

Zeitschrift für angewandte Chemie

34. Jahrgang S. 201—208

Aufsatztteil und Vereinsnachrichten

24. Mai 1921

Wissenschaft und Chauvinismus.

(Eingeg. 12./5. 1921.)

Wer von neutralem Lande aus die freiere Gelegenheit hat, mit seinen Fachgenossen in den ehemals kriegsbeteiligten Ländern zu verkehren, der sieht und fühlt mit Unbehagen, wie der Chauvinismus, d. h. die einseitige, übertriebene Betonung des Nationalen, den wissenschaftlichen Verkehr und Gedanken austausch immer noch erschwert, ja vielfach unmöglich macht. Die Art, wie sich jetzt landesfremde Kollegen und Bekannte von einst begegnen, die Art, wie man auf Umwegen über Neutrale Annäherung sucht, wie man sich gegenseitig ausweicht oder ganz aus dem Wege geht, wie man Briefe beantwortet und nicht beantwortet, die ganze Strategie des Mißtrauens, mit der man sich gegen unredliche Absichten, Unterschiebungen und Mißbrauch im voraus schützen zu müssen glaubt: dies ist ein Zustand, der mit dem internationalen Geiste der Wissenschaft unverträglich ist und im Reiche der Forschung und der Wahrheit nicht mehr länger geduldet werden sollte.

Es ist hier nicht der Ort, zu untersuchen, inwieweit der Krieg den Wissenschaftern einzelner Länder das Recht gegeben haben möchte, ihre ehemals feindlichen Kollegen nicht mehr als Fach- und Vereinsgenossen anzuerkennen. Vielmehr beschäftigt uns die Frage: ist diese Haltung der Unversöhnlichkeit, der starr gewordenen Ablehnung im dritten Jahre nach dem Waffenstillstand, in einer Zeit, wo die Zusammenarbeit aller notwendiger denn je ist, nicht eine Kurzsichtigkeit, eine Schwäche, eine Stunde wider die Vernunft, die der Gelehrtenwelt am allerwenigsten verzeihlich ist?

Die Geschichte lehrt uns, daß nach großen Kriegen und Völkerentzweigungen die Gelehrten und Künstler stets die ersten waren, welche über die Niederungen des Hasses und der Leidenschaften hinweg sich die Hand der Versöhnung reichten, ihren Völkern den Weg der Verständigung weisend. Sollten dagegen unsere Akademien und gelehrt Körperschaften, unsere vorbildlichen Führer im Zeitalter des Fortschrittes wirklich rückständiger, beschränkter, zu kleinerherzig sein, um die Notwendigkeit und die Wohltat eines Ausgleichs im Reiche der Forschung einzusehen?

Man vergegenwärtige sich, daß Wissenschaft und Kunst zu allen Zeiten Gemeinbesitz geworden sind und daß sie es auch — frei über alle Länder- und Meeresgrenzen hinweg — in der Zukunft sein werden. Shakespeare wäre nicht Shakespeare und Goethe nicht Goethe, wenn sie nur ihren Geburtslande angehören dürften. Nicht anders steht es mit den Männern der Wissenschaft und der Technik: die Entdeckungen eines Helmholtz, die Segnungen eines Pasteur, die Forschungen eines Ramsay erfüllen die Welt, und die Leistungen unserer heutigen Chemiker und Physiker erreichen nicht weniger sicher das Ziel allgemeiner Anerkennung und Nutzens. Was ein Land erfindet und entdeckt, schreitet auf dem Wege der Veröffentlichung rasch über alle Grenzen und wird von Freund wie von Feind aufgenommen. Keine, noch so engnational vertretene Wissenschaft wird es verschmähen, Kenntnis von gegnerischen Leistungen zu nehmen und diese nach Gudtücken zu verwerten. Oder hat man während und seit dem Kriege von einem Lande gehört, das feindliche Patent- und Zeitschriften nicht eingelassen hätte, aus Angst, durch solche Gemeinschaft seinen Nationalstolz preiszugeben? Und jene Vereine z. B., welche fremde Mitglieder ausgeschlossen haben — nahmen sich ihre empfindlichen Angehörigen bei der literarischen Produktion auch so ausschließlich in acht vor fremdem Wissen und fremden Verfassern? Welchen Sinn und Wert hat es aber, sich von jemanden fernzuhalten, dessen Leistungen man im Geheimen nicht nur anerkennt, sondern jedesmal auch zunutze macht, wenn man sich davon einen Vorteil verspricht?

Logischer- und vernünftigerweise ist gar kein Grund dessen zu finden, was ein internationales Zusammenwirken der Wissenschaft heute noch hindern soll. In der Tat mehren sich auf beiden Seiten die Stimmen, welche die Wiederaufnahme der früheren Beziehungen anstreben; allein der Lärm der öffentlichen Meinung übertönt sie einstweilen noch. Ist man aber endlich so weit, wird man nicht ohne Scheu und Widerwillen der Zeit gedenken, wo die Wissenschaft ihr Ziel verkannte und aus der ruhig-edeln Welt der Tatsachen zur Politik herniederstieg.

Dr. Alfred Stettbacher. [A. 95.]

Nachschrift der Schriftleitung.

