

XVIII. Spezifisches Gewicht.

XIX. Viscosität, vergleichend anzugeben.

XX. Quellungsvermögen.

XXI. Künstliche Alterung.

XXII. Struktur.

Reagenzien.

Aceton. Das Aceton soll chemisch rein und frisch über Kaliumcarbonat destilliert sein. Siedepunkt 56—57°.

Äther, wasserhaltig. Chemisch reiner Äther D. A. B. 5 wird mit 10 Vol. % Wasser geschüttelt und über demselben aufbewahrt.

Alkohol, absoluter. Gehalt 99,66—99,46%, spez. Gew. 0,796—0,797, Siedepunkt 78—79°.

Alkohol, 90 Vol.-%. 90 ccm Alkohol absolut ± 10 ccm Wasser.

Bariumchloridlösung. Sie enthält 122,6 g BaCl₂ + 2 H₂O im Liter.

Benzin (Normalbenzin Kahlbaum) für Asphaltbestimmung: spez. Gew. 0,695—0,705 bei 15°, Siedegrenzen 65—95°, bestimmt im Englerkolben mit Lebel-Henniger-Aufsatz. Dasselbe muß möglichst frei von Benzolkohlenwasserstoffen sein; höchstzulässiger Gehalt an diesen 2%.

Benzin für Paraffinunlösliches. Obere Siedegrenze 100°; darf beim Verdunsten auf Filterpapier keine sichtbaren Spuren hinterlassen.

Bromsalpetersäure. 90 g HNO₃ (s = 1,48) + 10 g Br.

Bromsalzsäure. 1000 ccm HCl (s = 1,13) + 13 ccm Br.

Chloroform. D. A. B. 5. Gehalt 99—99,4 HCCl₃, spez. Gew. 1,485—1,489, Siedepunkt 60—62°.

Chlorschwefellösung. 98 g Benzol + 2 g Chlorschwefel.

Essigsäureanhydrid, chemisch rein. Spez. Gew. 1,073, Siedepunkt 137°, Reinheitsprüfung wie bei Essigsäure D. A. B. 5.

Essigsäure, chemisch rein. Spez. Gew. 1,057 bis 1,064, Siedepunkt 118,5°, Reinheitsprüfung wie D. A. B. 5.

Ferriammonsulfatlösung, kaltgesättigte Lösung.

Kalilauge, $\frac{1}{2}$ n.-alkoholische. 1,5 g Ag NO₃ werden in 3 ccm Wasser gelöst und zu 1000 ccm Alkohol gesetzt, 3 g KOH werden in 3 ccm Wasser gelöst und abgekühlt der alkoholischen Silbernitratlösung zugesetzt. Die Lösung bleibt 24 Stunden unter Umschütteln stehen, wird dann filtriert und destilliert.

30 g mit Alkohol gereinigtes KOH werden in der gleichen Menge Wasser gelöst, abgekühlt und auf 1000 ccm mit dem vorbereiteten Alkohol aufgefüllt.

$\frac{1}{10}$ n. - **Kaliumpermanganatlösung** für Antimonbestimmung. 1. 3,1 g KMnO₄ werden in 1 l Wasser gelöst. Nach langerem Stehen wird durch ausgeglühten Asbest filtriert. 2. 0,25 g reines metallisches Antimon werden in einem 600 ccm Erlenmeyerkolben mit 12 bis 15 ccm konz. Schwefelsäure und 10—12 g Kaliumsulfat erhitzt, bis alles gelöst ist. Die Lösung wird auf 250 ccm mit Wasser verdünnt und 20 ccm konz. Salzsäure hinzugefügt. Nach dem Abkühlen auf 10—15° wird mit der Permanganatlösung bis zur schwachen Rosafärbung titriert.

$$1 \text{ ccm } \frac{1}{10} \text{ n. - KMnO}_4 = \frac{\text{Gewicht des metallischen Antimons}}{\text{ccm Permanganat}} = \text{Titer der Lösung.}$$

Kresol. Farblose Flüssigkeit. Spez. Gew. 1,039, Siedepunkt 198°.

