

interessierten oder zum Teil zu diesem Zweck von der Konferenz gewählter Länder.

Da sich in den Kommissionssitzungen sehr bald herausstellte, daß die medizinische resp. hygienische Seite von weittragender Bedeutung für die Beurteilung der Frage sei, wurde eine medizinische Unterkommission gebildet, der von deutscher Seite Geh. Rat Prof. Dr. K. B. Lehmann, Würzburg, Ministerialrat Dr. Frey und Prof. Dr. Curschmann, Wolfen angehörten. Es handelt sich hauptsächlich um die Frage, ob Bleiverbindungen im Anstreicherhandwerk von großer Bedeutung seien, und ob die sogenannte basophile Körnelung der Blutkörperchen für die Bleierkrankungsdiagnose von ausschlaggebender Bedeutung sei, und ob die früheren Statistiken über Bleierkrankungen, bei denen zweifellos der Hypochondrie, Hysterie und Simulation Tor und Tür geöffnet waren, zuverlässig seien.

Die deutschen Forscher vertreten die Ansicht und haben nachgewiesen, daß erst durch eine auf Blut, Harn und womöglich Fäzes ausgedehnte Untersuchung eine unbedingte Sicherheit der Bleidiagnose gegeben ist, und daß nur Statistiken von Wert sind, die diese Befunde zugrunde legen.

Bekanntlich bestehen ja schon in Deutschland länger als für die Verbraucher behördliche Verordnungen für die Einrichtungen und den Betrieb von Bleifarbenfabriken ebenso wie für andere Betriebe, die mit gesundheitsgefährdenden Materialien zu arbeiten gezwungen sind. Die Verordnungen für die Bleifarbenfabriken sind unter Mitarbeit des Vereins deutscher Bleifarbenfabrikanten entstanden. Die letzte ist im Januar 1920 erschienen, durch die die vorhergehende vom Jahre 1903 bedeutend erweitert und vervollkommen wurde. In dieser letzten, jetzt gültigen Verordnung ist bereits in einem Nachtrag ein Merkblatt für die ärztliche Untersuchung beigelegt, in dem die genauen ärztlichen Untersuchungsmethoden, speziell die Blut- und Harnuntersuchungen, angegeben sind. Nur wenn diese Merkmale positiv sind, kann mit Sicherheit von einer Bleivergiftung gesprochen werden. Die Frage, die nun den Ärzten in Genf vorgelegt wurde, hieß: „Erlaubt der gegenwärtige Zustand der Wissenschaft eine genaue Diagnose der Bleivergiftung?“.

Die Antwort lautete: „Die medizinische Wissenschaft ist schon lange in der Lage, mit Sicherheit typische und schwere Fälle von Bleivergiftung zu diagnostizieren.“

Die modernen Methoden der Diagnostik geben Spezialärzten die Möglichkeit,

1. die meisten der zweifelhaften Fälle von Bleivergiftung zu erkennen,
2. die fälschlich angegebenen Fälle auszuschalten,
3. die Bleiaufnahme und Bleivergiftung in einem früheren Zustand wie bisher zu erkennen.“

Mit diesen Feststellungen, die von den Ärzten einstimmig gefaßt worden waren, wurde zugegeben, daß alle Statistiken, die nicht als Basis die erst seit wenigen Jahren und bis jetzt nur in Deutschland in Gebrauch befindlichen Blut- und Harnuntersuchungsmethoden als diagnostisches Mittel zur Grundlage hatten, unbedingt ein falsches Bild geben müßten. Und auf die deutschen Statistiken stützten sich ja neben den englischen in der Hauptsache die Angriffe, weil sonst keine vorlagen, trotzdem aber auch in den deutschen Statistiken Todesfälle, Lähmungen infolge von Bleivergiftungen lange nicht in dem Maße in Erscheinung traten, wie es von den Verfechtern eines Bleiweißverbotes urbi et orbi verkündet wurde.