Wir haben die vorstehenden Ausführungen eines neutralen Fachgenossen gern zum Abdruck gebracht und hoffen, daß sie Erfolg haben werden. Es ist uns wohlbekannt, daß viele Angehörige von Völkern, mit denen wir im Kriege gestanden haben, von dem Wunsche erfüllt sind, mit uns Deutschen auf dem neutralen Gebiet der Wissenschaft und Forschung wieder zusammenzuarbeiten und die zerrissenen Bände neu zu knüpfen. Hoffentlich wächst die Zahl der gerecht Denkenden recht schnell und erlangen sie dann auch Einfluß auf ihre Korporationen. Wir würden es freudig begrüßen, wenn die Verfasserklärungen der Angehörigen der Mittelmächte (vgl. das Kartell

der Akademien, den Internationalen Pathologenkongreß u. a. m.) rückgängig gemacht und die Deutschen wieder als vollberechtigte Mitglieder der großen Gemeinde der Forscher anerkannt würden. Rassow.

Zusammensetzung von Hoch- und Tief-temperaturteeren.

Von Professor Dr. J. MARCUSSON und Dr. M. PICARD.

(Eingeg. 27./4. 1921.)

Vor einigen Jahren hat der eine von uns über die Zusammensetzung des normalen Steinkohlenteers unter besonderer Berücksichtigung der bis dahin vernachlässigten asphaltartigen Stoffe berichtet.¹⁾ Inzwischen sind die Untersuchungen, im Einvernehmen mit F. Fischer, auf Steinkohlenurteer ausgedehnt; gleichzeitig wurden Braunkohlen-, Holz-, Ölgas- und Wassergasteer geprüft. Die Zerlegung der Teere in Einzelbestandteile erfolgte in jedem Falle unter Vermeidung einer Destillation. Es hat sich ergeben, daß durch Destillieren nicht nur asphaltartige Stoffe zerstört, sondern auch andere Körperfassen verändert werden, was bisher nicht berücksichtigt war.

Steinkohlenurteer.

Der uns vorliegende Urteer war aus oberschlesischer Kohle gewonnen und von der Bismarckhütte zur Verfügung gestellt. Er war bis auf Spuren löslich in schwach erwärmtem Aceton, Benzol und Chloroform.

Die Zerlegung in verseifbare und unverseifbare Bestandteile erfolgte zunächst im Anschluß an die frühere Arbeitsweise mit alkoholischer Kalilauge, die nach dem Erwärmen mit Wasser verdünnt und mit Benzol ausgeschüttelt wurde; doch zeigte sich, daß neben Unverseifbarem Alkaliverbindungen in die Benzolschicht übergingen. Zum Ziele führte Anwendung wässriger Lauge und Ausschütteln mit Äther. 50 g Teer wurden mit 50 ccm 20%iger Natronlauge unter mehrfachem Umschütteln $\frac{1}{2}$ Stunde im Wasserbad erwärmt, die Masse mit 200 ccm Wasser verdünnt und etwa viermal mit Äther extrahiert. Der (noch mit Wasser ausgeschüttelte) Ätherauszug (75%) enthielt neutrale Teerharze und ölige Bestandteile, die durch Behandeln mit Kieselgur getrennt wurden. 5 g wurden auf 80 g Kieselgur verteilt und im Soxhlet erschöpft mit Benzol ausgezogen. Das Öl (66%) ging in Lösung, aus der Kieselgur wurden die Teerharze (9%) durch Chloroform ausgezogen. Die aus der tiefdunklen alkalischen Lösung nach dem Verjagen des Äthers mit Schwefelsäure abgeschiedenen sauren Bestandteile (25%) waren auffälligerweise nicht ölig, wie beim normalen Steinkohlenteer, sondern fest. Beim Digerieren mit Äther blieben 6% (bezogen auf Teer) ungelöst, die unlöslichen Anteile waren braun, pulverförmig und zeigten den Charakter von Carbonsäuren oder deren Anhydriden; sie waren in heißem Aceton zu etwa $\frac{1}{3}$ löslich, zu $\frac{2}{3}$ unlöslich. Die ätherlöslichen Anteile (19% des Teers) erwiesen sich als ein Gemisch von Carbonsäuren und Phenolen; sie wurden durch Kochen mit 10%iger Soda-Lösung bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung zerlegt. Die Carbonsäuren lösten sich, die suspendierten Phenole wurden der Lösung durch Ausäthern entzogen. Beim Zersetzen der Soda-Lösung wurden braune Carbonsäuren (6%) erhalten, welche beim Erwärmen an der Luft zum Teil ätherunlöslich wurden. Die Phenole waren dunkelbraun und fest.

Außen den bereits erwähnten Bestandteilen enthielt der Urteer 0,5% Basen, die aus einer ätherischen Lösung des Teers mit Essigsäure ausgezogen und durch Eindampfen, unter nachfolgendem Aufnehmen mit Wasser, von mitgelöstem Neutralöl befreit wurden.

Im einzelnen sind die Ergebnisse der Urteeruntersuchung in nachfolgender Tabelle dem früher bei Prüfung eines normalen Steinkohlenteers erhaltenen Befund gegenübergestellt.

Tabelle 1.
Zusammensetzung von Steinkohlenteeren.

	Unlösliche kohlige Stoffe %	Neutrale Teerharze %	Säuren ätherunlöslich %	Säuren ätherlöslich %	Phenole %	Basen %	Kohlenwasserstoffe u. sonstige Neutralstoffe %
Normaler Teer (von Leichtöl befreit,	9	17	0	0	9	0,5	64,5
Oberschlesischer Urteer	0	9	6	6	13	0,5	65,5

Zu der Tabelle ist folgendes zu bemerken: Kohlige Stoffe, die für normalen Steinkohlenteer charakteristisch sind, fanden sich im Urteer nicht. Dagegen enthielt der Urteer 12% Carbonsäuren, die im

¹⁾ Marcusson, Angew. Chem. 31, I, 120 u. 32, I, 385.

