

wässerung, namentlich der unterirdischen durch sog. Dränung, der Bodenbearbeitung besonders bei Neukulturen im Großbetrieb durch Anwendung sehr vervollkommneter Kraftgeräte, wie z. B. des Landbaumotors, der Anwendung natürlicher und künstlicher Düngemittel, sind in der Hauptsache theoretisch wie praktisch befriedigend beantwortet, wenn damit auch nicht gesagt sein soll, daß nicht täglich neue Aufgaben in dieser Richtung an uns herantreten. Als besonderer Fortschritt der letzten anderthalb Jahrzehnte ist zu verzeichnen, daß es gelungen ist, selbst auf den ärmsten und am geringsten geachteten Moorbodenformen in verhältnismäßig kurzer Frist und mit unter normalen Zeitläufen wirtschaftlichen Aufwendungen Futterflächen, insbesondere Weiden, zu schaffen, die in ihren Leistungen für Jungvieh wie Milchvieh, ja selbst in der Erzeugung hochwertigen Fettviehs, nach streng vergleichenden Versuchen der Moor-Versuchs-Station nicht hinter den besten Weideböden, z. B. den weitberühmten nordwestdeutschen Marschen zurückstehen. Besonders auffallend ist die Leistung der Moorweiden bei Jungvieh, für die wir eine Erklärung in dem Umstand gefunden zu haben glauben, daß das auf ihnen erzeugte Futter an bestimmten organischen Phosphorverbindungen, Lecithinen, im Vergleich zu anderen Böden sehr reich ist, Stoffe, denen die Physiologen einen besonderen Wert für die Entwicklung der Knochen, Muskeln und Nerven beimesse. Die verhältnismäßig größere Beweglichkeit der Phosphorsäure im Moorboden im Vergleich zu anderen Böden hängt vielleicht ursächlich mit dieser Erscheinung zusammen. Auf der Grundlage des sicheren und leistungsfähigen Futterbaues gestaltet sich die wirtschaftliche Nutzung und insbesondere deren vornehmstes Ziel, die Besiedlung der Moorölandflächen, außerordentlich sicher. Bis vor kurzem handelte es sich bei der Moorbesiedlung fast ausschließlich um die Begründung kleinbäuerlicher Nahrungen, auf der neu gewonnenen Grundlage ist auch die Schaffung mittel- und großbäuerlicher Betriebe mit Erfolg möglich gewesen und damit die Gründung von Moorsiedlungen mit gemischtem Besitzstand, ein nach jeder Richtung auch heute noch erstrebenswertes Ziel. Die vorteilhafteste wirtschaftliche Gestaltung in allen diesen landwirtschaftlichen Betrieben verschiedener Größe erblicken wir darin, daß der größere Teil, etwa zwei Drittel der Fläche, dauernd dem Futterbau, ein Drittel dem Ackerbau dient und daß die Futterflächen unter Anwendung künstlicher Düngemittel die Ernährung eines so großen Viehstandes ermöglichen, daß der erzeugte natürliche Dünger im wesentlichen für die Versorgung des Ackerlandes ausreicht.

Landwirtschaftlich-technisch sind wir also für die Aufgabe, die vaterländischen Moorölandflächen in blühende und ertragreiche Gefilde umzuwandeln, wohl gerüstet, und die sich einer freudigen Entwicklung erfreuenden neuen Moorsiedlungen der letzten Jahrzehnte liefern dafür den lebenden Beweis. Unsere Sorgen für die nächste Zukunft liegen auf einem ganz anderen Gebiete. In einer Zeit, in der der Staat stark und reich war und spielend die Mittel für eine umfassende, großzügige Besiedlung aufzubringen imstande war, ist es leider aus falsch verstandenen finanziellen Rücksichten nicht möglich gewesen, ihr die Ausdehnung zu geben, die sie mit Rücksicht auf ihre große nationale und wirtschaftliche Bedeutung mit Recht hätte erreichen müssen. Heute nach dem Niederbruch unseres Vaterlandes, bei der ungeheueren wirtschaftlichen Notlage und der ungeheueren Steigerung der Kosten für alle Aufwendungen, für Meliorationen und Bauten, die vielfach das Zehnfache des Normalen und mehr erreichen, ist Kultivieren und Kolonisieren nachgerade fast zu einer Unmöglichkeit geworden, und es ist geradezu eine Gewissenlosigkeit, in der Richtung übertriebene Hoffnungen zu erwecken. Erst wenn der Wahn, der breite Schichten unseres Volkes befallen hat, geheilt, erst, wenn die Anschauung, daß nicht in der Steigerung des Einkommens und der Löhne, sondern in der Leistungsfähigkeit und Arbeitsfreudigkeit unser Heil liegt, erst, wenn wir uns alle wieder des alten Lutherwortes erinnern: „Tantum sumus et habemus, quantum credimus“, das werden wir sein und haben, was wir im festen Glauben an uns selbst sein und haben wollen, dann erst wird die Zeit kommen, wo wir uns dieser gewaltigen und wichtigen Aufgabe wieder mit Erfolg widmen können. Möge sie nicht zu fern sein!

