

Um diese Frage zu klären, wurde das Oleonaphtha (spezifisches Gewicht 0,910) mit den Oxyden verschiedener Metalle vermischt und dann in dünnen Schichten auf Glasplatten aufgetragen; diese wurden in einen vor Staub geschützten Glasschrank gelegt. Täglich um dieselbe Zeit wurde das Gewicht der Platten bestimmt, wobei auch der Kontrolle halber eine Platte mit einer Schicht einer Mischung von Oleonaphtha und Graphit gewogen wurde. Trotz der niedrigen Temperatur im Laboratorium (etwa 6°) veränderte sich schon während der ersten Tage das Gewicht der Platten sehr stark. Nach 6 Tagen ergab sich der größte Gewichtszuwachs bei den Platten mit Bleioxyd, das Gewicht der Platte mit Graphit aber hatte sich fast gar nicht verändert. Folgende Tabelle zeigt den Zuwachs (in Prozenten im Vergleich mit dem Gewichte des Oleonaphthas), den die Platten mit den Oxyden verschiedener Metalle aufwiesen:

1. PbO <sub>2</sub> . . . . . 1,28 %	10. MnO . . . . . 0,43 %
2. PbO . . . . . 1,22 %	11. FeO . . . . . 0,42 %
3. Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 0,92 %	12. ZnO . . . . . 0,39 %
4. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 0,61 %	13. MgO . . . . . 0,32 %
5. Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 0,56 %	14. CaCO <sub>3</sub> . . . . . 0,31 %
6. Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 0,51 %	15. CuO . . . . . 0,29 %
7. Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 0,47 %	16. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (natürlich) . . 0,19 %
8. NiO . . . . . 0,47 %	17. Graphit . . . . . 0,01 %
9. MnO <sub>2</sub> . . . . . 0,43 %	

Da die verschiedenen Oxyde mit einem ungleichen Quantum von Oleonaphtha vermischt wurden, und die aufgetragenen Schichten solcher Mischungen nicht gleich dick waren, so konnten die erhaltenen Resultate nicht als Hinweis auf die Aktivitätsstufe der verschiedenen Metalle dienen. Wenn man aber den Gewichtszuwachs der Platten 1—16 mit Platte 17 vergleicht, die einen Aufstrich von Oleonaphtha mit der Beimischung von indifferentem Graphit hatte, so ist ersichtlich, daß die Oxyde verschiedener Metalle die Oxydation des Oleonaphthas beschleunigen, indem sie mehr oder weniger energisch wirken.

Auf Grund dieser Beobachtungen wurden Versuche gemacht, Vaselineöl nach dem oben beschriebenen Verfahren zu oxydieren, aber unter Mitwirkung von kleinen Mengen Oxyde verschiedener Metalle (auf 30 g Vaselineöl 0,1 Oxyd), wobei die Temperatur der Ölbäder 150°, die Geschwindigkeit der Luft etwa 1200 l/st war. Nach sechsstündigem Luftzudrange unter Mitwirkung von verschiedenen Katalysatoren hatte das Vaselineöl folgende Verseifungskoeffizienten aufzuweisen:

1. Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 118	8. MnO <sub>2</sub> (natürlich) . . . . 71
2. MnO <sub>2</sub> (gefälltes) . . . . 115	9. ZnO . . . . . 70
3. Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 95	10. Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 61
4. PbO . . . . . 91	11. Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 58
5. Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 87	12. CuO . . . . . 45
6. CoO·Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 78	13. MnB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> . . . . . 39
7. CaO . . . . . 75	14. Ni <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . . 29

Es ergab sich ungefähr dieselbe Aktivierungsreihe der Metallverbindungen, die nach Meister bei der Einwirkung unlöslicher Sikkative auf das rasche Trocknen des Firnisses beobachtet wird.

Aus dem Vergleiche der Wirkungen verschiedener Katalysatoren ist ersichtlich, daß die gefällten Metalloxyde die Oxydation stärker beschleunigen. Da solche Oxyde sich in Säuren leichter lösen lassen, so konnte man die von ihnen bewirkte Beschleunigung der Oxydation der leichteren Bildung von löslichen Salzen dieser Metalle zuschreiben. Um diese Erwägung zu prüfen, wurden statt der Oxyde die Acetate der Metalle eingeführt, aber so, daß der Gehalt der Metalloxyde derselbe, gleich 0,1 g auf 30 g Vaselineöl, blieb. Die Luftzufuhr dauerte unter den früheren Bedingungen 6 Stunden, wobei die Verseifungskoeffizienten des Vaselineöls folgende waren: 1. essigsaures Mangan 146; 2. essigsaures Blei 109; 3. essigsaures Kobalt 94.