In Deutschland speziell haben sich die Verhältnisse in bezug auf Bleierkrankungen in dem letzten Dezennium ganz bedeutend verändert. Einsichtige Fabrikanten und Malermeister, also Produzenten und Konsumenten, eilten mit hygienischen Einrichtungen den Forderungen der behördlichen Verordnungen voraus, der Rest mußte sich wohl oder übel bequemen, im Interesse seiner Arbeiter und Angestellten seine Methoden und Fabrikeinrichtungen zu modernisieren, so daß selbst unter Zugrundelage der alten und zweifellos durch unsichere Diagnosen noch ungünstig beeinflußten Statistiken von einer Volksgefahr, wie es manchmal hinzustellen beliebt war, nicht gesprochen werden konnte. Daß natürlich unsere deutsche vorbildliche, staatliche Gewerbeaufsichtsbehörde bei der erweiterten Ein- und Durchführung der Maßnahmen gegen die Bleivergiftung ihr gut Teil mit beigetragen hat, möchte ich nicht versäumen, hier zu erwähnen. Auch der englische Regierungsvertreter konnte nachweisen, daß in den letzten Dezennien die Bleivergiftungsfälle bedeutend zurückgegangen seien, und zwar durch Einführung und Befolgung einschlägiger Verordnungen.

In 14 Kommissionssitzungen fand ein Vorschlag durch Majoritätsbeschuß Annahme, der kein Verbot des Bleiweiß als Anstrichfarbe darstellte, sondern Vorschriften anempfahl, Bleiweiß nicht mehr in trockenem Zustande, sondern nur in Öl angerieben, in allen beteiligten Staaten in den Handel zu bringen und ferner für die Maler und Anstreicher ähnliche Vorschriften zu erlassen, wie sie bereits in Deutschland durch die Verordnung vom Jahre 1905 eingeführt sind. In den folgenden Vollkonferenzen war es notwendig, nochmals die ganze Materie nach allen Richtungen hin durchzuberaten. Es gelang der französisch-belgischen Gruppe, der sich mit einer Ausnahme auch die Arbeitnehmer zugestellt hatten, den Vorschlag der Kommission gegenüber dem englisch-deutschen Standpunkt mit 45 gegen 44 Stimmen zu Fall zu bringen. Es zeigte sich hier die überaus große Gefol-

schaft Frankreichs von untergeordneten, zum Teil neuen Staaten, die ohne ein Eingehen auf alle gebrachten und noch so durchschlagenden Begründungen für die französische Auffassung stimmten. Hierdurch wurde dann ein Verbot für Innenanstrich den Ländern des Völkerbundes empfohlen mit Ausnahme von Eisenbahnhallen, Fabriken, Gewächshäusern u. dgl. Das Verbot für Innenanstriche hat außerdem noch verschiedene sonstige Einschränkungen, z. B. soll es erst nach sechs Jahren in Kraft treten. Außerdem ist es den einzelnen Staaten überlassen, noch weitere Ausnahmen zu gestatten usw. Soviel mir bekannt ist, wird in Deutschland von keiner Seite ein Widerspruch erfolgen, und der Vorschlag wird wohl in Bilde durch Reichstagsbeschuß sanktioniert werden. Wie sich die anderen Länder dazu stellen werden, ist noch fraglich, jedenfalls lauten die Nachrichten aus England augenblicklich so, daß der Vorschlag in England nicht ratifiziert werden wird, und zwar aus dem Grund, weil der englische Text einer bestimmten Stelle des Vorschlags sich dem Sinn nach nicht mit dem französischen Text des Vorschlags deckt. Eine Verpflichtung zur Ratifikation für einen Staat liegt überhaupt nicht vor. Im Falle aber die Ratifikation vollzogen ist, muß der betreffende Staat auch Gesetze oder Verordnungen erlassen, die den gefaßten Beschlüssen der Konferenzen entsprechen und ist auch ferner gezwungen, die von ihnen gefaßten Gesetze und Verordnungen ein Jahr nach Schluß der Tagung einer Konferenz strikte zur Ausführung zu bringen.