Gestatten Sie mir zum Schluß noch ein kurzes Wort über das Verhältnis der landwirtschaftlichen zur technischen Nutzung des Moores, zwischen denen oft ein nicht begründeter Gegensatz aufgestellt worden ist. Es ist nicht vorhanden, wenn die technische Ausbeutung der Moore sich stets dessen bewußt ist, daß selbst die allergewinnbringendste technische Verwertung, allgemein wirtschaftlich betrachtet, nicht in der Lage ist, entfernt den Verlust zu decken, der durch die Verwüstung von Moorflächen, ihre Untauglichmachung für landwirtschaftliche Zwecke verursacht wird, heute noch weniger wie früher, nachdem wir große landwirtschaftlich hochwichtige Gebiete vaterländischen Bodens, wenn auch hoffentlich nicht für immer, verloren haben. Der herrschenden Brennstoffnot kann durch Ausbeutung der Torfmoore in den meisten Fällen Rechnung getragen werden, ohne daß dadurch wertlose Wassertümpel entstehen, und wo in der Not der Zeit wirklich Moorflächen diesem Zweck geopfert werden müssen, kann in den meisten Fällen durch richtiges Vorgehen

der Schaden auf ein geringstes Maß eingeschränkt werden. Es ist zu wünschen und Aussicht vorhanden, daß das in der vorliegenden Form völlig unzureichende, auch nicht allgemein geltende Moorschutzgesetz bis zur nächsten Torfbetriebszeit entsprechend verbessert und wenn möglich Reichsgesetz wird, um eine übergroße Verwüstung wertvollen, vaterländischen Bodens sicher zu verhüten. Dann werden landwirtschaftliche und technische Moornutzung einander nicht hemmen und feindlich gegenüberstehen, sondern sich gegenseitig fördern in der Erschließung und Umwandlung der deutschen Moorölandflächen in blühendes Kulturland, auf denen ein starkes und gesundes Bauerngeschlecht ein zwar arbeitschweres, aber sichercs Dasein findet.

[A. 209.]

## Bemerkungen zur Analyse von Braunkohlen-teeölen.

Von AD. GRÜN und E. ULBRICH.

(Mitteilung aus dem chemischen Laboratorium der Firma Georg Schicht A.-G. in Aussig a. E.)

(Eingeg. am 22./10. 1920.)

Heft 80 dieser Zeitschrift enthält eine belangreiche Mitteilung über die Jodzahl der Braunkohlengeneratoröle von W. R. Röderer<sup>1</sup>), derzu folge sich diese Teere oder in denselben enthaltene Kohlenwasserstoffe gegen Halogenlösungen ähnlich verhalten, wie nach den Feststellungen des einen von uns mit Jank o das Kolinphonium oder die Abietinsäuren<sup>2</sup>) und nach den Beobachtungen von Margosches das Wollwachs<sup>3</sup>): Man erhält je nach den Mengenverhältnissen und den Einwirkungszeiten ganz verschiedene Zahlen, nur bei Anwendung bestimmter, großer Halogenüberschüsse und langer Einwirkungsdauer annähernd brauchbare Maximalwerte. Was die Ursache dieser Erscheinung anbelangt, so schließt Röderer auf Grund von Vergleichsversuchen, nach welchen weder olefinische, noch aromatische oder ungesättigte hydroaromatische Kohlenwasserstoffe solches Verhalten zeigen, daß vielleicht neben anderen Kohlenwasserstoffen auch Diolefine mit konjugierten Doppelbindungen vorliegen.

Wir haben bei der Untersuchung von Braunkohlenteerölen auf ihre Eignung für gewisse Zwecke, sogenannte Veredelungsprozesse, gelegentlich einige Beobachtungen gemacht, durch welche die Angaben von Röderer ergänzt werden.