Kuoxam. 50 g Kupfervitriol werden in 300 ccm Wasser auf dem Dampfbade gelöst, nach dem Erkalten gibt man tropfenweise sowiel Ammoniak zu, bis alles Kupferhydroxyd ausgefällt ist und sich durch Blaufärbung der Beginn der Wiederauflösung anzeigt. Der Niederschlag wird abgesaugt, ausgewaschen und noch feucht mit 25%igem Ammoniak bis zur Lösung versetzt. Die Lösung erfolgt im Erlenmeyerkolben unter Kühlung. Kuoxam ist im Dunkeln aufzubewahren. Haltbarkeit etwa 3 Wochen.

Magnesiamischung. 55 g kristallisiertes Magnesiumchlorid und 105 g Ammonchlorid werden unter Zusatz von etwas Salzsäure zu einem Liter gelöst.

Paraffinöl. Paraffin flüssig D. A. B. 5. Spez. Gew. 0,885, Siedepunkt über 360°.

Petroläther. Spez. Gew. 0,650—0,660, Siedegrenzen 30—80°.

Salpetersäure, konzentriert, chemisch rein s = 1,48. Die Salpetersäure ist besonders auf Schwefelfreiheit zu prüfen.

Salzsäure, konzentriert, chemisch rein s = 1,19.

Schwefelsäure, konzentriert, chemisch rein s = 1,84.

Soda-Salpetermischung, 5 : 3, schwefelfrei.

Tetrachlorkohlenstoff. Spez. Gew. 1,599 bis 1,60 bei 15°, Siedepunkt 76—78°. Darf beim Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure keine Gelbfärbung geben, beim Schütteln mit Wasser dürfen keine Chlorverbindungen in Lösung gehen. Die wässrige Ausschüttelung darf Jodzinkstärke nicht blau färben. 50 ccm CCl₄ dürfen beim Verdunsten keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

[A. 56.]

Der Harzgehalt des schwedischen Kienteers.

Mitgeteilt aus dem Laboratorium der Chem. Fabrik Flörsheim, Dr. H. Noerdlinger A.-G., Flörsheim a. M.

von A. CAROSELLI und CASP. SCHNEIDER.

(Eingeg. 10./2. 1925.)

Die nachstehende Arbeit wurde bereits im Jahre 1921 ausgeführt, konnte aber aus geschäftlichen Gründen bisher nicht veröffentlicht werden. Sie wurde veranlaßt durch einen Patentstreit, für dessen Entscheidung die einwandfreie Feststellung des Harzgehaltes im schwedischen Kienteer von Wichtigkeit war. Unter Harzgehalt war hierbei die Menge der im Kienteer in Form von Kolophonium enthaltenen Abietinsäure gemeint. In der einschlägigen Literatur waren einwandfreie Angaben darüber nicht vorhanden. Zwar findet sich bei Lunge-Berl¹⁾ die Behauptung, Kienteer enthielte 30% Harzsäuren, indessen stützt sich diese Behauptung lediglich auf die hohe Säurezahl des Kienteers. Diese kann aber als maßgebend für den Harzgehalt nicht angesehen werden, da der Kienteer außer Harzsäuren beträchtliche Mengen anderer Säuren z. B. Essigsäure, höhere Fettsäuren und Oxysäuren enthält. In einer eingehenden, die Zusammensetzung des norwegischen Holzteers behandelnden Arbeit von Mjøen²⁾ ist die Anwesenheit von Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure nachgewiesen worden. Über die Menge der vorhandenen Harzsäuren ist in dieser Arbeit nichts erwähnt. Knutström³⁾ gibt den Gehalt des Nadelholzteers an Harzsäuren mit 7% an.

Nachdem unsere Arbeit vollendet war, erschien eine Abhandlung von Marcusson und Picard⁴⁾ über die

¹⁾ Chem.-techn. Untersuchungsmethoden S. 542 ff. [1911].