Wie es sich bei den langwierigen Verhandlungen herausstellte, ist auch Deutschland in bezug auf den Arbeiterschutz allen anderen Ländern weit voran. Kein anderes Land kann so ausgearbeitete Verordnungen zum Arbeiterschutz aufweisen wie Deutschland, und es ist sehr bedauerlich, daß die einschlägigen deutschen Verordnungen nicht schon vor den Verhandlungen in französischen und englischen Übersetzungen vorlagen. Seitens des Regierungsvertreters wurde uns gegenüber der Wunsch ausgesprochen, diese Übersetzungen in Genf noch herstellen zu lassen. Wir haben versucht, diesem Wunsche nachzukommen, leider verzögerte sich aber die Fertigstellung so, daß die zur Verteilung gelangenden Übersetzungen wenig Einfluß ausübten. Selbstverständlich wurde, wie bei allen internationalen Konferenzen, sehr viel hinter den Kulissen gearbeitet, aber auch durch Einladungen, durch marktschreierische Flugblätter, sogar durch Kinovorstellungen, es gab sogar Bleiweiß- und Milzbrandschnäppchen in den dem Versammlungsort zunächstegelegenen Restaurants.

Vom chemischen Standpunkt aus wurde die ganze Frage nur von wenigen Seiten ausgiebig behandelt, und zwar auffallenderweise nur von denjenigen Vertretern, die sich gegen ein Bleiweißverbot aussprachen, und daraus geht doch klar und deutlich hervor, daß eine Vertretung des Verbots oder eine Propagierung der Ersatzstoffe für Bleiweiß sich vom chemischen Standpunkt aus wissenschaftlich nicht begründen läßt.

Auch ein Moment des früher in England stattgehabten Kampfes wurde erwähnt, aber eine Diskussion entstand darüber nicht mehr. Vor ungefähr zwölf Jahren hat Prof. Baly mit Wort und Schrift darzutun versucht, daß in mit Bleiweiß gestrichenen Räumen sich eine flüchtige Bleiverbindung befände, die äußerst gesundheitsschädlich wirke und Bleivergiftungen erzeuge. Diese Ansicht, welche in England viel Staub aufwirbelte, wurde im Jahre 1913 von Prof. Armstrong und Prof. Klein auf das energischste bekämpft und scheint nun endgültig von der Bildfläche verschwunden zu sein.

Die Verhandlungen in Genf haben allen Teilnehmern, die dort waren, gezeigt, welch große Wichtigkeit das internationale Arbeitsamt und die alljährlich stattfindenden Konferenzen desselben haben, und es liegt im Interesse der deutschen Industrie, nichts zu versäumen und alle Arbeiten des internationalen Arbeitsamtes genau zu verfolgen, um nicht Überraschungen erleben zu müssen, daß durch Annahme von Vorschlägen Industrien geschädigt werden, die von dieser Seite keinerlei Schaden mutmaßen.

[A. 130.]

Über die Möglichkeit, aus bituminösen Gesteinen das Bitumen in seiner ursprünglichen Form zu isolieren.

Von E. HENTZE, Hamburg.

Aus dem chem. Laboratorium der Abteilung f. Bergbau d. Techn. Hochschule Berlin.
(Eingeg. 31.5. 1922.)

In Nr. 40 des laufenden Jahrganges dieser Zeitschrift berichtete J. Narbut-Dorpat über seine Versuche zur „Isolierung der organischen Substanz im estländischen Brandschiefer“. An diese Mitteilungen seien die nachstehenden Zeilen angeschlossen, teils als Bekanntgabe meiner Erfahrungen auf dem gleichen Arbeitsgebiete, teils als kritische Betrachtung der von Narbut angewandten Arbeitsweise.

Der wahre Aufbau der in der leblosen Natur als Minerale oder Gesteine auftretenden Kohlenwasserstoffverbindungen, abgesehen von den wenigen Salzen unorganischer Basen und organischer Säuren, wie Mellit, Oxalit, Whewellit, Doppelerit, ist eigentlich nur beim Erdöl dank der Untersuchungen Englers und seiner Schule und bei