Bei der Analyse einiger Teeröle und ihrer Kohlenwasserstoffanteile fanden wir nämlich, auch schon nach einstündiger Einwirkung des üblichen Überschusses an Wijsscher Jodlösung, beträchtliche Jodzahlen, die mit den bei der präparativen Aufarbeitung erhaltenen kleinen Ausbeuten an Reaktionsprodukten der Olefine nicht im Einklang standen. Ein mehr oder weniger großer Teil des Halogens mußte also zur Sättigung cyclischer Verbindungen oder für Substitutionsreaktionen verbraucht werden. Zur Entscheidung dienten folgende Versuche mit dem Öl aus dem Braunkohlenteer eines Mondgaserzeugers.

Das rohe Öl wurde zunächst mit überhitztem Wasserdampf destilliert, wobei ungefähr 90% zwischen 180 und 260° übergingen. Zur Entfernung der Phenole verrührten wir das Destillat viermal mit Natronlauge von 15° Bé eine Stunde bei 60–70°; das verbleibende Öl wurde zur Entfernung der Amine fünfmal mit 25%iger Schwefelsäure behandelt, neutral gewaschen und wieder mit überhitztem Dampf destilliert, wobei die Gesamtmenge — 36% vom ersten Destillat — zwischen 240 und 260° überging. Die Analyse ergab:

spez. Gew. bei 17,8° = 0,9400  
Jodzahl = 54,84.

Da aus der Jodzahl, wegen der Möglichkeit einer Substituierung von Wasserstoff durch Halogen, nicht mit Sicherheit auf die Gegenwart von Olefinen oder auf deren Menge geschlossen werden kann, bestimmten wir auch die Bromzahl nach dem Verfahren von Mc Ilhenny, bei dem sowohl die addierte als auch die substituierende Brommenge ermittelt wird. Würde bei der Bestimmung der Jodzahl und der Bromzahl Halogen bloß angelagert, so hätte sich — der Jodzahl von 54,84 entsprechend — eine Bromzahl (% addiertes Brom) von 34,53 ergeben müssen. Es wurde jedoch gefunden:

addiertes Brom = 11,06%  
substituierendes Brom = 48,78%<sup>4</sup>).

<sup>1</sup>) Die Jodzahl von Mineralölprodukten von Dr. W. R. Röderer, Angew. Chem. 33, I, 235 [1920].

<sup>2</sup>) Chem. Umschau 26, 20, 35 [1919].

<sup>3</sup>) Öl- und Fettindustrie 1, 470 [1919].

<sup>4</sup>) Die Analyse der zweiten Fraktion, der über 260° siedenden Anteile des Teeröls, ergab nach Entfernung der Phenole und Amine in guter Übereinstimmung:

Jodzahl = 40,97%  
addiertes Brom = 3,34%  
substituierendes Brom 42,23%.

(aus der Jodzahl würden sich 25,79% berechnen).

Die 11% addiertes Brom entsprechen einer Jodzahl von rund 18, während bei der direkten Jodzahlbestimmung ein dreimal höherer Wert gefunden wurde. Somit waren bei dieser Analyse zwei Drittel des Halogens entweder für eine direkte Substitution verbraucht worden, oder es war der — bei der Ausarbeitung der Methode nicht vorhergesehene, erst bei den Harzsäuren von Grün und Janko (a. a. O.) beobachtete — Fall eingetreten, daß addiertes Brom mit dem Wasserstoff benachbarter Methylen- oder Methingruppen unter Rückbildung von Doppelbindungen austrat, also eine sekundäre Reaktion erfolgte, die man als indirekte Substitution bezeichnen könnte. Zur weiteren Aufklärung prüften wir, ob auch die gesättigten Kohlenwasserstoffe des Teeröls substituiert werden. Zu diesem Zwecke wurde ein Teil desselben mit Schwefelsäure und mit schwachem Oleum behandelt, wodurch die Olefine und ein Teil der Naphthalene entfernt werden, mit einem anderen Teile führten wir die Formolitreaktion aus und trennten so die Naphthalene und Olefine ab.

500 g Teeröl wurden auf 100° erhitzt und mit der nach der Jodzahl berechneten Menge von 120 g konzentrierter Schwefelsäure unter heftigem Rühren mit Luft allmählich vermischt, eine Viertelstunde weiter gerührt, hierauf der Teer absitzen gelassen und das Öl erst mit verdünnter Lauge, dann mit Wasser gewaschen. Das in einer Ausbeute von 278 g erhaltene Produkt zeigte noch die Jodzahl = 27,90, die Bestimmung der Bromzahl ergab aber:

$$\begin{aligned} \text{addiertes Brom} &= 0,0\% \\ \text{substituierendes Brom} &= 35,62\% \end{aligned}$$