Hochtemperaturteer nicht vorkommen. Letzterer enthielt doppelt soviel neutrale Teerharze wie der Urteer.

Im Gegensatz zu den flüssigen Rohphenolen des gewöhnlichen Teers sind die Urteerphenole fest. Die neutralen Öle (Kohlenwasserstoffe usw.) beider Teere sind durch Erwärmung mit konz. Schwefelsäure völlig in wasserlösliche Verbindungen überführbar. Das Reaktionsprodukt der Urteerkohlenwasserstoffe löst sich freilich erst, nachdem die freie Mineralsäure ausgewaschen ist, und auch dann mit Leichtigkeit nur in warmem Wasser.

Durch die völlige Sulfurierbarkeit unterscheidet sich also auch der Urteer vom Erdöl.

Besondere Beachtung verdienen die im Urteer aufgefundenen Carbonsäuren, zumal ihre Menge 48% der gesamten sauren Bestandteile des Teers betrug. Bisher waren Carbonsäuren im Steinkohlen-Teer nicht nachgewiesen.

Man hat also drei Arten von Carbonsäuren zu unterscheiden: äther- und acetonunlösliche, ätherunlösliche, aber acetonlösliche und endlich ätherlösliche Säuren. Die Eigenschaften und Konstanten dieser Säuren sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Nach dieser ist bemerkenswert, daß bei allen drei Produkten die Verseifungszahl (102—174) etwa doppelt so groß ist wie die Säurezahl (52—90). Bei den in Äther und Aceton unlöslichen Säuren wurde wegen ihrer Schwerlöslichkeit in Alkohol die Säurezahl in einer alkoholischen Suspension vorgenommen. Dabei erfolgte die Aufnahme des Alkalis nur allmählich. Als Endpunkt der Titration wurde derjenige Punkt gewählt, bei dem der Farbumschlag des Indikators mehrere Minuten stehen blieb. Bei dieser Arbeitsweise ist es natürlich nicht ausgeschlossen, daß eine Verseifung von Anhydriden erfolgt. Tatsächlich weisen verschiedene Umstände auf Vorliegen von Anhydriden hin. Die fraglichen Säuren lösen sich nämlich im Gegensatz zu den

beiden anderen weder in heißer Sodalösung, noch in wässrigen Laugen; durch alkoholische Kalilauge werden sie dagegen leicht gelöst. Ihr Molekulargewicht (1082) ist fast doppelt so hoch wie dasjenige der ätherlöslichen Säuren (632).

Der aromatische Charakter der aufgefundenen Säuren wird durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure und Salpetersäure erwiesen. Mit ersterer entstehen beim Erwärmen wasserlösliche Sulfosäuren (nur die sowohl in Äther wie in Aceton unlöslichen Produkte bilden wasserunlösliche Verbindungen), mit rauchender Salpetersäure charakteristische Nitrokörper; diese sind in Aceton löslich, die Lösung ist aber im Gegensatz zum Verhalten nitrierter Huminsäure, Braun- und Steinkohle weder durch Eisenchlorid, noch durch Quecksilberbromid fällbar. Durch Zinn und Salzsäure erfolgt glatte Reduktion der Nitrokörper.

Nach dem geschilderten Verhalten der Säuren ist mit der Möglichkeit des Vorliegens von Phenolcarbonsäuren zu rechnen, doch bedarf diese Frage noch weiterer Klärung.

Um zu entscheiden, ob die Carbonsäuren als solche im Urteer enthalten oder erst unter Einwirkung des Alkalis, etwa durch Spaltung von Estern, entstanden sind, wurde folgendermaßen verfahren: 20 g Teer wurden auf 80 g Kieselgur verteilt und mit Benzin erschöpfend extrahiert. Der Extrakt wurde nach Verdampfen des Benzins nochmals in gleicher Weise behandelt. Die Kieselgur wurde dann mit Chloroform ausgezogen. So wurden 5,8 g entsprechend 29% einer schwarzen, festen, auf dem Wasserbade leicht schmelzenden Masse erhalten. Diese war zum beträchtlichen Teil in Alkohol löslich und in dieser Lösung mit $n/10$ alkoholischer Natronlauge glatt titrierbar. Hierach sind die Säuren, mindestens zum Teil, in freier Form zugegen. Durch Behandeln des Chloroformextraktes mit Äther, Aceton und Sodalösung konnten die oben gekennzeichneten drei Arten von Carbonsäuren neben Phenolen und Teerharzen nachgewiesen werden.

Tabelle 2.
Eigenschaften und Konstanten der Carbonsäuren aus Steinkohlenurteer.