²⁾ Z. ang. Ch. 25, 97 ff. [1902].

³⁾ Arch. f. Pharm. 1899, 525.

⁴⁾ Z. ang. Ch. 34, 201 [1921].

„Zusammensetzung von Hoch- und Tieftemperaturteeren“, in welcher auch über die Zusammensetzung von Kienteer berichtet wird, und die im wesentlichen zu denselben Ergebnissen gelangt wie wir. Indessen beschränkte sich die Untersuchung dieser Forscher auf eine einzige Sorte Kienteer.

Da es uns lediglich auf eine quantitative Isolierung des im Kienteer enthaltenen Harzes ankam, so verzichteten wir von vornherein auf eine nähere Untersuchung der übrigen Bestandteile.

Kienteer enthält im wesentlichen neben Harz, Fettsäuren, Oxysäuren, ein- und mehrwertige Phenole, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. Diese lassen sich trennen in solche Verbindungen, die alkalilöslich (Harz, Fettsäuren, Oxysäuren, Phenole) und solche die alkaliunlöslich sind (Aldehyde, Ketone, Alkohole, Kohlenwasserstoffe). Von den alkalilöslichen Stoffen kann ein Teil der Phenole durch Ausziehen mit Sodalösung abgetrennt werden. Durch Behandlung des sodalöslichen Teils mit Benzin werden die Oxysäuren und ein Teil der mehrwertigen Phenole abgeschieden. Der in dem Säuregemisch dann noch verbleibende Rest an Phenolen läßt sich durch Acetylieren in Soda unlöslich machen. Das schließlich verbleibende Gemisch von Harz und Fettsäuren wird nach der Methode von Twitchell durch Verestern getrennt.

Auf Grund dieser Erwägungen war unser Arbeitsgang gegeben. Wir hatten nur noch dabei zu berücksichtigen, daß die alkalischen und sodaalkalischen Lösungen des Harzes und der Fettsäuren an sich, besonders in Verbindung mit den Phenolen, ein nicht unbeträchtliches Lösungsvermögen für die in Alkalien unlöslichen Teerbestandteile besitzen, das einer Trennung durch einfache Extraktion erhebliche Schwierigkeiten entgegensetzt. Wir wählten deshalb den folgenden Weg.

Zur Untersuchung verwendeten wir den unter dem Namen „Umea-Teer“ bekannten hellen schwedischen Kienteer, sowie eine marktläufige Sorte dunklen schwedischen Kienteers.

Der vollkommen wasserfreie Teer wurde zunächst mit Wasser erschöpfend ausgeschüttelt, um ihm die wasserlöslichen Bestandteile zu entziehen. In dem wässerigen Extrakt wurde der Säuregehalt durch Titration bestimmt und auf Essigsäure berechnet.

Alsdann wurde der Teer mit einem Überschuß von 20%iger Kalilauge versetzt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Das überdestillierte, zunächst fast wasserhelle, am Licht allmählich braun werdende Öl hatte ein spez. Gew. von 0,951.

Der bei der Wasserdampfdestillation verbleibende Rückstand wurde darauf zur Entfernung der mit Wasserdampf nicht flüchtigen, alkaliunlöslichen Bestandteile mit Petroläther vollkommen ausgeschüttelt. Der Petrolätherauszug wurde gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Petroläthers verblieb ein dunkelgefärbtes dickflüssiges Öl vom spez. Gew. 1,041. Die nach der Petrolätherbehandlung verbleibende klare alkalische Lösung wurde darauf mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, der gebildete dicke Niederschlag mit heißer Sodalösung aufgenommen und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die hierbei übergehenden, stark nach Creosot oder Guajakol riechenden Öle sind leichtflüssig und zeigen ein über 1 liegendes spezifisches Gewicht.