Auf diese Weise ergab es sich, daß auch in diesem Falle die Metalle die frühere Aktivierungsreihenfolge beibehalten hatten, nur daß ihre beschleunigende Wirkung auf die Oxydation stark gewachsen war. Unter Mitwirkung von essigsaurem Mangan stieg die Menge der Oxydationsprodukte bis 75 % auf Oleinsäure gerechnet.

Um den Einfluß zu bestimmen, welchen die Menge des Katalysators (Manganacetat) auf die Schnelligkeit der Oxydation des bis 150° erwärmten Solaröls ausübt, wurde die Luft mit einer Geschwindigkeit von 600 l/st zugeführt. Die erhaltenen Verseifungskoeffizienten sind:

Essigsaures Mangan	Verseifungskoeffizient
0,1 %	74
0,2 %	80
0,3 %	80
0,5 %	81

Wie man sieht, hat die Zunahme des Katalysators keinen großen Einfluß; kleine Mengen sind genügend.

Zur Gewinnung eines großen Quantums von Säuren ist es unumgänglich nötig, daß die zu oxydierenden Kohlenwasserstoffe in ihrer Hauptmasse die ganze Zeit mit dem Katalysator in Berührung

kommen. Das ist daraus ersichtlich, daß in den Fällen, wo bei den Versuchen zur Gewinnung größerer Mengen Säure eine sehr große Luftgeschwindigkeit angewendet wurde (etwa 2000 l/st), und infolgedessen der größere Teil des Vaselineöls sich aus dem unteren Teile des Apparates verflüchtigte und an den Wänden des Kühlers niederschlug, der Verseifungskoeffizient des erhaltenen Produktes sich nur um ein Geringes größer erwies als es beim Oxydieren desselben Öls ohne Katalysator der Fall war. Jedem Naphthakohlenwasserstoffe entspricht offenbar eine besondere für die Oxydation am meisten günstige Luftgeschwindigkeit, deren Größe ausschließlich von seinem Flüchtigkeitsgrade abhängt.

Bei langdauerndem Luftzudrange ist eine Gewinnung von Oxydationsprodukten bis 90 % möglich. Dieses Verfahren der Oxydation mittels Luft unter Mitwirkung von Katalysatoren wurde an verschiedenen Naphthaprodukten in Anwendung gebracht von Benzin bis Paraffin. Dabei ist die Beobachtung gemacht worden, daß leichte Destillate sich bei weitem schwerer oxydieren lassen als schwere, was sich teilweise dadurch erklärt, daß in diesem Falle eine schnellere Luftzufuhr nicht möglich ist, weil sonst der größte Teil der Kohlenwasserstoffe sich verflüchtigt.

Was den Mechanismus der Reaktion und die Konstitution der erhaltenen Produkte anbelangt, so sind die Forschungen in dieser Richtung noch nicht abgeschlossen und werden fortgesetzt. Die Konstitution der Oxydationsprodukte verschiedener Naphthamaterialien muß verschieden sein. Die Paraffinoxidationsprodukte stellen in ihrer Hauptmasse gesättigte Fettsäuren dar. Die Oxydationsprodukte hochsiedender Naphthaöle ergeben aller Wahrscheinlichkeit nach eine Mischung von ungesättigten Carbonsäuren, Oxsäuren und Laktonen, da ihr Verseifungskoeffizient der Säurezahl nicht gleich, und ihre Acetylzahl und Jodzahl groß ist. Die Untersuchung der Oxydationsprodukte leichter Naphthadestillate wird fortgesetzt. Die Oxydationsprodukte aller Naphthamaterialien liefern mit Ätzaugen Seife; letztere ergeben durch die Umsetzung mit Salzen der Schwermetalle entsprechende Metallseifen. Die Kupfersalze der Oxydationsprodukte schwerer Öle und des Paraffins im Gegensatz zu den Kupfersalzen der Naphthensäuren sind in Benzin unlöslich. In einer alkalischen Lösung reduzieren die Oxydationsprodukte der mittleren und höheren Naphthadestillate salpetersaures Silber. Die durch Oxydation erhaltenen Säuren aus höheren Fraktionen von Vaselineöl, dessen durchschnittliches Molekulargewicht 320 war (bestimmt nach Beckmann in einer Chloroformlösung), hatten ein Molekulargewicht von 420. Auf diese Weise fand bei der Oxydation nicht, wie es Charitschkoff annahm, Kondensation des Moleküls statt. Sein Irrtum ist leicht erklärlich, da die Moleküle der erhaltenen Säuren die Eigenschaft haben, in Benzollösung Komplexe oder Verbindungen zu bilden, wodurch bei zunehmender Konzentration der Lösung auch stets das Molekulargewicht zunimmt. Was die Behauptung Charitschkoffs anbelangt, daß bei Reduktion von Asphaltogensäuren mittels Jodwasserstoff Kohlenwasserstoffe entstehen, die bei weitem zäher sind als das Cerosin, aus welchem sie gewonnen werden, womit er bei der Oxydation das Eintreten einer Kondensation zweier oder mehrerer Naphthenmoleküle zu beweisen sucht, so darf man darauf hinweisen, daß unter diesen Bedingungen nicht nur eine Reduktion, sondern auch eine Veränderung in der Struktur des Kernes (aus sechs Gliedern werden fünf Glieder) stattfinden kann, was eben andere Verbindungen ergibt. [A. 39.]