Art der Säuren	Löslichkeit in								Verhalten gegen warme konz. Schwefelsäure	Säurezahl	Verseifungszahl	Jodzahl	Mittleres Molekulargewicht		
	Benzin	Benzol	Äther	Aceton	Chloroform	Alkohol	Eisessig	Pyridin					I berechnet aus Säurezahl	II berechnet aus Verseifungszahl	Mittel aus I u. II
Ätherlösliche Säuren	unlöslich	—	löslich	löslich	löslich	löslich	löslich	löslich, durch Wasserzusatz keine Trübung	in wasserlösliche Verbindungen überführbar	90,5	174	70,5	620	645	632
Äther- u. acetonlösliche, acetonlösliche Säuren	dgl.	wenig löslich	unlöslich	dgl.	schwer löslich	dgl.	dgl.	dgl.	dgl.	66	138	77,1	850	810	830
Äther- u. acetonunlösliche Säuren	dgl.	unlöslich	dgl.	unlöslich	unlöslich	schwer löslich	etwas löslich	dgl.	bildet wasserunlösliche Verbindungen	52,3	102	—	1070	1095	1082

Braunkohlenteer.

Nach Scheithauer²⁾ enthält Braunkohlenteer etwa 60% aliphatische gesättigte und 33% olefinische Kohlenwasserstoffe. Der Rest von 7% entfällt auf Phenole, Basen, aromatische Kohlenwasserstoffe, Schwefelverbindungen, unzersetzbare Bitumen usw. Diese Ergebnisse sind in der Hauptsache durch Prüfung der Destillate festgestellt. Wir haben zwei Arten Braunkohlenteer untersucht, den normalen Schwelteer, wie er seit langem in der sächsisch-thüringischen Industrie gewonnen wird, sowie Generatorteer (Urteer), der von dem Rositzer Werk der Deutschen Erdöl-Aktiengesellschaft zur Verfügung gestellt war. Die Teere wurden zunächst mit Benzin digeriert, das Unlösliche abfiltriert. Es bestand beim Schwelteer aus unzersetzbem Bitumen (2,6%), beim Urteer aus Kalksalzen von Montanwachssäuren (4,7%).

Tabelle 3.
Zusammensetzung von Braunkohlenteeren.

Art des Teers	Benzinunlösliche Stoffe	Benzinlösliche Bestandteile						Phenole %	
		Unverseifbares		Verseifbares					
		Feste Anteile %	Flüssige Anteile %	Oxysäuren		Fettsäuren %	Phe-		
		0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0		
Normaler Schwelteer	2,6 (Bitumen)	30	60	0	2,4	3	2		
Generatorteer (Urteer)	4,7 (Montan-saurer Kalk)	16	65,3	0,5	4	4,5	5		

²⁾ Die Fabrikation der Mineralöle 1895, S. 218 ff.

Die benzinlöslichen Bestandteile wurden nach Spitz und Höning in Verseifbares und Unverseifbares zerlegt. Das Unverseifbare enthielt erhebliche Mengen fester Bestandteile, die mit Aceton bei tiefer Temperatur abgetrennt wurden. Die verseifbaren Stoffe wurden aus der nach Spitz und Höning erhaltenen Seifenlösung in ähnlicher Weise wie beim Steinkohlenurteer (s. oben) gewonnen. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 3 zusammengestellt. Nach dieser enthält der Schwelteer weit mehr feste Bestandteile (30% gegenüber 16%). Damit ist aber nicht gesagt, daß allgemein bei der Schwelteerzeugung mehr Paraffin erhalten wird; die Teere waren Produkte ganz verschiedenartiger Braunkohlen.

Der Gesamtgehalt an verseifbaren Stoffen ist bei den Braunkohlenteeren erheblich geringer als beim Steinkohlenurteer.

Man hat bisher vielfach angenommen, daß die unverseifbaren festen Bestandteile der Braunkohlenteere ebenso wie diejenigen der Braunkohlenteerdestillate aus Paraffinen beständen. Das trifft aber nicht ganz zu, wie aus den Eigenschaften der abgeschiedenen festen Stoffe in Tabelle 4 hervorgeht. Danach sind neben Paraffinen Alkohole, ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Ketone nachgewiesen. Der Gehalt an Alkoholen ist nach den festgestellten Acetylzahlen 7 und 8 nur gering. Er dürfte mit Rücksicht darauf, daß die Acetylzahl der Montanwachssalkohole 130 beträgt, 5—6% ausmachen. Die Menge der ungesättigten Kohlenwasserstoffe ist in den festen Bestandteilen des Generatorteers nach der Jodzahl 29 etwa doppelt so hoch wie beim Schwelteer (Jodzahl 15). Dafür enthalten die festen Anteile des Schwelteers mehr Ketone. Die Gegenwart von Ketonen wurde folgendermaßen festgestellt: Die festen Anteile wurden in amylalkoholischer Lösung mit Natriumgries reduziert, die hydrierten Produkte wurden acetyliert. Die hierach ermittelten Acetylzahlen lagen in jedem Falle beträchtlich höher als bei den acylierten nicht hydrierten Produkten; die Differenz betrug beim Schwelteer 19, beim Generatorteer 10. Das in Betracht kommende Keton kann nur Montanon sein, dessen Acetylzahl (Hydroxylzahl) 71 ist. Danach berechnet sich der Ketongehalt der festen Anteile des Schwelteers zu 27%, des Generatorteers zu 14%.

Die unverseifbaren flüssigen Anteile der beiden Braunkohlenteere enthielten gesättigte Kohlenwasserstoffe (Paraffine, Naphthene), Olefine, ungesättigte zyklische Kohlenwasserstoffe, die mit Formaldehyd

Tabelle 4.
Unverseifbare Anteile aus Braunkohlenteer.