Der nach dieser Wasserdampfdestillation verbleibende Rückstand des dunklen Kienteers wurde mit Äther ausgeschüttelt. (Bei Umea-Teer unterblieb diese Behandlung, da bei diesem der Rückstand der Wasserdampfdestillation eine vollkommen klare Lösung darstellte, während

der Rückstand der Wasserdampfdestillation aus dem dunklen Kienteer trübe war.) Aus dem Ätherauszug wurde nach dem Abdunsten des Äthers eine dunkelbraune salbenartige Masse erhalten.

Die bei den Teeren verbliebenen klaren sodaalkalischen Lösungen wurden mit verdünnter Schwefelsäure gefällt, und die ausgeschiedene zähe, schwarzbraune Schmiere in Äther aufgenommen. Hierbei ergab sich ein weiterer Unterschied zwischen Umea-Teer und dem dunklen Kienteer. Während der Niederschlag aus der Umeateerbearbeitung vollkommen vom Äther aufgenommen wurde, blieb beim dunklen Kienteer ein Teil des Niederschlages im Äther ungelöst, der durch Abnutschen der ätherischen Lösung als dunkelbraunes amorphes Pulver isoliert werden konnte.

Nach dem Abdestillieren des Äthers wurden die Massen mit Benzin erschöpfend ausgezogen. Es verblieb in beiden Fällen ein hellbraunes kakaoähnliches Pulver, das in verdünnten Alkalien vollkommen, in Sodalösung größtenteils löslich war (Oxysäuren).

Der in Benzin lösliche Teil wurde nach dem Abdestillieren des Benzins mit einem Überschuß von Essigsäureanhydrid zwei Stunden lang gekocht, mit Wasser versetzt, die Essigsäure vorsichtig mit Soda neutralisiert, der ölige Teil abgetrennt und dieser nach Zusatz von verdünnter Natronlauge mit Äther vollkommen extrahiert. Der durch verdünnte Schwefelsäure aus der Natronlaugelösung ausgefällte Rückstand wurde der Behandlung mit Essigsäureanhydrid usw. noch ein zweites Mal unterworfen, um alle acetylierbaren Bestandteile sicher zu entfernen. Die ätherischen Lösungen wurden vereinigt, der Äther abdestilliert, die anhaftende Essigsäure durch Auskochen mit Wasser entfernt und die verbleibenden Acetate gewogen.

Nach dem Ausfällen der alkalischen Lösung mit verdünnter Schwefelsäure verblieb bei beiden Teeren ein rotbraunes klebrigtes Harz, das aus einem Gemisch von Harz mit Fettsäuren bestand. Durch Veresterung der Fettsäuren nach Twitchell wurden diese von dem Harz getrennt, und es blieb ein in geschmolzenem Zustand durchsichtiges, rotbraunes, sprödes Harz mit der Säurezahl 187. Aus diesem Harz wurde durch Ausschütteln seiner ätherischen Lösung mit 1%iger Sodalösung, Ausfällen mit verdünnter Schwefelsäure unter Abkühlung und wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol eine weiße kristallinische Säure erhalten, die als Abietinsäure identifiziert wurde.

Nach vorstehendem Verfahren wurden erhalten:

	aus Umea-Teer %	aus dunklem Kienteer %
1. wasserlösliche Säuren (auf Essigsäure berechnet)	1,1	2,88
2. unverseifliche Bestandteile (Aldehyde, Ketone, Alkohole, Kohlenwasserstoffe)		
a) mit Wasserdampf flüchtige	8,66	13,96
b) mit Wasserdampf nicht flüchtige	32,7	31,01
3. Sodaunlösliche Bestandteile (Phenole)		
a) mit Wasserdampf flüchtige	3,32	5,94
b) mit Wasserdampf nicht flüchtige		18,48
4. Sodalösliche Bestandteile (Phenole)		
a) ätherl. Bestandteile (als Acetate bestimmt)	13,38	
b) ätherunlös. Bestandteile	—	10
5. Säuren (Fettsäuren, Oxysäuren, Harzsäuren):		
a) benzinunlös. Bestandteile (Oxysäuren)	12,8	8,9
b) Fettsäuren (als Äthylester bestimmt)	4,8	4
c) Harz	16,5	2,5

Die vorstehenden Zahlen zeigen, daß der Harzgehalt der schwedischen Kienteere und überhaupt ihre ganze Zusammensetzung je nach Provenienz und Herstellungsart sehr verschieden sind. Dabei wird auch der Harzgehalt des zur Verkohlung gebrachten Holzes eine wesentliche Rolle spielen.

