

Lignin wird von Fuchs angeführt, daß Ligninsulfosäure beim Kochen mit Barytwasser eine (amorphe) Gerbsäure der Catechugruppe liefert. Ligninsulfosäure wird nun durch Erhitzen von Holz mit Calciumbisulfit unter Druck auf 110—140° gewonnen. Bei einem so tief eingreifenden Prozeß, dessen Wirkungsweise im einzelnen noch nicht feststeht, sind natürlich Umlagerungen nicht ausgeschlossen.

Die beim Destillieren des Lignins erhaltenen Phenole können durch Aufspaltung eines Furankerns erhalten sein, wie er von Green und Jonas im Lignin angenommen wird.

Eller und Koch haben aus ihrer Synthese geschlossen, daß die sauren Eigenschaften der Huminsäuren auf Phenolhydroxyl zurückzuführen seien. Diesen synthetischen Säuren fehlt aber, wie ein zum Vergleich aus Carbolsäure von mir hergestelltes Präparat zeigte, die für natürliche Huminsäuren charakteristische leichte Löslichkeit in kalter Sodalösung.

Für die schon seit längerer Zeit¹⁶⁾ von mir vertretene Carbonäurenatur der Huminsäure spricht folgendes:

1. Die Säure löst sich schon in kalter Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung auf.
2. Beim Einleiten gasförmiger Salzsäure in eine alkoholische Aufschwemmung der Huminsäure sowie bei mehrstündigem Kochen mit einer 3%igen alkoholischen Salzsäure nach E. Fischer tritt Veresterung ein. Der gebildete saure Ester ist in Alkohol löslich. Durch Verseifen bildet sich wieder alkoholulösliche Huminsäure.
3. Beim Erhitzen der Huminsäure auf ca. 250° entweichen neben Wasser beträchtliche Mengen Kohlensäure.
4. Nach Odén¹⁷⁾ verhält sich die Huminsäure bei Untersuchung der Leitfähigkeit wie eine drei- oder vierbasische Säure.

Polycarbonsäuren neigen bekanntlich zur Abspaltung von Wasser und Kohlensäure. So verliert die Hemimellithsäure (Benzoltricarbonsäure) bei 190° Wasser unter Bildung von Hemimellithsäureanhydrid, bei höherer Temperatur wird außerdem ein Molekül Kohlensäure abgespalten unter Bildung von Phthalsäureanhydrid.

Die Abspaltung von Kohlensäure und Wasser kann aber auch unter Bildung von Ketonen verlaufen.

Das Erhitzen der Huminsäure auf 250° wurde, behufs Abhaltung des Luftsauerstoffs, in Paraffinum liquidum vorgenommen, das zun. Schlüß mit Äther entfernt wurde. Der Rückstand war unlöslich in Ammoniak und Soda, enthielt also keine freie Huminsäure mehr, dagegen löste sich ein beträchtlicher Teil in heißer 20%iger Kalilauge. Die unlöslichen Anteile waren durch schmelzendes Kali, je nachdem wie lange die Erhitzung der Huminsäure vorgenommen war, mehr oder weniger vollkommen in wasserlösliche Alkalialze überführbar. Aus der alkalischen Lösung wurden durch Salzsäure dunkle huminsäureartige Stoffe gefällt.

In gleicher Weise wie das Erhitzungsprodukt verhält sich von Huminsäuren durch Ammoniak (und von Bitumen mit Benzol) befreite Braunkohle. Ihre mit 20%iger Kalilauge aufschließbaren Bestandteile sind Huminsäureanhydride, die erst durch schmelzendes Kali zersetzbaren Stoffe sind dagegen Ketone. Daß Ketone, wie z. B. Benzophenon, durch schmelzendes Kali leicht unter Bildung des Alkalialzes der zugrunde liegenden Säure gespalten werden, ist bekannt. Der Nachweis der Ketogruppe erfolgte bei der Braunkohle in gleicher Weise, wie bei der Untersuchung der aus Ruß mit Kaliumchlorat und Salzsäure hergestellten Kolloide durch K. A. Hoffmann und W. Freyer¹⁸⁾ mittels Hydrazinhydrat. Dieses reagierte mit den in Lauge unlöslichen Bestandteilen der Braunkohle schon in der Kälte, stärker beim Erwärmen, unter Aufschäumen.