## Studien über Torfteer.

Von E. BÖRNSTEIN und E. KARTZOW.

Aus dem Institut für organische Chemie an der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. am 25./4. 1921.)

### Die Phenole des Torfvergassungssteers.

In einer vor neun Jahren von E. Börnstein und F. Bernstein veröffentlichten Arbeit über die Phenole des Torfkokssteers waren weitere Mitteilungen über den bei der Torfvergasung nach Frank und Caro entfallenden Teer in Aussicht gestellt worden. Diese Untersuchungen, deren Fortführung in den zwischenliegenden Jahren durch äußere Umstände behindert war, haben wir neu aufgenommen und durchgeführt, soweit die beschränkte Menge des vorhandenen Rohmaterials das ermöglichte. Da nämlich der technische Betrieb der Torfvergasung inzwischen eingestellt ist, also neuer Teer nicht mehr hergestellt wird, auch die früheren Bestände daran gänzlich erschöpft sind, mußten wir uns auf die Bearbeitung der wenigen Kilogramm Rohsteer beschränken, die wir seinerzeit durch die Güte des Herrn Geh.-Rat N. Caro erhalten hatten. Es zeigte sich dabei, daß der Teer aus dem Vergasungsverfahren sich in Eigenschaften und Zusammensetzung — bis auf den geringen Kreosolgehalt — von dem Produkte der Torfverkokung nicht sehr wesentlich unterscheidet.

Der rohe Vergasungsteer bildet eine tiefschwarze Masse von butterartiger Konsistenz und teerartigem Geruch, mit spez. Gew. 0,946 bei 18°, Erstarrungspunkt 31°, enthält 2,76 % Wasser, 6,9 % Kreosot, 0,5 % freie Säuren, 20,4 % bis 330° destillierende indifferente Öle (worin ein Teil der erstarrenden Paraffine) und 68 % Pech (mit dem Rest der Paraffine). Schwefel und Stickstoff konnten qualitativ nachgewiesen werden.

Durch Destillation bis 330° zerfiel der Rohteer in:  
30,5 % Destillat (enthaltend 2,76 % Wasser),  
68,0 % Rückstand,  
1,5 % Gase und Verlust.

Das überdestillierte Ölgemisch wurde zur Gewinnung der Phenole mit Natronlauge ausgeschüttelt, die wässrig-alkalische Lösung durch Ausäthern von mit aufgenommenen indifferenten Ölen befreit, dann mit Kohlensäure übersättigt; die ausgefallenen Phenole wurden in Äther aufgenommen. Nach einer vorläufigen Zerlegung der so erhaltenen Öle durch fraktionierte Destillation zeigten die Fraktionen 203—205° und 220—225° bei der Prüfung nach Zeisel das Vorhandensein von Methoxylgruppen (Methylester mehrwertiger Phenole). Infolgedessen wurden alle bis 235° aufgefangenen Destillate wieder vereinigt und durch Kochen mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure entmethyliert, dann aus dem erhaltenen Gemisch freier ein- und mehrwertiger Phenole jene durch Übertreiben mit Wasserdampf von diesen geschieden.

In diesen beiden Gruppen ließen sich dann die folgenden Einzelphenole nachweisen:

**Phenol.** Die Fraktionen 180—185° und 185—190° wurden durch Digestion mit 5%iger Ammoniaklösung und Ausäthern von beigemengtem o-Kresol befreit, und das Phenol durch Säure in Freiheit gesetzt, welches nun bei 180—183° destillierte. Durch Darstellung von Phenolbenzoat (Schmelzp. 68°) und Tribromphenol (92°) wurde das Vorhandensein des Phenols als solches bestätigt.

**Kresole.** Es waren alle drei Isomeren vorhanden. o-Kresol, aus den nicht in Ammoniak gelösten Ölen der Fraktionen 180—190°, destillierte bei 188—190°, gab ein Bromierungsprodukt vom Schmelzp. 56° und bei der Kondensation mit Chloressigsäure nach Fischer bei 151° schmelzende o-Kresoxyessigsäure. Zur Trennung der m- und p-Verbindungen der höheren Fraktionen wurden die bei 190—203° aufgefangenen Anteile mit Chloressigsäure und Natronlauge in das Gemisch der Natriumsalze der Kresoxyessigsäuren übergeführt, das als schwerer löslich ausgeschiedene Salz der p-Verbindung abfiltriert, mit Salzsäure zerlegt und die freie Säure durch Umkristallisieren gereinigt; so zeigte sie den richtigen Schmelzp. 136°. Aus dem in der Mutterlauge enthaltenen Gemisch der Natriumsalze von o- und m-Kresoxyessigsäure wurden nach Fischers Vorschrift die freien Säuren dargestellt, heiß in Benzol gelöst und auf 40° abgekühlt, und so die o-Säure zur Kristallisation gebracht, die nach Umkristallisieren aus Wasser den richtigen Schmelzpunkt zeigte. Die aus der Benzolmutterlauge gewonnene m-Säure schmolz nach einer Kristallisation aus Ligroin richtig bei 101°. Das Mengenverhältnis der drei Kresole war: 31,5 % o-, 42 % m- und 28,5 % p-Verbindung.

Von Xylenolen konnte die 1,2,4-Verbindung aus der Fraktion 223—225° in kleiner Menge als festes Tribromxylenol vom Schmelzp. 169° gewonnen werden. Die gleiche Fraktion lieferte auch ein wenig 1,3,5-Xylenol in Form der entsprechenden Xylenol-essigsäure. Endlich erlaubt die Höhe des Siedepunktes und die beobachtete Färbung der Eisenchlorid-Reaktion in der Fraktion 210—212° auch die Anwesenheit von 1,3,2-Xylenol als wahrscheinlich zu bezeichnen.

Von zweiwertigen Phenolen fand sich das bei 245—250° destillierende und im Kühlerrohr erstarrende Brenzkatechin, bestätigt durch den Schmelzp. 104° und die grüne Eisenchlorid-Reaktion, als Entmethylierungsprodukt ursprünglich vorhandenen Guajakols, Spuren des 251—252° siedenden Homobrenzkatechins, entsprechend dem Kreosol des Rohteers.

In der Fraktion 290—300° konnte Pyrogallol durch seine Eisenchlorid-Reaktion und die Bildung des Triacetats nachgewiesen werden, dessen Anwesenheit auf dem Vorhandensein des Pyrogalloldimethylester im Rohteer beruhen dürfte, der sich auch im Torfteer von Elisabethfehn und im Buchenholzteer findet.

Für die Zerlegung des durch die große Zahl möglicher Isomere noch komplizierteren Gemisches der höheren Phenole waren die Mengen der erhaltenen Fraktionen zu gering. [A. 72.]

## Neue Farbstoffe und Musterkarten.

Von Prof. Dr. KRAIS.

Mitteilung aus dem Deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie in Dresden.

(Eingeg. 26./4. 1924.)

Über folgendes Neue ist seit unserem letzten Bericht<sup>1)</sup> Mitteilung zu machen:

**Actiengesellschaft für Anilin-Fabrikation, Berlin.**

Solaminrosa 2B und Solamingrau VL sind zwei neue hervorragend lichtechte substantive Baumwollfarbstoffe, die sich außerdem durch sehr gutes Egalisiervermögen auszeichnen; auch für Ätzdruck sind sie empfehlenswert, da sie sich rein weiß ätzen lassen.

Columbia-Echtlederbraun GX, BX, RX und 3R sind neue substantive Braunmarken, die besonders für Trikot- und Strumpffärberei geeignet sind.

Naphthogen-Reinblau GL ist ein neuer einheitlicher Entwicklungsfarbstoff, besitzt sehr gute Lichtecheit und ist mit Rongalit C weiß ätzbar.

Schwefel-Olivbraun A extra ist ein Schwefelfarbstoff, der ohne Nachbehandlung wasch- und lichtechte Färbungen gibt.

Protectol Agfa ist durch verschiedene neue Marken ergänzt und in den Anwendungsgebieten erweitert worden. Während schon im Mai 1922 die Marken „extra III“ und „extra IV“ erschienen waren, wurde im August 1923 das Protectol Agfa II ganz besonders als Zusatz zum Chromierungsbad in der Wollechtsfärberei empfohlen. Dazu kamen im Oktober 1923 noch die Produkte Protectol farblos fest und Protectol farblos fest konz., welche letztere Marke zweimal so stark wie extra IV und viermal so stark wie extra II ist. Die Produkte werden als Zusatz zu Waschbädern von Wolle, Kunstwolle und Halbwolle, beim Mercerisieren von Halbseide, beim Entbasten von Seide mit Natronlauge empfohlen, während sie sich nicht als Zusatzmittel zu Farbbädern eignen.

Metachrom-Olive D und Metachromgrün 3G, ferner Metachrombrillantblau BL sind wertvolle neue Produkte für die Wollechtsfärberei und geben Färbungen von vorzüglichen Echtheitseigenschaften.

„Militärtuche“ ist eine Musterkarte betitelt, welche die Melangen für die Militärtuche von 11 Nationen, hergestellt nach dem Metachromverfahren oder nach dem Chromechtverfahren, vorführt.

**Badische Anilin- und Soda-Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.**

„Die Badische Anilin- und Soda-Fabrik“ ist ein 237 Seiten starkes Prachtwerk in Quartformat betitelt, in welchem zunächst ein allgemeiner und historischer Teil die Entwicklung des Werkes und seine wichtigsten Fabrikationsverfahren schildert. Statistische Tabellen zeigen dann die Entwicklung seit 1865 nach Aktienkapital, Liegenschaften, überbauter Fläche, Arbeiterzahl usw. Hier auf werden das Werk Ludwigshafen mit seinen Anlagen und Betrieben, Fürsorgeeinrichtungen usw. und endlich die Stickstoffwerke beschrieben, alles an Hand einer großen Anzahl ausgezeichnet schöner Illustrationen.

Indanthrenbrillantblau R Teig, Indanthrengrün G dopp. Teig, GG dopp. Teig, Indanthrenbraun GG Teig, RT Teig sind 5 neue Marken, die dieses Farbensortiment erweitern. Hierbei ist das Brillantblau R von der älteren Marke Indanthrenblau RS durch größere Klarheit und Chlorenchtheit der erzielten Farbtöne unterschieden.

Indanthrenfarbstoffe auf Baumwollgarn; 54 Färbungen, in je 2 Tiefen hergestellt.

Indanthrenfärbungen auf mercerisiertem Baumwollgarn; 72 Färbungen in je 3 Farbtiefen.

Indanthrenfärbungen auf gebleichtem Satin, 12 Färbungen.

Indanthrenfarbstoffe auf Baumwollstück, 54 mit lauter verschiedenen Marken hergestellte Färbungen mit Angaben über die Licht-, Wasch-, Sodakoch-, Chlor-, Mercerisier- und Vulkanisier-echtheit.

**Leopold Cassella & Co., Frankfurt a. M.**

Kleines Handbuch der Färberei. I. Baumwolle und verwandte Fasern. Dritte, erweiterte Auflage, 1923. Dieses 475 Oktavseiten starke Buch enthält die Anwendungsvorschriften und Echtheitstabellen (nach den Prüfungsmethoden der Echtheitskommission der Textilfachgruppe des Vereins deutscher Chemiker ausgearbeitet) für die Diamin-, Diaminecht-, Immedial-, Hydron- und basischen Farbstoffe, für Färbungen auf Baumwolle in ihren ver-

<sup>1)</sup> Letzter Bericht s. Z. f. ang. Ch. 36, 596 [1923].