[A. 28.]

Über die Radioaktivität und neuere Untersuchung der Quellen des Taunus.

Vorgetragen in der Sitzung des Bezirksvereins Frankfurt a. M.
am 30. 10. 1924

von Prof. Dr. F. HENRICH, Erlangen.

(Eingeg. 12.2. 1925.)

Der Begriff einer Quelle löst bei uns Menschen immer den Gedanken an etwas Angenehmes, Belebendes aus. Als Spender des allen organischen Wesen unentbehrlichen frischen und erfrischenden Wassers, sind die Quellen in Leben und Dichtung eng mit der Menschheit verbunden. Wer aber einmal an einer heißen Quelle stand, abends, wenn das Tagesgespräch verstummte und nur das leise Rauschen und Raunen des fließenden Wassers vernehmbar war, wer dabei plötzlich bald hier bald dort Dampfwolken aufsteigen sieht, die ihn geheimnisvoll umschweben, der kommt bald in eine gehobene Stimmung. Er erinnert sich der Homerlektüre seiner Jugend und bewundert neben der Schönheit auch die Naturwahrheit jener Stelle der Ilias, wo Achilles den Hektor zum Zweikampfe stellt, da wo die beiden Quellen des Skamandros beschrieben werden:

„Eine rinnt immer mit warmer Flut und umher ihr Wallt aufsteigender Dampf, wie der Rauch des brennenden Feuers.“

Und er versteht, warum die Völker des Altertums glaubten, daß Nymphen und Geister ihren Wohnsitz an den Quellen hätten, meist gute, freundliche und wohltätige, die Erschöpfen und Kranken Erquickung und Heilung bringen, wie das viele, besonders römische Inschriften berichten.

Ist dieser Glaube auch längst verblaßt, und hat die moderne Naturwissenschaft den Glauben ihrer Jünger auf eine ganz andere Basis gestellt, so konnte sie uns doch für die merkwürdigen Wirkungen des Quell- und besonders des Thermalquellenwassers keine Erklärung geben. Als man fand, daß künstlich bereitete, den natürlichen chemisch, wie physikalisch gleiche Wässer, durchaus nicht die gleichen heilsamen Wirkungen haben, daß also Ionisierung, Wärme u. a. allein die Ursache der Heilwirkung nicht sein können, da tauchte als Ausdruck für das rätselhafte Unbekannte, ein „Quellen-“ oder „Brunnengeist“ auf, ähnlich wie ja die Lebenskraft in den Beobachtungen der Biologen immer wieder zum Vorschein kam.

Zu Anfang dieses Jahrhunderts schien es, als ob man das, was man Quellengeist nannte, harmonisch in das System der modernen Naturwissenschaft einzufügen könnte. Als die ersten Radioelemente entdeckt waren und man Methoden gefunden hatte, Radioaktivität nachzuweisen, da zeigte es sich, daß radioaktive Substanzen in sehr geringer Menge, teils dichter teils weniger dicht gelagert, überall auf der Erde verbreitet sind. In allen Quellen, den kalten wie den warmen, fand man Radioaktivität, und es schien, als ob sie bei vielen, besonders den Mineral- und Thermalquellen gleichsam angereichert wäre. Hielt man das zusammen mit den überaus starken physiologischen Wirkungen des Radiums und mit der Tatsache, daß man in den Ruinen römischer Bäder mehrfach sehr stark radioaktive Quellen gefunden hatte, so waren die

Mediziner schon zu der Hoffnung berechtigt, den Quellengeist gefunden zu haben.

