

verbindungen, welche in manchen Punkten den aus Mineralschmierölen und Asphaltenen 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 Asphaltenen²⁰⁾ 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) Asphaltenen 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, Asphaltenen und Asphaltogensäureanhydride, jedoch in anderem Mischungsverhältnis als Naturasphalte. Freie Asphaltogensäuren fehlen fast gänzlich.

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

2. Braunkohlenteerpeche enthalten im Gegensatz zu Natur- und Erdölaspalten Phenole. Säureharzpeche lassen sich von Ölrückständen 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 Viktor Rodt 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. Kalman, J. Pfeifer, Nösselt, in ihren Berechnungsformeln das Moment der freien Kohlensäure vernachlässigen, haben nach mir auch Herm. Thiele und Rud. 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 Rodt unbekannt geblieben zu sein; sonst würde er vielleicht darauf Bezug genommen haben.

2. Auch der Auffassung Rodts, 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 Rodt 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 umschiffte, daß ich einerseits nicht mit einer hydratischen Alkalilösung als Maßflüssigkeit arbeitete, sondern mit einer Lösung von Natriumcarbonat (eine solche hat ja dann auch L. Winkler 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 abmessen 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 Härtegleichwerte so eingerichtet, daß 200 ccm Wasser mit $\frac{1}{14}$ -n.-Säure (unter Verwendung von Cochenille [Carmin] 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 Hydrocarbonationen etwa gleich brauchbaren Indicatoren Carmin, Alizarin (dieses von Wartha bevorzugt) und Methylorange habe ich mich schließlich am meisten mit letzteren befreundet.

Wasseranalyse. In der zuletzt angeführten Abhandlung — vor 25 Jahren — habe ich selbst den alkalimetrisch ermittelten Härtegleichwert noch unzutreffend als „temporäre“ (vorübergehende) Härte, den übrigen Teil der Härte als „bleibende“ Härte bezeichnet, bald darauf aber bin ich zu der für Berechnungszwecke einzig maßgebenden Unterscheidung und unzweideutigen Benennung als „Carbonat“-Härte und „Nichtcarbonat“-Härte übergegangen, welche erfreulicherweise von den Fachgenossen mehr und mehr als zweckmäßig anerkannt und auch gebraucht werden.

4. Was das empirische Verfahren der Ermittlung der zur Enthärtung erforderlichen Zusätze betrifft, so habe ich, so bedeutungsvoll mir auch die Feststellungen von Tillmans und Heublein erscheinen, bei meinen zahlreichen Enthärtungsversuchen doch einen irgend erheblichen Rückhalt von Ätzkalk in den Niederschlägen, wodurch ein störender Fehler verursacht werden könnte, nicht beobachtet. Zur Vermeidung von Fehlern bei der Anwendung der zuerst wohl von E. von Cochenhausen und von O. Binder in ähnlichen Ausführungen beschriebenen abgekürzten und direkten Bestimmungsverfahren habe ich, veranlaßt durch Versuche von P. Bilger und im Anschluß an die Veröffentlichung der besonderen Ausführungsweise von P. Drave, mich wiederholt kritisch geäußert (Chem.-Ztg. 33, 102, 901 [1909] und Angew. Chem. 23, 878, 1262, 2308ff. [1910]) und zuletzt Gelegenheit gehabt, Vorschläge zu einer zuverlässigeren und zweckmäßigeren Ausgestaltung der Draveschen Arbeitsweise zu machen, deren verwickelter Teilungsmodus eine nicht zu unterschätzende Fehlerquelle in sich schließt und deren Formulierung auf alkalische Wässer nicht zutrifft.

[Zu A. 137.]

Colorimetrische Bestimmungen des Brucins im Gemenge mit Strychnin.

Von Dr. A. WÖBER¹⁾.

(Eingeg. 19./4. 1918.)

Die meisten der bekannten Brucinfarbenreaktionen eignen sich bei Gegenwart von Strychnin nicht zur quantitativen Bestimmung des Brucins auf colorimetrischem Wege; entweder liefern sie keine vergleichbaren Färbungsintensitäten, oder das Reagens ist nicht indifferent gegenüber Strychnin, indem letzteres auch Färbungen gibt.

Die Salpetersäurereaktion hat Dowzard²⁾ zur colorimetrischen Bestimmung des Brucins vorgeschlagen. Er läßt auf das in 2%iger Schwefelsäure gelöste Alkaloidgemisch ein abgemessenes Volumen konz. Salpetersäure (spez. Gewicht 1,4) einwirken.

Diese Reaktion hat den Nachteil, daß die ursprüngliche rotgelbe Färbung je nach der Konzentration der Alkaloidlösung mit verschiedener Geschwindigkeit an Intensität abnimmt, außerdem daß die konz. Salpetersäure schon nach einigen Minuten auf Strychnin unter Gelbfärbung einwirkt. Bei Verwendung von verdünnter wässriger Salpetersäure verliert die Reaktion an Empfindlichkeit und gibt keine gut vergleichbaren Färbungen.