Material	Schmelzpunkt C°	Lichtbrechungs- zahl Sk.-T. bei 90°	Jod- zahl	Acetylzahl		
				a) ursprüngl. Produkt	b) hydrier- tes Pro- dukt	Diffe- renz a-b
Unverseifbare feste Anteile	Schwelteer	54—57	1,5	15	7	26
	Generator- teer	54—57	6,3	29	8	18
Unverseifbare flüssige Anteile	Schwelteer	—	—	54	25	45
	Generator- teer	—	—	72	31	49

und Schwefelsäure reichliche Mengen schwer löslicher Formolite bildeten, Schwefelverbindungen, Basen, Alkohole und Ketone. Die Jodzahl der flüssigen Anteile lag beim Generatorteer beträchtlich höher als beim Schwellteer (72 gegenüber 54). Im Gehalt an Alkoholen und Ketonen war kein erheblicher Unterschied. Beide Körperflassen sind in beträchtlicher Menge zugegen, wie aus den festgestellten Acetylzahlen (25—31 beim ursprünglichen, 45—49 beim hydrierten Produkt) hervorgeht (vgl. Tabelle 4).

Der Nachweis größerer Mengen von festen und flüssigen Ketonen in den beiden Braunkohlenteeren hat ein gewisses Interesse für die Frage nach der Entstehung des Erdöls. Schon im Jahre 1908 haben Künckler und Schwedhelm³⁾ die Annahme vertreten, daß aus den Fettstoffen unter intermediärer Bildung fettsaurer Kalksalze zunächst Ketone und erst weiterhin aus diesen Kohlenwasserstoffen entstehen. Die beiden Forscher haben aber ihre Hypothese nicht genügend zu stützen vermocht, sie ist auch von C. Engler abgelehnt worden⁴⁾, der unter anderem betonte, daß die nach Künckler und Schwedhelm als Zwischenstufen des Bitumens zu erwartenden großen Lager fettsaurer Kalksalze in der Natur nirgends anzutreffen wären.

Im Jahre 1920 haben Grün und Wirth⁵⁾ erneut auf die Möglichkeit einer Ketonbildung bei der Erdö lentstehung hingewiesen. Sie zeigten, daß beim Destillieren von stearinsaurem Natron im Vakuum neben Kohlenwasserstoffen ein festes Keton, das Pentatriakontanon, entsteht, welches sich bei gewöhnlicher Destillation unter Bildung von Kohlenwasserstoffen zersetzt. Nun verläuft aber die Erdölbildung wohl kaum im Vakuum, sondern eher unter Überdruck.

Demgegenüber bedeuten die bei Untersuchung der beiden Braunkohlenteere erhaltenen Ergebnisse insofern einen Fortschritt, als hier zum ersten Male bei einem Prozeß, welcher der Erdölbildung ähnelt, erhebliche Mengen von Ketonen nachgewiesen sind. Sowohl die Ketone wie die erdölarigen Kohlenwasserstoffe des Braunkohlenteers entstehen in der Hauptsache aus dem in der Braunkohle enthaltenen Montanwachs. Dieses ist aber mit den Fettstoffen, welche zur Bildung des Erdöls führen und zum Beispiel im Faulschlamm vorkommen, nahe verwandt, wenn nicht identisch. Die leichte Umwandlung des Montanwachses in Ketone und Kohlenwasserstoffe beim Erhitzen, z. B. in Gegenwart von überhitztem Wasserdampf, also Faktoren, wie sie bei der Erdö lentstehung wesentlich in Frage kommen, ist bekannt.

Es wurde nun noch versucht, in Erdölprodukten unmittelbar Ketone nachzuweisen. Bei Untersuchung eines deutschen Rohöls und eines galizischen Rohzokerits haben sich durch Bestimmung der Acetylzahl vor und nach dem Hydrieren Hinweise auf Gegenwart von Ketonen ergeben, sie bedürfen aber noch weiterer Stütze durch Anreicherung, wenn möglich Isolierung der Ketone. Hierüber wird später berichtet werden.

Holzteer.

Ebenso wie bei der trockenen Destillation der Steinkohle bilden sich auch bei der Destillation des Holzes neben einem wässrigen Destillat nennenswerte Mengen Teer. Man unterscheidet zwischen Laubholz- und Nadelholz-Teer (Kienteer), die wiederum in Absatz-Teer und Blasenteer zerfallen. Als Blasenteer bezeichnet man den Rückstand der Holzessigdestillation; er ist in Wasser größtenteils löslich, kommt deshalb für die Asphaltindustrie nicht in Betracht. Der Absatz-Teer scheidet sich unterhalb des Holzessigs in Mengen von 5—6% ab. Laubholz-Absatz-Teer ist ein unerwünschtes Nebenprodukt der Holzverkokung (Hauptprodukte Methylalkohol, Aceton, Essigsäure) und findet geringe Verwendung, vielfach wird er im Eigenbetriebe der Kokereien als Brennmaterial verwandt, oder aber zur Gewinnung von Kreosot usw. einer Destillation unterworfen. Sehr geschätzt im Handel ist dagegen der Nadelholz-Absatz-Teer, namentlich die russischen, schwedischen und finnischen Marken. Sie dienen zum Schiffsanstrich, zum Teeren von Schiffstauen, Seilen usw. Im Gegensatz zu dem meistens schwarzbraun bis schwarz gefärbten Laubholz-Teer zeigt guter Nadelholz-Teer eine in dünnen Schichten und beim Ausstreichen goldgelbe, auch manchmal in Orange übergehende Farbe. Die Gewinnung des Nadelholz-Teers ist vielfach Hauptzweck der Nadelholzverarbeitung.