manchen Erdgasen genauer bekannt. Dagegen sind die am Aufbau des organischen Teiles der Steinkohlen, Braunkohlen, Dysodyle, Sapropele, Saprokolle und der Bitumina der bituminösen Gesteine beteiligten Kohlenwasserstoffe größtenteils noch nicht einmal gruppenweise, geschweige denn einzeln genauer erforscht. Das sind Tatsachen, die sicherlich in nicht geringem Maße in der Entwicklungsgeschichte dieser Minerale und Gesteine ihre Gründe haben, denn auf der Stufenleiter der so überaus mannigfältigen Umbildungen von der organischen Substanz eines soeben abgestorbenen Lebewesens bis zu den uns heute vorliegenden mineralischen Kohlenwasserstoffen dürften Erdgas und Erdöl einerseits sowie vielleicht Anthrazit anderseits wohl ziemlich an der Spitze stehen, d. h. einigermaßen stationär und stabil gewordene Produkte sein, während ein großer Teil der Kohlen, Sapropele, Saprokolle und auch der Bitumina bituminöser Gesteine durchaus noch nicht diese Entwicklungshöhe erreicht hat, d. h. unter der Einwirkung der verschiedenen geologischen Faktoren, vor allem der Diagenese und der Dynamometamorphose, noch sehr veränderungsfähig ist. Außerdem sind der Erforschung von Erdgas und Erdöl die Wege verhältnismäßig geebnet durch den Umstand, daß diese sich auf Grund ihres Aggregatzustandes von anorganischen Mineralbestandteilen vorzüglich trennen, während der Trennung des organischen und des anorganischen Anteiles derjenigen Gesteine, die Kohlenwasserstoffe in mehr oder weniger festem Aggregatzustande enthalten, bedeutende Hindernisse im Wege stehen.

Bei meinen Untersuchungen bituminöser Gesteine ergab sich schon vor längerer Zeit u. a. auch der Wunsch, das Bitumen dieser Gesteine, also die in ihnen eingelagerten Kohlenwasserstoffverbindungen, von dem anorganisch-mineralischen Wirt zu trennen, ohne sie dabei zu verändern, da ich durch nebeneinander herlaufende, genau gleichartige Versuche mit bituminösen Gesteinen einerseits und den aus ihnen gewonnenen reinen Bitumina anderseits vergleichende Versuche anzustellen beabsichtigte, um den Einfluß der Mineralbestandteile und ihres Gefüges auf den Verlauf des Schmelzprozesses und auf die bei diesem Prozeß anfallenden Produkte kennenzulernen. Es erschien mir daher vor etwa zwei Jahren, ganz unabhängig von Narbutt, als der gegebene Weg, dasselbe zu versuchen wie dieser, und nicht das Bitumen vom Gestein, sondern das Gestein vom Bitumen zu trennen. Dabei habe ich fast denselben Weg eingeschlagen wie Narbutt, bin aber zu einem negativen Ergebnis gekommen und habe nunmehr andere Bahnen zur Erreichung meines Ziels finden müssen, worüber demnächst in der Zeitschrift „Petroleum“ berichtet werden wird.

Meine Versuche erstrecken sich — aus geologischen Gründen — auf zweierlei, sehr verschiedenartiges Material, nämlich auf die grüne Kieselgur der untersten Schichten des Kieselgurlagers von Ober-Ohe und Neu-Ohe in der Nähe von Unterlüß in der südlichen Lüneburger Heide, sowie auf estnischen „Ölschiefer“, den sog. Kukkersit, aus den Lagerstätten von Powando, Türpsal, Bahnhof Kochtel, Aits und Erras, sämtlich zwischen Wesenberg und Jewe. Während die diluviale Kieselgur als geologisch sehr junges Material aus Süßwasserbecken anzusprechen ist, gehört der estnische Kukkersit zu den geologisch ältesten silurischen „Ölschiefern“ und entstammt offenbar Meereslagunen oder Limanen, wie wir sie an der russischen Schwarzmeerküste heute kennen. Außer dieser entwicklungsgeschichtlichen Unterschiedlichkeit ist aber auch der anorganische Mineralbestand beider bituminöser Gesteine grundverschieden. Die Kieselgur besteht aus einer Anhäufung schwach ton- und kalkhaltiger Kieselsäureskelette von Diatomeen, die ein mikroskopisch außerordentlich feinmaschiges Gefüge haben und bei denen die Oberfläche im Verhältnis zum Volumen der Mineralbestandteile ungewöhnlich groß ist. Der Kukkersit hingegen stellt in seinen besten Stücken, d. h. in denjenigen Lagen, die die größten Schwelausbeuten liefern, ein vorwiegend toniges, etwas kalkhaltiges mergelartiges Gestein dar mit einem Verhältnis von Oberfläche zu Volumen der Mineralbestandteile, das durchaus dem Durchschnittswerte von Mergeln entspricht. Der Gehalt an Bitumen betrug bei meiner Kieselgurprobe rund 4 %, beim Kukkersit rund 28 %.