Für den Chemiker aber ergab sich die Aussicht, durch das Studium der Quellen Neues über die Natur und Herkunft der Radioaktivität zu erfahren, und vielleicht war es auch möglich, das Dunkel, das den Weg der Quellen in der Tiefe der Erde verhüllt, etwas zu lichten und Gesetzmäßigkeiten abzuleiten, die Aufschluß über Vorgänge im Innern der Erde geben. So wurde das Studium der Radioaktivität eifrig und erfolgreich in Angriff genommen, und ich gedenke an dieser Stelle auch der Arbeiten unseres so früh verstorbenen Kollegen Erich Bleier, der zuletzt hier in Frankfurt wirkte.

Zunächst einiges Allgemeine über Quellen. Wir unterscheiden besonders zwei Typen von Quellen: solche, die von atmosphärischen Niederschlägen ganz oder teilweise abhängig sind, und solche, bei denen das nicht nachzuweisen ist. Erstere wollen wir vadose, die zweiten juvenile Quellen nennen. Für uns waren nur die juvenilen Quellen von Interesse, von denen man annehmen muß, daß sie aus großer Tiefe kommen. Über ihre Bildung gibt es mehrere Ansichten, die sich zum Teil schroff gegenüberstehen. Nach der einen stammt auch das Wasser der immer mit konstanter Menge fließenden Quellen der Erdoberfläche. Ein Teil des in die Erde eindringenden oder darin vorhandenen Wassers muß in große Tiefe sinken, bis es die Möglichkeit erhält, als Quelle wieder an die Erdoberfläche zu gelangen. Es ist dadurch von den Schwankungen der atmosphärischen Niederschläge viel weniger abhängig als die gewöhnlichen Quellen. Die andere Theorie nimmt an, daß das Wasser juveniler Quellen vorher die Oberfläche der Erde nicht gesehen hat, daß es vielmehr dem vulkanischen Magna entstammt.

Bekanntlich nimmt die Temperatur der Erde mit wachsender Tiefe zu und im Mittel so, daß mit je 33 m Tiefe die Wärme sich um 1° erhöht. In rund 3 km Tiefe ist die Temperatur nahe der des siedenden Wassers, und in sehr großen Tiefen muß alles Gestein geschmolzen sein, zumal auch der ungeheure Druck der darüberliegenden Schichten darauf lastet. Man nimmt darum an, daß in entsprechenden Tiefen sich ein glutflüssiger Gesteinsbrei befindet, der neben den Bestandteilen der Lava größere Mengen von gelösten Gasen und Dämpfen enthält, so zwar, daß Gase, Salze und Mineralstoffe sich in innigster Durchtränkung und Vermischung befinden. Dies sogenannte Magma ist ein System, das nur durch den ungeheuren Druck des überlastenden Gesteins zusammengehalten wird. Vermindert sich dieser Druck, oder wird er gar plötzlich aufgehoben, so zerfällt das System weniger oder mehr stürmisch, die Gase und Dämpfe entweichen nach oben. Wasserdampf, so aus großer Tiefe kommend, kondensiert sich weiter oben und wird als Quelle an das Tageslicht befördert.

Eine solche Druckentlastung des Magmas kann nun in mehrfacher Weise stattfinden, besonders durch Einflüsse, die vulkanische Prozesse zur Folge haben, dann aber durch Spalten, Verwerfungen und Überschiebungen.

Nach der Kant-Laplaceschen Theorie war die Erde ursprünglich ein Gasball, der sich unter Kontraktion erst verflüssigte und dann an der Oberfläche verfestigte. Auf dieser Oberfläche spielten sich dann die geologischen Vorgänge und Schichtenbildungen ab. Bei der weiteren Kontraktion schrumpfte auch diese feste Erdkruste, und es entstanden Spalten, die bis in große Tiefe reichen konnten und deren Teile sich oft gegeneinander verschoben. Durch diese Verschiebungen entstand das, was die Geologen Verwerfungen und Überschiebungen nennen.