Mit einigen Abänderungen liefert jedoch die Salpetersäurereaktion recht brauchbare Resultate. Man verwendet als Reagens ein Salpeter-Schwefelsäuregemisch von gleichen Volumina konz. Salpetersäure (spez. Gewicht 1,4) und 20%iger Schwefelsäure und fügt nach Ausführung dieser Reaktion noch eine geringe Menge konz. Kaliumchloratlösung hinzu. Die dabei auftretende rotgelbe Färbung nimmt in gleichartigen Lösungen beim Stehen in vollkommenem Parallelis-

mus an absoluter Intensität zu und eignet sich bei Einhaltung der gegebenen Vorschrift recht gut zum Farbenvergleich.

Zur Untersuchung benötigt man:

1. eine Normalbrucinlösung, enthaltend 0,1 g wasserfreies Brucin in 100 ccm 1%iger chemisch reiner Schwefelsäure;
2. eine Strychninlösung, enthaltend 0,5 g Strychnin in 100 ccm 1%iger Schwefelsäure;
3. das Salpetersäurereagens: 1 Vol. Salpetersäure (spez. Gewicht 1,4) + 1 Vol. Schwefelsäure von 20 Gewichts-%;
4. eine gesättigte wässrige Kaliumchloratlösung.

Zur Analyse löst man einerseits 0,1 g des zu untersuchenden reinen Alkaloidgemisches in 20 ccm 1%iger Schwefelsäure durch Erwärmen, spült die Lösung mit 1%iger Schwefelsäure in einen Meßzylinder und füllt mit Schwefelsäure von gleichem Gehalte auf 30 ccm auf. Andererseits mißt man in einen zweiten Zylinder 20 ccm der Strychninlösung [2] (= 0,1 g Strychnin), läßt ein genau abgemessenes Volumen der Normalbrucinlösung [1] hinzufießen (die zum Vergleich nötige Menge wird am besten durch eine Vorprobe beiläufig bestimmt) und füllt mit 1%iger Schwefelsäure auf 30 ccm auf.

In jede der beiden kalten Lösungen läßt man gleichzeitig 10 ccm des Salpetersäurereagens [3] (in 2 Epruvetten abgemessen) einfließen, verrührt, läßt 1 Min. stehen und fügt hernach gleichzeitig in jede der Mischung 2 ccm der Kaliumchloratlösung [4] (in 2 Epruvetten abgemessen) hinzu, rührt gut durch und füllt je nach der Farbenintensität auf 50 oder 100 ccm mit Wasser auf.

Nach dem Verrühren bis zur homogenen Farbenverteilung führt man die Lösungen sogleich in die Röhren eines Colorimeters über, oder in Ermangelung dessen in die Vergleichszylinder aus weißem Glas und macht sofort durch Abfließenlassen oder Abgießen eines Teiles der Flüssigkeit aus dem einen oder anderen Zylinder den Farbenton der beiden Lösungen völlig gleich. Bei Verwendung von gewöhnlichen Zylindern ist es vorteilhaft, Seiten- und Grundfläche derselben zur Ablendung des Lichtes mit schwarzem Papier zu umhüllen und durch einen an der Grundfläche des Papiers angebrachten runden Ausschnitt die Färbung der Lösungen gegen eine weiße Fläche zu betrachten. In bekannter Weise schließt man aus dem Brucingehalt der verwendeten Normallösung auf den der zu untersuchenden Lösung.

Diese Reaktion mit Salpetersäure und Kaliumchlorat ist etwas empfindlicher als die nach Dowzard; es lassen sich noch 0,1 mg Brucin in 50 ccm Lösung erkennen. In der Vergleichslösung muß wie angegeben Strychnin zugegen sein, da dieses ziemlich unabhängig von der Konzentration die Reaktion beeinflusst. Die Reagenzien zeigen in der Kälte erst nach längerem Stehen eine Einwirkung auf Strychnin, und man bekommt nach der Methode, wenn die Vergleichung sofort vorgenommen wird, recht gute Resultate.

Falls Salze des Strychnins und Brucins zur Untersuchung vorliegen, so werden die Basen durch Alkalisieren der Lösung und Ausschütteln mit Chloroform gewonnen. Mit 0,1 g des Abdampfrückstandes der Chloroformlösung nimmt man die Untersuchung vor.

Analysenresultate:

Verwendete Menge	Theoretischer Brucingehalt	Gefunden
0,1 g Strychnin-Brucingemenge .	0,0002 g	0,0003 g
0,1 g „ „ .	0,0005 „	0,00041 „
0,1 g „ „ .	0,002 „	0,00185 „
0,1 g „ „ .	0,005 „	0,00509 „
0,1 g „ „ .	0,01 „	0,009804 „
0,1 g „ „ .	0,02 „	0,01976 „
0,1 g „ „ .	0,05 „	0,04973 „

[A. 47.]

¹⁾ Mitteilung aus der K. K. Pflanzenschutzstation in Wien.

²⁾ Proceed. Chem. Soc. 18, 220 [1902].