Um nun Gestein und Bitumen voneinander zu trennen, habe ich je 2 kg beider Gesteinsproben zunächst zwecks Entkalkung und Enteisenung etwa 14 Tage lang mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei alle 24 Stunden die Salzsäure abfiltriert und der Rückstand nach gründlichem Auswaschen mit lauwarmem Wasser abermals mit frischer Salzsäure übergossen wurde. Nachdem die auslaugende Salzsäure kalk- und eisenfrei abließ, folgte in gleicher Weise die Behandlung mit zunächst verdünnter, später bis 40 %iger Flußsäure, um langsam bei der Gur die Kieselsäureskelette zu zerstören und beim Kukkersit den Ton und andere Silikate in Lösung zu bringen. Die Kieselgur erforderte etwa 4 Wochen, der Kukkersit etwa 14 Tage für die Flußsäurebehandlung, zumal ich besonderen Wert darauf legte, zwecks Schonung des Bitumens in der Kälte zu arbeiten. Die Kieselgur hinterließ eine tief-olivgrüne, pastenartige Masse, die schnell eintrocknete und dann zu Pulver zerrieben werden konnte. Bei der Verschung der beiden so gewonnenen Produkte zeigte sich, daß die Entfernung der anorganischen Substanz nicht vollständig gelungen war, und so entschloß ich mich, meine Produkte mit demjenigen Lösungsmittel zu extrahieren, das sich für beide Gesteine als das wirksamste erwiesen hatte, mit Chloroform. Benzol, Äthylalkohol, Äthyläther, Schwefelkohlenstoff und Tetrachlorkohlenstoff haben gewich-

zentige Extraktionsausbeuten geliefert, die weit hinter Chloroform zurückstehen. Lediglich Aceton kam dem Chloroform ziemlich nahe. Der Chloroformextrakt der Kieselgur war nach Vertreiben des Lösungsmittels olivgrün, steif-knetbar und hat einen typischen, aber schwer definierbaren Geruch, ähnlich dem Geruch alter abgebrühter Teeblätter oder faulenden Heues. Der Extrakt des Kukkersits war tiefdunkelbraun und ebenfalls knetbar.

Um einen Vergleich zwischen dem so gewinnbaren Bitumen und dem Bitumen innerhalb seines Muttergestein anstellen zu können, habe ich nun, infolge der kleinen Ausbeute von rund 58 g statt der zu erwartenden 80 g an Kieselgurbitumen, entgegen meinem sonstigen Grundsatz, die, absolut genommen, ganz verkehrte Bilder gebende Verschmelzung in einer Glasretorte vorgenommen, die ich für relative Zwecke, nämlich lediglich zum Vergleich der Schwelprodukte aus bituminösem Gestein und aus „isoliertem“ Bitumen, als zulässig erachten konnte. Bei der Verschmelzung der „isolierten“ Bitumina habe ich vor der Beschickung der Retorte diese Bitumina, dem Gehalt ihres Muttergestein an Kiesel säure oder Ton und Kalk entsprechend, mit gebrannter Kieselgur oder einem Gemisch aus Ton und kohlensaurem Kalk innigst gemischt, um so die gleichen Wärmeleitungsverhältnisse wie in den fein gepulvert und absolut trocken in die Retorten gegebenen Gesteinen herzustellen und um etwa in Betracht kommende katalytische Wirkungen gleichartig zu gestalten. Ein Vergleich der Schwelausbeuten aus Kieselgurbitumen und Kieselgur selbst einerseits sowie aus Kukkersitbitumen und Kukkersit selbst anderseits zeigte nun aber, daß das „isolierte“ Bitumen der Kieselgur rund 1 % weniger, das des Kukkersits sogar rund 5 % weniger an flüchtigen Bestandteilen lieferte, als das des „Originalbitumen“ des Kieselgur- oder des Kukkersitgestein. Zudem war in beiden Fällen der Gehalt der anfallenden Teere an niedrigsiedenden Bestandteilen bei den Teeren aus „isoliertem“ Bitumen unvergleichlich viel größer als bei den Teeren aus „Originalbitumen“. Die Koks aus „isoliertem“ Bitumen waren kohlensstoffreicher als die anderen. Diese drei Tatsachen glaube ich vornehmlich darauf zurückführen zu sollen, daß in meinem „isolierten“ Bitumen doch keine dem „Originalbitumen“ gleichen Körper vorgelegen haben, trotzdem ich glaube, mit meiner Kaltbehandlung und meinen verdünnenden Lösungsmitteln schonender gearbeitet zu haben als Narbutt. Es scheinen weitgehende Veränderungen innerhalb des Bitumens statigfunden zu haben, zum mindesten Polymerisationen, deren Produkte bei der Verschmelzung cracken und so die zu großen Mengen an niedrigsiedenden Bestandteilen liefern. Die angewandte Methode führt also nicht, wie Narbutt glaubt, zur Isolierung der organischen Substanz, sondern sie liefert nur außerordentlich angereicherte, aber veränderte Produkte.

