipzig) gebührenden Ausdruck gegeben haben. Während im allgemeinen die Lehrbücher und auch frühere Autoren, wie W. Kalmann, J. Pfeifer, Nösselt, in ihren Berechnungsformeln das Moment der freien Kohlensäure vernachlässigen, haben nach mir auch Herrn Thiele und R. d. Flade in ihrem „Beitrag zur Ausreinigung von Nutzwässern“ (Angew. Chem. 20, II, 1722 [1907]) in der von ihnen gegebenen Berechnungsanleitung die Lücke ausgefüllt. Diese Arbeiten scheinen Herrn R. o. d. unbekannt geblieben zu sein; sonst würde er vielleicht darauf Bezug genommen haben.

2. Auch der Auffassung R. o. d. s., daß die Menge der freien Kohlensäure mit höherem Gehalt des Wassers an Bicarbonat in gesetzmäßigem Verhältnis steigt, kann ich im allgemeinen beipflichten; namentlich scheint mir häufig ein höherer Betrag von freier Kohlensäure mit einem höheren Gehalt an Magnesiumhydrocarbonat oder überhaupt Mg-Ionen Hand in Hand zu gehen. Mangel an freier Kohlensäure bei carbonatreichen Wässern oder gar Vorhandensein einer kleinen Phenolphthaleinalkalität dürfte nach meinen Erfahrungen nur bei Proben vorkommen, die nicht frisch entnommen, sondern mehr oder weniger abgestanden sind oder durch Reibung in der Leitung, durch Schütteln usw. ihre Kohlensäure eingebüßt haben.

3. Mein schon über 20 Jahre bewährtes, von mir auch mehrmals empfohlenes, zuletzt in dieser Zeitschrift (Ang. Chem. 23, 2308 ff. [1910]) in der Abhandlung: „Die Zusätze für die Wasserreinigung. III.“ im Absatz III: „Bestimmung von c und C“ skizziertes Verfahren der Bestimmung der freien Kohlensäure und der gebundenen Kohlensäure in Wässern ist Herrn R. o. d. offenbar leider ebenfalls entgangen. Ich habe darin, auf Grund sorgfältiger Durchprüfung, von vornherein die Fehlerquellen vermieden, welche später von Strohecker, Noll, von Tillmans und Heublein an den von ihnen kritisch behandelten Ausführungen der Kohlensäurebestimmung aufgedeckt wurden, und die Klippen dadurch umschifft, daß ich einerseits nicht mit einer hydratischen Alkalilösung als Maßflüssigkeit arbeite, sondern mit einer Lösung von Natriumcarbonat (eine solche hat ja dann auch L. Winkel in seinem Kohlensäurebestimmungsverfahren angewandt), und daß ich andererseits den Zusatz des Phenolphthaleins so bemessen habe, daß die Farbwirkung des Indicators die kritischen Reaktionen richtig anzeigt. Indem ich jeweils 280 ccm Wasser abmesse und erst mit $\frac{1}{10}$ -n.-Natriumcarbonatlösung mit Phenolphthalein, dann mit $\frac{1}{10}$ -n.-Salzsäure mit Methylorange als Indicator titriere, ergibt die Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter den Betrag an freier und an gebundener Kohlensäure je unmittelbar in Gleichwerten Deutscher Härtegrade. In ähnlicher Weise hatte ich mein, zuerst 1893 geübtes, bald darauf in einem Aufsatz: „Neue Anwendungen der Alkali- und Acidimetrie“ (Chem.-Ztg. 18, 505 [1894]) veröffentlichtes Verfahren zur Ermittlung der gebundenen Kohlensäure in Wässern auf die unmittelbare Ablesung der Härtetgleichwerte so eingerichtet, daß 200 ccm Wasser mit $\frac{1}{14}$ -n.-Säure (unter Verwendung von Cochenille [Carmin¹] als Indicator) titriert wurden. Beide Bestimmungen, die der freien und die der gebundenen Kohlensäure, können — nötigenfalls — nacheinander an der gleichen Teilprobe ausgeführt werden und gehören in der ihnen von mir gegebenen Form zu den einfachsten und sichersten nicht nur der technischen, sondern auch der wissenschaftlichen

¹⁾ Von den zur Ermittlung der Carbonat- und Hydrocarbonat-Ionen etwa gleich brauchbaren Indicatoren Carmin, Alizarin (dieses von Wartha bevorzugt) und Methylorange habe ich mich schließlich am meisten mit letzteren befriedet.