Nach beendeter Reaktion wurde mit Wasser verdünnt, die erhaltene braun gefärbte Flüssigkeit vom Ungleichen abfiltriert und eingedampft. Der feste braune Rückstand war stickstoffhaltig.

Die wechselnden Eigenschaften der Braunkohlen sind auf das mannigfaltige Mischungsverhältnis ihrer Hauptbestandteile Montanwachs, Montanhars, freie Huminsäure, Huminsäureanhydride und Huminketone zurückzuführen. Je weiter der Inkohlungsprozeß vorgeschritten ist, desto geringer ist der Gehalt an freien Huminsäuren und Anhydriden, um so höher der Gehalt an Huminketonen. Man kann die Erhitzung der Huminsäure so leiten, daß noch ein Teil ammoniaklöslich bleibt, die „synthetische Braunkohle“ enthält dann, außer Bitumen und Montanhars, alle Bestandteile der natürlichen, zeigt auch gegen konz. und rauchende Schwefelsäure sowie Salpetersäure analoges Verhalten.

Es ist natürlich nicht anzunehmen, daß die Braunkohlenbildung bei ebenso hoher Temperatur wie der Laboratoriumsversuch verläuft. Dafür sind in der Natur lange Zeiträume und erhöhter Druck wirksam.

Bei der unter Temperatursteigerung verlaufenden Umwandlung der Braunkohle in Steinkohle entstehen aus Montanwachs und Montanhars Kohlenwasserstoffe, die sekundär, durch Polymerisation und Oxydation, in Carboide übergehen. Carboide sind polzyklische Verbindungen von asphaltartigem Charakter, welche neben Kohlenstoff und Wasserstoff Sauerstoff oder Schwefel in ringförmiger Bindung enthalten. Ein Teil der Kohlenwasserstoffe entgeht der Polymerisation und kann durch Extraktion der Steinkohle oder durch Vakuumdestillation gewonnen werden.

Freie Huminsäuren und Huminsäureanhydride finden sich in den meisten Steinkohlen nur noch in Spuren; sie sind unter Abgabe von Wasser und Kohlensäure zum Teil in Ketone übergegangen, zum Teil weiter zersetzt. Gleichzeitig sind die in der Braunkohle noch enthaltenen Methoxygruppen unter Bildung von Methan abgespalten. Kohlensäure und Methan finden sich daher gemeinsam in den Steinkohlenflözen. Die Ketone der Steinkohle unterscheiden sich erheblich von den in der Braunkohle vorkommenden: sie enthalten die Carbonylgruppe in festerer, vielleicht ringförmiger Bindung. Demzufolge wird Steinkohle, wie schon vor Jahren Donath und Bräunlich gefunden haben, durch schmelzendes Kali wenig angegriffen, während Braunkohle völlig zersetzt wird. Bei der Einwirkung von konz. (90%) Hydrazinhydratlösung auf Steinkohle beobachtet man schon in der Kälte Gasentwicklung. Die Reaktion wird durch Erwärmen im Wasserbad sehr befördert, es tritt beträchtliches Schäumen ein. Durch Verdünnen mit Wasser und Filtrieren erhält man eine braune, freilich längst nicht so intensiv wie bei Braunkohle gefärbte Lösung. Der feste Verdampfungsrückstand ist stickstoffhaltig.

Neben der Hydrazinhydratprobe weist auch die Bildung von Kohlenoxyd beim Erhitzen von Steinkohle, die zuvor von eingeschlossenen Gasen befreit ist, auf Gegenwart von Ketonen hin.