Mehr Erfolg erhoffe ich von der Anwendung eines ganz andersartigen Verfahrens zur Isolierung des Bitumens in seiner ursprünglichen Form, eines Verfahrens, das ich selber infolge anderweitiger Arbeiten noch nicht habe restlos ausprobieren können, das ich jedoch hier kurz andeuten möchte. Es handelt sich um die elektroosmotische Trennung des Bitumens von seinem Wirt nach dem Verfahren des Dr. Graf Botho Schwerin in Frankfurt a. M. D. R. P. Nr. 249 983 vom 1. 2. 1910 und Nr. 253 563 (Zusatz zu Nr. 249 983) vom 26. 1. 1911, D. R. P. Nr. 265 628 vom 20. 6. 1911 und Nr. 266 825 (Zusatz zu Nr. 265 628) vom 23. 8. 1912 und der Gesellschaft für Elektro-Osmose, jetzt Berlin SW, Lindenstr. D. R. P. Nr. 253 429 vom 29. 9. 1911, sämtlich Patentklasse 12d, Gruppe 1. Dieser Weg erscheint mir zur Isolierung des Bitumens gerade deshalb besonders günstig, weil meine mikroskopischen Untersuchungen einer großen Anzahl von Dünnschliffen bituminöser Gesteine ergeben haben, daß das Bitumen der „Ölschiefer“ vornehmlich an die Tonbestandteile der jeweiligen Muttergesteine gebunden ist, und weil die eingehende Untersuchung einer großen Zahl von „Ölschiefern“ Deutschlands, Tirols und Dalmatiens vermuten läßt, daß die Tone sogar in hohem Maße als Schulzkolloide für das Bitumen anzusehen sind, so daß durch die elektroosmotische Zersetzung dieser Schulzkolloide das Bitumen voraussichtlich in Freiheit gebracht werden kann. Die Hauptschwierigkeit für die Anwendung dieses Verfahrens besteht noch in der Aufsuchung eines geeigneten Suspensionsmittels für die fein gemahlenen Schiefer. Kali- oder Natronwasserglas erscheinen unbrauchbar. Am besten dürften organische Lösungsmittel der oben genannten Art unter Zusatz eines geeigneten schwachen Elektrolyten und unter Anwendung von Eindickungsmitteln sein, die diese Lösungsmittel nahezu auf das spezifische Gewicht der Gesteinspulver bringen. Auch bleibt zu untersuchen, ob nicht mittels Desintegratormühlen, wie etwa der Plausonschen Kolloidmühle, Suspensionen hergestellt werden können, die sich zur Elektroosmosierung eignen.

So aussichtslos auf der einen Seite die Anwendung des von Narbutt und mir benutzten Auslaugungsverfahrens wegen der Säurekosten und der Elektroosmose wegen des hohen Stromverbrauches zur Aufbereitung von „Ölschiefern“ im großen sind, so wichtig ist auf der anderen Seite die „Isolierung“ des Bitumens aus bituminösen Gesteinen in seiner ursprünglichen Form für die wissenschaftliche Erforschung des Bitumens selber, deren auch die Technik nicht entraten kann.

[A. 120.]