³⁾ Seifensieder-Zeitung 1908, Nr. 47, 48 und 49.

⁴⁾ Das Erdöl, Bd. II, S. 112.

⁵⁾ Berl. Ber. 53, 1301 [1920].

Buchenholz-Absatz-Teer zeigt nach Literaturangaben⁶⁾ etwa die nachfolgende Zusammensetzung:

	Spez. Gew. 1,08 bei 15°
Essigsäure	2,0 %
Holzgeist	0,65 "
Wasser	17,75 "
Leichtöle (spez. Gew. 0,97)	5,0 "
Schweröle (spez. Gew.) 1,043)	10,0 "
Holzteerpech	62,0 "
Gase usw.	2,4 "

Ein in der Mitte der Destillation entnommener Nadelholz-Teer (aus schwedischen Tannen) vom spez. Gew. 1,034 ergab:

Wässriges Destillat	9,0 %
Leichtöl (Terpentinöl, Phenole, Kohlenwasserstoffe)	28,6 "
Schweröl (spez. Gew. über 1)	20,0 "
Weichpech (inkl. Verluste)	42,4 "

Die aufgeführten Werte geben indessen kein sicheres Bild von der wahren Zusammensetzung der Teere, da einerseits bei der vorgenommenen Siedeanalyse Zersetzung eintritt, andererseits über die Natur der erheblichen als „Pech“ bezeichneten Destillationsrückstände nichts ausgesagt wird.

Bei der von uns vorgenommenen Untersuchung des Buchenholz-Teers wurde folgendermaßen verfahren: Der entwässerte Teer wurde bei Zimmerwärme mit Äther digeriert, wobei 9,5% feste dunkle Stoffe ungelöst blieben; sie erwiesen sich als Anhydride von Oxysäuren. Die ätherlöslichen Anteile wurden mit alkoholischer Kalilauge verseift und nach Spitz und Hönig behandelt. So wurden 18% unverseifbares Öl und 81,5% feste saure Bestandteile gewonnen. Letztere waren zum erheblichen Teil (83% bezogen auf Teer) in Äther unlöslich, dunkelbraun gefärbt und bestanden aus Oxysäuren. Die ätherlöslichen Anteile konnten durch Benzin zerlegt werden. Benzinunlöslich verblieben Oxysäuren, die sich von den mit Äther abgetrennten schon durch hellere Farbe und leichtere Schmelzbarkeit unterschieden. Der benzinlösliche Rest enthielt ein Gemisch von Phenolen, Fett- und Harzsäuren. Die Phenole wurden durch Behandeln mit Sodalösung abgetrennt, Fett- und Harzsäuren nach Twitchell voneinander geschieden.

Die Einzelergebnisse finden sich in Tabelle 5, in der auch die analog vorgenommene Untersuchung eines Kienteers aufgeführt ist. Der Kienteer war von Anfang an in Äther völlig löslich, was die Prüfung vereinfachte.

Tabelle 5.
Untersuchung von Buchenholz- und Kienteer.

Art des Teers	Unverseif- bares %	Anhydride von Oxy- säuren %	Oxysäuren		Harz- säuren %	Fett- säuren %	Pheno- le %
			äther- unlöslich %	äther- löslich %			
Buchen- holz-Teer	18	9,5	33,3	19	7,7	3,2	9,3
Kienteer	53,5	0	14	17	6	9,5	

Die Gegenüberstellung zeigt erhebliche Verschiedenheiten der beiden Teere. Der Buchenholz-Teer enthält nur 18%, der Kienteer dagegen 53,5% Unverseifbares. Die unverseifbaren Bestandteile sind gelbrot bis braun, zähflüssig und riechen aromatisch, beim Kienteer ausgesprochen nach Harzöl. Sie bestehen aus gesättigten und ungesättigten vorwiegend zyklischen Kohlenwasserstoffen, aus Alkoholen und Ketonen. Besonders charakteristisch ist für den Buchenholz-Teer der hohe Gehalt an Oxysäuren und deren Anhydriden (61% gegenüber 14%). Kienteer hat dagegen größeren Gehalt an Harzsäuren (17% gegenüber 7,7%). Die Oxysäuren sind der Hauptmenge nach in den Teeren nicht in freier Form zugegen, sondern in esterartiger Bindung. Ihre Eigenschaften sind in Tabelle 6 aufgeführt. Ein Vergleich mit Tabelle 2 zeigt, daß die Konstanten der Buchenholz-Teersäuren fast in gleicher Höhe liegen wie die Konstanten der ätherlöslichen Säuren aus Steinkohlen-Teer.

Tabelle 6.
Konstanten der Oxysäuren aus Holzteeren.

Säuren aus	Säurezahl	Verseifungs- zahl	Jodzahl
Buchenholz-Teer	ätherunlösliche Säuren	83,3	159
	ätherlösliche Säuren	87,5	163
Kienteer	96	172	54

⁶⁾ Vgl. Klaar, Technologie der Holzverkohlung, 1910, S. 57.

Ölgasteer (Fettgasteer).

Ölgasteer wird als Nebenprodukt bei der Herstellung von Fett- oder Ölgas gewonnen. Die bei der Braunkohlen- oder Schieferteerdestillation sowie bei der Erdölverarbeitung entfallenden, in ihrem Siedeverhalten zwischen Petroleum und Schmieröl stehenden sog. Gasöle werden zur Erzeugung von Leuchtgas in glühende Retorten eingeführt. Dabei tritt zunächst Verflüchtigung ein, die gebildeten Dämpfe zersetzen sich an den heißen Wandungen der Retorten in gasförmige Körper und Teer, der sich in der Vorlage sammelt.

Die Zusammensetzung des Ölgasteers ist infolge der verschiedenartigen Natur des Rohmaterials und der wechselnden Bildungstemperatur schwankend. Neben aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie sie im Steinkohlenteer vorkommen, finden sich Kohlenwasserstoffe der Fettreihe, namentlich Olefine, bisweilen auch niedrig siedende, gesättigte Kohlenwasserstoffe dieser Reihe. Sauerstoff- und Schwefelverbindungen. Im Gegensatz zum Steinkohlenteer enthält der Ölgasteer nur geringe Mengen freien Kohlenstoffs. Ihm fehlen ferner Phenole und Basen, welche für Steinkohlenteer charakteristisch sind (das Fehlen dieser Verbindungen ist erklärlich, da die zur Herstellung verwendeten Öle weder Sauerstoff noch Stickstoff in nennenswerten Mengen enthalten). Prüfung auf Basen und Phenole kann zur Unterscheidung von Ölgasteer und Steinkohlenteer dienen. Durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure werden die löslichen Anteile des Ölgasteers ebenso wie die entsprechenden Bestandteile des Steinkohlenteers völlig in wasserlösliche Verbindungen übergeführt (Unterschied gegenüber Braunkohlenteer und -Pech). Ölgasteer ist dünnflüssiger als Steinkohlenteer und hat geringeres spezifisches Gewicht. Sein Geruch ist penetrant, ebenso derjenige der Destillate. Eine Siedeanalyse von Ölgasteer gibt die nachfolgende Tabelle 7.)

Tabelle 7.

Siedeverhalten von Ölgasteer der sächsisch-thüringischen Braunkohlenteerindustrie.

Vorlauf: 70—150°	10%
Leichtöl: 150—200°	10 "
Mittelöl: 200—250°	20 "
Schweröl: 250—300°	20 "
Anthracenöl: über 300°	30 "
Pech und Verlust	10 "

Ein von uns untersuchter Ölgasteer (von Pintsch) enthält folgende Bestandteile:

Unlösliche kohlige Stoffe	Spuren
Benzollösliche Teerharze	13,5%
Chloroformlösliche Teerharze	3,5 "
Pyridinlösliche Teerharze	Spuren
Phenole und Basen	Spuren
Kohlenwasserstoffe und sonstige Neutralstoffe	83%

Die Abtrennung der Teerharze erfolgte mittels Aceton nach vorherigem Abtreiben der bis 250° siedenden Anteile des Teers, welche die Löslichkeit stark beeinflussen.

Die Teerharze entsprechen in ihren Eigenschaften den im Steinkohlenteer vorkommenden. Ölgasteer gibt beim Destillieren einen hochglänzenden Asphalt, der aber wenig beständig gegen Temperatureinflüsse ist, sich infolgedessen schlecht zum Ersatz von Naturasphalt eignet, in der Lackfabrikation jedoch seiner großen Löslichkeit wegen verwendbar ist.

Wassergasteer.

Wassergasteer ist von ganz ähnlicher Beschaffenheit wie Öl- oder Fettgasteer. Er wird bei der Herstellung von autokarbiuriertem Wassergas gewonnen. Der Prozeß besteht nach E. Graefe⁸⁾ darin, daß man das in besonderen Generatoren nach der Gleichung: $C + H_2O = CO + H_2$ erzeugte nichtleuchtende Gas zwecks Erteilung genügender Leuchtkraft mit einem Nebel von feinzerstäubtem Öl (Braunkohlenteeröl oder Erdöl) durch hoherhitzte Carburatoren (Schainottezylinder) hindurchführt. An den erhitzen Steinen zerstetzt sich das eingesprühte Öl und gibt dabei einerseits Ölgas, das sich dem nichtleuchtenden Wassergas beimengt und seine Leuchtkraft erhöht, andererseits Teer. Dieser „Wassergasteer“ ist durch hohen Gehalt (bis 30%) an Wasser gekennzeichnet, das emulsionsartig mit ihm vermischt ist, da die spezifischen Gewichte der beiden Flüssigkeiten nahezu die gleichen sind.

Das Wasser wird in der Technik dem Teer durch Behandeln mit gebranntem Gips oder Ätzkalk⁹⁾, nach einem neueren Verfahren durch Zentrifugieren entzogen.

Wassergasteer enthält gewöhnlich nur Spuren freien Kohlenstoffs.

Gut entwässerter Wassergasteer ergibt bei der Verarbeitung im Großbetrieb nach Lunge-Köhler¹⁰⁾ durchschnittlich etwa:

Leicht- und Mittelöle bis 230°	22%
Schweröle bis 300°	30 "
Anthracenöle über 300°	13 "
Pech (sehr glänzend und weich)	30 "
Wasser und Verlust	5 "

⁷⁾ Nach Scheithauer, Fabr. d. Mineralöle, S. 282.

⁸⁾ Petroleum 1907, Nr. 5.

⁹⁾ D.R.P. Nr. 161236.

¹⁰⁾ Die Industrie des Steinkohlenteers 1912, S. 201.