Der Jodzahl würden 17,57% addiertes Brom entsprechen, sie ist also ganz unzuverlässig. — Zur Kontrolle wurde die Abtrennung der Olefine auch weniger brutal, in der Kälte, dafür aber mit konzentrierterer Säure versucht. Wir vermischten 50 ccm Teeröl mit 150 ccm einer Mischung von Oleum und Schwefelsäure mit 82% Gesamt-SO<sub>3</sub>-Gehalt bei 0°, schüttelten 10 Minuten lang, ließen 24 Stunden lang stehen, nahmen die Masse in Benzin auf, füllten die Säure durch tropfenweisen Zusatz von Wasser und verjagten das Benzin aus der neutral gewaschenen und getrockneten Lösung. Der Rückstand, 16 g Öl, ergab bei der Analyse:

$$\begin{aligned} \text{addiertes Brom} &= 0,0\% \\ \text{substituierendes Brom} &= 36,82\% \end{aligned}$$

Die Bromwerte der nach beiden Verfahren erhaltenen oleinfreien Kohlenwasserstoffe stimmen also innerhalb der Fehlergrenzen überein.

Bei der Ausführung der Formolitreaktion gaben 27,0 g Öl 62,2% Formolit und 52,9% (= 14,3 g) Öl; dieses enthielt noch ein wenig ungesättigte Kohlenwasserstoffe:

$$\begin{aligned} \text{addiertes Brom} &= 2,48\% \\ \text{substituierendes Brom} &= 30,22\% \end{aligned}$$

Mit dem restlichen Öl wurde deshalb die Formolitreaktion wiederholt, wobei 13,7 g Öl noch 12,26% Formolit und 94,9% (= 13,0 g) Öl gaben. Analyse:

$$\begin{aligned} \text{Jodzahl} &= 22,94, \\ \text{addiertes Brom} &= 0,0\%, \\ \text{substituierendes Brom} &= 29,07\%. \end{aligned}$$

Schließlich kombinierten wir auch noch die eine und die andere Trennungsmethode, indem wir das bereits mit Schwefelsäure bei 100° vorbehandelte Teeröl der Formolitreaktion unterwarfen. Dabei gaben 27,0 g Öl 42,63% Formolit und 67,40% (= 18,2 g) naphthalenfreies Öl; dieses zeigte:

$$\begin{aligned} \text{Jodzahl} &= 19,49, \\ \text{addiertes Brom} &= 0,0\%, \\ \text{substituierendes Brom} &= 29,15\%. \end{aligned}$$

Die Analysenwerte stimmen vorzüglich überein. Sie zeigen, daß das Teeröl gesättigte Kohlenwasserstoffe enthält, die mit Halogenlösungen unter Substitution reagieren und bei der Jodzahlbestimmung einen höheren Gehalt an Olefinen vortäuschen. Vergleicht man jedoch die Bromsubstitutionszahl der gesättigten Kohlenwasserstoffe (= 29%) mit jener der Gesamtkohlenwasserstoffe (= rund 49%), so ergibt sich, daß in diesem Kohlenwasserstoffgemisch nicht nur gesättigte Verbindungen durch Halogen substituiert werden. Von den Kohlenwasserstoffen dieses Gemisches ist nämlich höchstens die Hälfte, vielleicht noch weniger, gesättigt, es sollte deshalb nicht mehr als höchstens 14—15% Brom zur Substitution verbrauchen. Tatsächlich verbraucht es aber fast 49% Brom, folglich mehr als zwei Drittel dieser Menge für die Substitution ungesättigter Kohlenwasserstoffe. Diese ungesättigten Kohlenwasserstoffe sind aller Wahrscheinlichkeit nach nicht die Olefine, sondern die cyclischen Verbindungen, die Naphthalene. Das untersuchte Teeröl enthält ja auch nur wenig Olefine, dagegen beträchtliche Mengen Naphthalene.