Die Ketone der Steinkohle stellen noch nicht das Endprodukt der Inkohlung dar; je weiter diese fortschreitet, um so mehr zersetzen sie sich unter Abspaltung von Kohlenoxyd. Infolgedessen weisen die aus fein gepulverter Kohle im Vakuum bei Zimmertemperatur abgesaugten Gase stets merklichen Gehalt an Kohlenoxyd auf.

Der in der Huminsäure vorliegende peri-Difurankern bleibt bei der Umwandlung in Braunkohle und Steinkohle erhalten. Dafür spricht, daß die drei Produkte, wie von mir schon früher festgestellt wurde¹⁹⁾, gleichartiges Verhalten gegenüber konz. Schwefelsäure, rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure zeigen, daß die Nitroverbindungen in gleicher Weise mit Quecksilberbromid oder Eisenchlorid reagieren, und daß bei der trockenen Destillation sowohl der Huminsäure wie der Kohlen Phenolbildung eintritt.

Bei der Bildung der Kohlen haben meines Erachtens sowohl Cellulose wie Lignin mitgewirkt. [A. 187.]

Kieselgur zum Zurückhalten von Niederschlägen und Ölträubungen.

Von Dr. G. BRUHNS, Charlottenburg.

(Eingeg. 18. 7. 1921.)

Vor kurzem hat Zinkeisen (in dieser Zeitschrift 34, S. 356) meinen Hinweis auf die altbekannte Eigenschaft der Kieselgur, feinverteilte Niederschläge und Trübungen mittels einfacher Filterung entfernen zu helfen, durch die Mitteilung in sehr erfreulicher Weise ergänzt, daß man auch Ölträubungen auf demselben Wege leicht be seitigen kann.

Eine ganz ähnliche Wirkung schilderten ferner Litterscheid und Guggiari in einer Veröffentlichung (Chem.-Ztg. 1913, S. 677 und 690), welche die Bestimmung des aktiven Sauerstoffes in perborat haltigen Waschmitteln betrifft. Ein Sonderabdruck dieser Abhandlung ging mir von dem städtischen Untersuchungsamt in Hamm zu, dessen Vorstand Herr Dr. Litterscheid ist, und ich betrachte dies als Aufforderung, hier auch diese Anwendung der Kieselgur zu erwähnen, weil die Verfasser selbst der Zeitschrift nichts darüber eingesandt haben. Um die Fettsäuren der Waschmittel, deren Anwesenheit bei der Messung des abtrennabaren Sauerstoffes mittels Permanganat oder Jodkali und Thiosulfat usw. die Genauigkeit beeinträchtigt, auf möglichst einfache Weise und ohne Zersetzung des Perborates zu entfernen, setzt man sie mit überschüssiger Schwefelsäure in Freiheit. Höhere Erwärmung als auf 50—60° (zwecks Bildung der bekannten Fettschicht) muß hierbei offenbar vermieden werden, und ohne solche ist die feinverteilte Fettsäure nicht filterbar. Hier leistet nun der Zusatz von Kieselgur ebenfalls ausgezeichnete Dienste, man erhält sofort einen klaren Durchlauf. Auch bemerken die Verfasser noch, daß man die Gur nach dem Auffüllen im Meßkolben zufügen kann, um einen durch ihre Raumbeanspruchung entstehenden Fehler zu vermeiden.

Ich möchte den Wunsch ausdrücken, daß diese beiden erneuten Hinweise, für welche ich den Einsendern meinen besten Dank ausspreche, dazu beitragen mögen, die Aufmerksamkeit der Chemiker wieder in erhöhtem Maße auf die vorzüglichen Eigenschaften dieses billigen und ausgiebigen Hilfsmittels zu lenken. Das war ja auch der Zweck meiner ersten Veröffentlichung über den Gegenstand.

Bei der Anstellung einiger Versuche mit Flüssigkeiten, die emulgierte Fette enthielten, kam ich auf den Gedanken, ob auch Milch durch bloße Vermischung mit wenig Kieselgur und Durchlaufen durch ein gewöhnliches Papierfilter vollständig von den schwebenden Fett kugelchen befreit werden könnte. Schon der erste Versuch gelang sowohl bei Kuhmilch als auch bei der, das Fett in noch feinerer Verteilung enthaltenden Ziegennmilch. Der Durchlauf ist allerdings nicht wasserhell, sondern stark weißlich opalisierend, aber es läßt sich wenigstens bei Kuhmilch leicht zeigen, daß diese Trübung nicht von Resten der Fettkugelchen herrührt. Bei Zusatz einiger Tropfen

¹⁶⁾ Angew. Chem. 31, 237 [1918].

¹⁷⁾ Kolloidchem. Beihete 11, 165 [1919].

¹⁸⁾ Ber. 53, 2078 [1920].

¹⁹⁾ Angew. Chem. 31, 237 [1918].

starker Essigsäure wird der Durchlauf nämlich durchsichtig, besonders wenn man etwas anwärmst. Die in dieser klaren Flüssigkeit enthaltenen Eiweißstoffe fallen erst auf Zusatz von Salpetersäure als dicker weißer Niederschlag aus. Bei Ziegenmilch tritt diese Fällung anscheinend schon mit Essigsäure in ganz geringem Grade ein.

Da die Fettkügelchen der Kuhmilch nur Durchmesser von 0,0016 bis etwa 0,01 mm, im Mittel 0,0042 mm besitzen, diejenigen der Ziegenmilch noch kleiner sind und beide Arten bekanntlich selbst durch das beste Filterpapier restlos durchlaufen, so zeigt auch dieser Versuch in glänzender Weise die Wirkung der Kieselgur auf fein verteilte Stoffe.

Ich vermute daher, daß man auch **ölhaltiges Dampfwasser** durch Zusatz von Gur und einfache Filterung wird reinigen können. Leider fehlt es mir an einer bequemen Gelegenheit, um dies selbst zu versuchen. Es würde jedenfalls für manchen Fabrikchemiker von Bedeutung sein, wenn sich dies schnell ausführbare Verfahren bewähren sollte, und ich möchte zu Äußerungen der Leser dieser Zeitschrift auffordern, ob darüber bereits Erfahrungen vorliegen. Ich habe mich früher häufig in Fabriken mit öligem „destilliertem“ Wasser behilflich müssen; es verdarb manche Titrierlösungen und machte vor allem die Büretten fettig, so daß die Ablesungen ungenau wurden. Damals kannte ich die Wirkung der Kieselgur noch nicht, vielleicht hätte sie mir sonst viel Ärger erspart. Auch im großen wäre das Verfahren wegen seiner Einfachheit wohl anwendbar, wenn man die Gur in Filterpressen bringt und das Wasser hindurchleitet.

Nachschrift.

Die Schriftleitung legte mir einen Probeabzug der Einsendung des Herrn Dr. Großfeld (d. Ztschr. 34, S. 411) vor. Ich möchte jedoch dazu nichts weiter bemerken, als daß ich es aufmerksamen Lesern überlasse, meine Worte mit den Anführungen Großfelds zu vergleichen.

Die Mitteilung des Herrn Dr. Brauer (d. Ztschr. 34, S. 412) zeigt ebenfalls eine nützliche Verwendung der lose auf das Filter gebrachten Kieselgur, und so gibt es natürlich noch sehr viele andere.

Warum aber findet man in den Lehrbüchern über Analyse im allgemeinen und für Sondergebiete keinen Hinweis auf ein so wertvolles und altbekanntes Hilfsmittel? Ich habe die in meinem Besitz befindlichen Werke vergeblich danach durchforscht. Kennen die Verfasser es nicht, oder wissen sie es nicht zu würdigen? Beides ist doch wohl kaum anzunehmen. Oder ist es etwa nicht — standesgemäß, wie so manche andere praktische und besonders in Fabrikatorien verbreitete Vor- und Einrichtungen, die man in den Lehrbüchern vergeblich sucht? Manchmal hat mir aber auch schon die Erfahrung gezeigt, daß die Technik in praktischen Verfahrensarten der „Wissenschaft“ ganz erheblich „voraus“ sein kann. „Was kein Verstand der Verständigen sieht, das übt in Einfalt ein kindlich Gemüt“... [A. 175.]

31. Juli 1921.

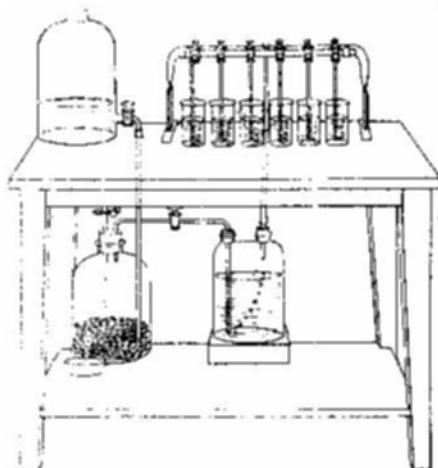
Dr. G. Bruhns.

Aus der Technik.

Schwefelwasserstoff-Entwicklungsapparat nach Franke.

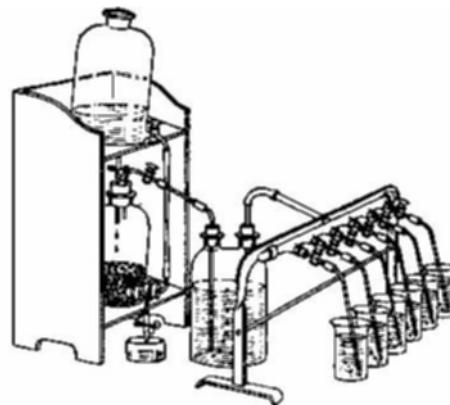
Von HERMANN ZELLER.

Alle im Handel befindlichen Gasentwicklungsapparate haben den Nachteil, daß sie bei längerem Stehen unbrauchbar werden dadurch, daß die zur Gasentwicklung dienende Substanz durch die Undichtigkeit der Apparate ständig Säure aufnimmt. Es ist erforderlich, stets eine



Reinigung oder neue Instandsetzung des Apparates vorzunehmen, was immer mit der Gefahr des Zerschlags verbunden ist, Verlust an Substanz bedeutet und daher verhältnismäßig große Unkosten und Umständlichkeiten verursacht. Der Apparat nach Franke beseitigt diese Mängel. Er besteht aus einer Klärflasche zur Aufnahme der Säure, aus einer Schale, die zur Aufnahme der abgelassenen verbrauchten Säure bestimmt ist, aus einer Woulf'schen Waschflasche, die mit Wasser zur Reinigung der Gase gefüllt wird und einem Gestell mit sechs oder mehr oder weniger Hahnstellen, an denen das entwickelte

Gas beliebig entnommen werden kann. Der Apparat ist stets gebrauchsfertig. Die verbrauchte Säure kann ohne Auseinandernehmen des Apparates entnommen werden. Es wird nicht mehr Säure gebraucht, als im Verhältnis dem Apparat Gas entnommen wird. Kein Umstellen



von Flaschen ist nötig. Ferner können beliebig viel Gasentnahmestellen angebracht werden, gewöhnlich 4—6. Der Apparat ist für das Laboratorium am besten geeignet. Die Abbildungen zeigen ohne weiteres die Anordnung der Apparatur, welche durch D. R. G. M. gesch. und durch die Firma Janke & Kunkel, Fabrik chemischer Apparate in Köln zu beziehen ist.

Eingelaufene Bücher.

Döring, Prof. Dr. Th., Analytische Chemie. Bd. I. Dresden u. Leipzig 1921. Verlag von Theodor Steinkopff. geh. M 12,—

Dorstewitz-Ottersbach, Drogenkunde. 2. Aufl. Sammlung Göschen. Berlin u. Leipzig 1921. Vereinigung wissenschaftl. Verleger Walter de Gruyter & Co. M 2,10 u. 100%.

Ebert, Prof. Dr. H., Anleitung zum Glasblasen. 5., umgearbeitete Aufl., herausgegeben von F. Hauser. Mit 73 in den Text gedruckten Figuren. Leipzig 1921. Verlag von Johann Ambrosius Barth. Geh. M 22,50, geb. M 28,—

Ehringhaus, Dr. A., Das Mikroskop, seine wissenschaftlichen Grundlagen u. seine Anwendung. Aus Natur und Geisteswelt, Bd. 678. Berlin. B. G. Teubner. kart. M 6,80, geb. M 8,80

Festschrift der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften. Zu ihrem zehnjährigen Jubiläum dargebracht von ihren Instituten. Mit 19 Textabb. u. einer Tafel. Berlin 1921. Verlag von Julius Springer. M 100,—, geb. M 130,—

Haselhoff, Prof. Dr. E., Agrikulturchemische Untersuchungsmethoden. Sammlung Göschen Nr. 470. Berlin u. Leipzig 1921. Vereinigung wissenschaftl. Verleger Walter de Gruyter & Co. Geh. M 2,10 u. 100%.

Hellbusch, Dipl.-Ing. E., Deutsch-englisch-französisch-spanisches Fachwörterbuch für den Chemikalienhandel u. d. anschließenden Gebiete. Berlin 1921. Geb. M 50,— Inland, M 125,— Ausland.

Hess, Dr. L., Über den Süßstoff Dulcin, seine Darstellung u. Eigenschaften. 2., erweiterte Aufl. Berlin 1921. Verlag von Julius Springer. Geh. M 10,—

Houben, Prof. Dr. J., Die Methoden der organischen Chemie (Weyls Methoden). I. Bd.: Allgemeiner Teil. Mit 2 Tafeln u. 730 Abb. 2., völlig umgearb. u. erweiterte Aufl. Leipzig 1921. Verlag von Georg Thieme. Geh. M 210,—, geb. M 225,—

Kossel, Prof. Dr. W., Valenzkräfte u. Röntgenspektren. Zwei Aufsätze über das Elektronengebäude des Atoms. Mit 11 Abb. Berlin 1921. Verlag von Julius Springer. Geh. M 12,—

Lunge-Berl, Taschenbuch f. d. anorganisch-chem. Großindustrie. 6., umgearbeitete Aufl. Mit 16 Textfig. u. 1 Gasreduktionstafel. Berlin 1921. Verlag von Julius Springer.

Mach, Prof. Dr. F., Jahresbericht f. Agrikulturchemie. Vierte Folge, I. 1918. Der ganzen Reihe 61. Jahrgang. Berlin 1920. Verlag Paul Parey. Geh. M 125,—

Meyer-Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie. II. Bd. 3. Teil. Bearbeitet von P. Jacobson. Vierte Abteilung. 1. u. 2. Aufl. Berlin u. Leipzig 1920. Vereinigung wissenschaftl. Verleger Walter de Gruyter & Co. Geh. M 220,—, geb. M. 250,—

Moll, Dr. Fr., Holzkonservierung u. Imprägnierung. Verlag: Der Holzmarkt, Berlin.

Nernst, Prof. Dr. W., Theoretische Chemie vom Standpunkte der Avogadroschen Regel u. der Thermodynamik. 8.—10. Aufl. Mit 58 in den Text gedruckten Abb. Stuttgart 1921. Verlag von Ferdinand Enke. Geh. M 141,—

Neuß, O., Beiträge zur Metallurgie u. andere Arbeiten auf chemischem Gebiet. Festgabe zum 60. Geburtstag für Prof. Dr.-Ing. E. H. Hans Goldschmidt. Mit 11 Abb. u. 1 Porträt v. Prof. Goldschmidt. Dresden u. Leipzig 1921. Verlag von Theodor Steinkopff. Geh. M 15,—