Ein von den Rüterswerken an das Materialprüfungsamt gelieferter entwässerter Wassergasteer enthielt:

Kohlige Stoffe	Spuren
Benzollösliche Teerharze	16,6%
Chloroformlösliche Teerharze	2,2 "
Pyridinlösliche Teerharze	Spuren
Phenole und Basen	Spuren
Kohlenwasserstoffe u. sonst. Neutralverbindungen	81,2%

[A. 74]

Über die Natur des Holzes des Hanfes.

Von B. RASSOW und ALFRED ZSCHENDERLEIN.

(Eingeg. 3./5. 1921).

Die Verarbeitung des Hanfschäbels auf Zellstoff erschien sehr aussichtsvoll in Anbetracht der Untersuchungen, die Schwalbe und Becker¹⁾ über seine Zusammensetzung veröffentlicht haben. Sie fanden einen auffallend hohen Gehalt an Cellulose, nämlich 51,70% reine Cellulose, während E. Heuser und A. Haug²⁾ z. B. für Stroh nur 42,97% gefunden hatten. Da die Zellstoffgewinnung aus Stroh große wirtschaftliche Bedeutung erlangt hat, so mußte man annehmen, daß der Hanfschäbel bei seinem bedeutend größeren Cellulosegehalt sich noch viel besser zur Zellstoffgewinnung eignen würde.

Als Untersuchungsmaterial diente uns ein von der Deutschen Hanfbaugesellschaft gelieferter Schäbel, wie er bei der gewöhnlichen Hanfröste entsteht, und zweitens ein nach Krais³⁾ mit n_{10} Natriumbicarbonatlösung von uns selbst entbasteter Schäbel.

Das Verfahren von Krais für die Aufschließung der Bastfasern durch die „Sicherheitsröste“, wie Krais dieses Verfahren nennt, erwies sich als für Hanf sehr brauchbar. Die Bastfaser löste sich in 3—3½ Tagen vollständig vom Stengel los, wenn man die lufttrockenen Stengel in eine n_{10} Natriumbicarbonatlösung von 35—37°C legte und nach beendeter Reaktion mit heißem Wasser schüttelte.

Da wir somit die Angaben von Krais bestätigen konnten, untersuchten wir anschließend, wie sich die auf verschiedene Arten erhaltenen Hanfschäbel auf Zellstoff verarbeiten ließen. Zu diesem Zwecke wurde zunächst die chemische Zusammensetzung beider Arten Hanfschäbel festgestellt. Als Grundlage für diese Untersuchung wurde das von Schwalbe⁴⁾ vorgeschlagene Analysenschema benutzt. Die Ergebnisse sind in der folgenden Zahlentafel zusammengestellt.

Tafel I. Zusammensetzung des Hanfschäbels.

	Gelieferter Schäbel		nach Krais entbasteter Schäbel		nach Schwalbe	
	naturlich	wasserfr.	naturlich	wasserfr.	naturlich	wasserfr.
Wasser	10,52	—	8,86	—	12,59	—
Asche	1,15	1,28	1,39	1,51	1,05	1,20
Fett u. Harz	2,55	2,85	3,88	4,26	1,96	2,23
Furfurol	12,70	14,18	13,09	14,37	11,39	13,03
Pentosan	21,63	24,16	22,31	24,47	19,43	22,15
Rohcellulose	46,63	52,09	47,51	52,11	62,39	71,38
darin:						
dar. Pentosan	22,12	—	22,41	—	27,57	—
alsoCellul.-Pentos.	10,81	11,52	10,65	11,68	17,20	19,68
reine Cellulose	36,32	40,57	36,86	40,43	45,19	51,70
Lignin	20,89	23,34	20,21	22,08	26,34	30,13

Zum Vergleich sind auch die Werte von Schwalbe und Becker, die, wie schon erwähnt, auch über die Zusammensetzung des Hanfschäbels gearbeitet haben, mit angeführt. Die Werte lassen sich allerdings nicht ganz streng miteinander vergleichen, da man bei solchen Bestimmungen nicht die genaue Übereinstimmung verlangen kann wie z. B. bei anorganischen, quantitativen Bestimmungen.

Die beiden von uns untersuchten Schäbel haben praktisch die gleiche Zusammensetzung. Diese Feststellung ist von großer wirtschaftlicher Bedeutung, weil daraus folgt, daß es für die Verarbeitung des Schäbels zu Zellstoff ganz gleich ist, welche Art Schäbel man dazu benutzt. Der Hanfschäbel zeigt in seiner Zusammensetzung große Ähnlichkeit mit den Holzarten, von denen Schwalbe und Becker⁶⁾ und auch König

¹⁾ Schwalbe u. Becker, Angew. Chem. 32, 127 [1919].

²⁾ E. Heuser u. A. Haug, Angew. Chem. 31, S. 99—100, 103—104, 166—168 und 172—176 [1918].

³⁾ Krais, Angew. Chem. 32, S. 25—27, 160—162, 326—327 [1919];

Angew. Chem. 33, 102—103 [1920].

⁴⁾ C. Schwalbe, Angew. Chem. 31, S. 50—60, 193—194 [1918] u. Angew. Chem. 32, 125—126 [1919].

⁵⁾ Die von Schwalbe und Becker errechneten Zahlen für reine Cellulose und für Rohcellulose auf wasserfreien Schäbeln bezogen sind mit Rechenfehlern behaftet; wir haben sie daher in Klammern gesetzt und die richtig errechneten darüber gesetzt.

⁶⁾ Schwalbe u. Becker, Angew. Chem. 32, 230 [1919].