(Läßt man auch die Formolitzahl der Gesamtkohlenwasserstoffe — fast 70 — wegen des Oleingehaltes der Mischung außer Betracht, so ist doch die Formolitzahl der oleinfreien Anteile — 42,6% — immer noch hoch genug.) Übrigens zeigt auch schon der Vergleich der Bromsubstitutionszahlen der oleinfreien, aber noch naphthalenhaltigen Kohlenwasserstoffe (35,6 und 36,8) mit den Zahlen der sowohl von Olefinen als auch vollständig von Naphthalenen befreiten Anteile (29,07 und 29,15), daß auch die Naphthalene substituiert werden. Zur weiteren Aufklärung müßte auch das Verhalten der aromatischen Kohlenwasserstoffe gegen die Halogenlösungen unter den üblichen Reaktionsbedingungen geprüft werden. Ob die Substitution direkt erfolgt oder wie bei den Harzsäuren indirekt, d. h. durch Abspaltung primär an Doppelbindungen angelagerten Bromatome mit Kernwasserstoffen (vgl. oben), läßt sich freilich nicht sagen. Die Anlagerung von Brom an die Naphthalene (wenigstens an die im untersuchten Teeröl enthaltenen Naphthalene) verläuft jedenfalls nur sehr langsam; im Verhältnis zu dem aus der Formolitzahl geschätzten Naphthalengehalt der Teerkohlenwasserstoffe ist nicht nur die Menge des addierten Broms viel zu gering, sondern auch der Gesamtbromverbrauch — wenn man nämlich annimmt, daß alles Brom zunächst angelagert und dann erst durch eine sekundäre Reaktion als Bromwasserstoff abgespalten, die Additionsreaktion also verdeckt wird. Dasselbe gilt für die Jodzahl. Diese Schlußfolgerung steht mit den Beobachtungen von Röderer im besten Einklang. Es erscheint danach begreiflich, daß die Teeröle erst nach vielstündiger Einwirkung großer Überschüsse an Halogenlösungen einigermaßen konstante Maximalwerte zeigen. Selbstverständlich darf aber aus den maximalen Jodzahlen nicht auf den Gehalt der Teeröle an ungesättigten Kohlenwasserstoffen geschlossen werden, weil schon bei kürzerer Einwirkung geringerer Halogenmengen in erheblichem Maße Substitution eintritt. — Es bedarf kaum einer Erwähnung, daß nicht alle Braunkohlenteeröle das gleiche Verhalten zeigen, d. h. daß wenigstens in quantitativer Beziehung sehr große Unterschiede gefunden werden. Während z. B. unser Mondgas-Teeröl wenig oder gar keine Olefine enthält, finden sich bekanntlich in anderen Braunkohlenteeren, bei deren Erzeugung schonender verfahren wird, so große Mengen an Olefinen, daß ihre technische Verarbeitung lohnt. Immerhin wird sich in allen Fällen große Vorsicht bei der Auswertung von Analysen, insbesondere von maximalen Jodzahlen, empfehlen.

Aussig, im Oktober 1920.

[A. 204.]

## Zur Bestimmung des Stickstoffs salpeter- und salpetrigsaurer Salze mit Kupfer-Magnesium.

Von Dr. Th. ARND.

(Chem. Laboratorium der Moor-Versuchsstation in Bremen.)

(Eingeg. 18.10. 1920.)

In der Zeitschrift für angewandte Chemie **30**, I, 169 ff., veröffentlichte ich ein vereinfachtes Verfahren zur Bestimmung des Stickstoffs salpeter- und salpetrigsaurer Salze, das auf der Destillation der neutralen Salzlösungen mit einer Kupfer-Magnesiumlegierung unter Zusatz von Magnesiumchlorid und Auffangen des entstandenen Ammoniaks in titrierter Säure beruht. Einige dieser Methode berührende Fragen, deren Behandlung zum größten Teile

Tabelle 1.

Angewandte Lösung	Zugegeben wurden	Angewandte Menge		Zurücktitriert*) wurden ccm	Blinder Wert mg	Gefundener N mg	Abweichung v. d. zu erwartenden Wert mg
		Kupfer-Magn. g	Mg Cl <sub>2</sub> *) Lösung ccm				
50 ccm einer $\text{KNO}_3$ -Lösung; 1 ccm etwa = 1 mg N	—	3	5	31,75	0,1	49,3	—
	—	3	5	31,75	0,1	49,3	—
	3 g NaCl	3	5	31,75	0,1	49,3	+ 0
	3 g NaCl	3	5	31,75	0,1	49,3	+ 0
	3 g KCl	3	5	31,75	0,1	49,3	+ 0
	3 g KCl	3	5	31,75	0,1	49,3	+ 0
	3 g $\text{CaSO}_4$	3	5	31,7	0,1	49,5	+ 0,2
	3 g $\text{CaSO}_4$	3	5	31,7	0,1	49,5	+ 0,2
	3 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$	3	5	31,75	0,1	49,3	+ 0
	3 g $\text{CaCl}_2$ wfr.	3	5	31,7	0,1	49,5	+ 0,2
	3 g $\text{CaCl}_2$ wfr.	3	5	31,7	0,1	49,5	+ 0,2

\*) Titer 49,15; 1 ccm Lauge = 2,841 mg N. — \*) 20%  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ .