

gefärbt und enthielt augenscheinlich feine Suspensionen von Ruß. Das grau-schwarze Tetralin wurde sorgfältig abgehoben und ergab 125 g. Es wurde durch ein gewogenes Filter filtriert, um die erhaltene Rußmenge bestimmen zu können, und die Ausschüttelung des Papierbreies noch ein zweites Mal mit 100 g des filtrierten Tetralins ausgeführt. Danach wurde das abgezogene Tetralin wieder vom Ruß durch Filtration befreit. Es wurden nur 0,046 g Ruß gefunden. Bekanntlich braucht man zum Bedrucken von 100 kg Zeitungspapier etwa 3 kg Druckerschwärze, welche ihrerseits etwa 12% Ruß enthält. Die angewandten 50 g bedruckten Papiers müssen also etwa 1,5 g Druckerschwärze enthalten, oder 0,18 g Ruß. Gefunden wurden aber nur 0,046 g Ruß. Durch die Tetralinbehandlung wurden also nur 25,5% des vorhandenen Rußes entfernt. Dementsprechend war auch die nach dem Abschleudern des Tetralins und des Wassers aus dem Papierbrei gewonnene Papierfarbe immer noch grau und unterschied sich in der Farbe kaum von einer Folie, die zum Vergleich aus bedrucktem nicht extrahierten Zeitungspapier hergestellt worden war; von einem wirklichen Reinigungseffekt kann also unmöglich gesprochen werden. Zum mindesten ist er verschwindend gering. Auf einen Umstand sei noch besonders hingewiesen: Verfährt man wie Berl und Pfannmüller angeben und schleudert man Wasser und Tetralin von dem Papierbrei ab, so bleibt immer noch etwas Tetralin in demselben hängen, so daß er stark danach riecht. Einen derartigen Brei darf man aber wegen der dabei entstehenden Geruchsbelästigung nicht über die Papiermaschine gehen lassen. Es wird also wohl nichts anderes übrig bleiben, als den Papierbrei auszudampfen, um ihn einigermaßen geruchlos zu machen, und gleichzeitig die Reste von Tetralin, was bei der breiigen Konsistenz der Masse langsam geht, und viel Dampf kostet, wieder zu gewinnen. Zur Rektifikation von 100 Gewichtsteilen Tetralin werden 450 g Dampf gebraucht. Der Preis von 1000 kg Dampf beträgt etwa M 4,—.

Was nun die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens anbelangt, so muß auch diese unter Zugrundelegung der Berl-Pfannmüllerischen Zahlen als nicht vorhanden angesehen werden. Zurzeit kostet Natronlauge, techn. 33%ig M 20,—, Tetralin M 34,— für 100 kg und Altzeitungspapier im Großhandel M 8,— die 100 kg. Es müßten also gebraucht werden für 100 kg Altpapier:

100 kg Altpapier	M 8,—
2000 kg 1/10 n-Natronlauge	„ 4,80
20 kg Tetralinverlust	„ 6,80
Dampf zum Erhitzen des Papierbreies	„ 2,—
Dampf zur Destillation von 380 kg Tetralin	„ 6,84
Dampf zum Ausblasen des Papierbreies	„ —
Arbeit, Apparatur, allg. Unkosten usw.	„ —
	M 28,44

Es wurde gerechnet, daß von den angewandten 400 kg Tetralin 380 kg wiedergewonnen werden, also ein Verlust von nur 5% oder 20 kg entsteht. Wahrscheinlich ist dieser Verlust aber sehr viel höher, da man mit 400 kg Tetralin sicher nicht auskommt. Der Dampf zum Ausblasen des Papierbreies wurde nicht gerechnet, da es von Berl und Pfannmüller nicht vorgesehen ist, ebenso wurde für Arbeit nichts eingesetzt, sonst würde die Rechnung noch ungünstiger ausfallen.

Der Gesamtaufwand an Material und Dampf beträgt ganz gering gerechnet M 28,44 für 100 kg Papier. Nun kostet aber das Gemisch aus Holzschliff und Cellulose, wie es für Zeitungen benutzt wird, nur M 19,98:

15 kg Cellulose zu M 31,25	4,68
85 kg Holzschliff zu M 18,00	15,30

100 kg Stoffmasse	M 19,98
-------------------	---------

Das Berl und Pfannmüllerische Verfahren bedeutet also auch keine Verbilligung der Papiererzeugung, sondern eher eine Verteuerung um M 8,46. Niemand wird aber Altpapier anwenden, wenn er mit frischer Cellulose und frischem Holzschliff billiger und besser arbeiten kann.

Dem Berl und Pfannmüllerischen Verfahren steht nun das Verfahren des Verfassers gegenüber<sup>2)</sup>, das bereits mit größeren Mengen (4700 kg) betriebsmäßig ausgeprobgt wurde. Es beruht auf ganz anderer Grundlage.

<sup>2)</sup> „Zeitungsvorlag“ 1925, Nr. 44, S. 2927.

Da es praktisch unmöglich ist, den Ruß aus dem Papierbrei zu entfernen, wird eine leicht reduzierbare Druckfarbe angewandt, welche aus Braunstein und organischen Farben besteht, die durch schweflige Säure entfärbt werden kann. Die Farbe ist nicht teurer als die alte Rußfarbe. Werden nun Zeitungen mit dieser Farbe bedruckt, so können sie im Holländer durch Einleiten von wenig schwefriger Säure in ganz kurzer Zeit gebleicht und auf frisches Papier verarbeitet werden. Irgendwelche technische Schwierigkeiten oder Umstellungen kommen nicht in Betracht. Derartig entfärbtes Papier ist bereits anstandslos im Zeitungsgewerbe verdrückt worden. [A. 225.]

## Studien über binäre Flüssigkeitsgemische.

Von G. WEISSENBERGER, F. SCHUSTER und O. ZACK.

Aus dem zweiten chemischen Institut der Universität Wien.

(Eingeg. 21. Nov. 1925.)

Wir haben in einer Anzahl vorhergehender Arbeiten<sup>1)</sup> gezeigt, daß bestimmte binäre Gemische Molekülverbindungen enthalten, deren Gegenwart sich aus den Dampfdruckverhältnissen, aus der Mischungswärme und aus anderen Eigenschaften ableiten läßt. Wir haben auch die Wege angegeben, auf denen man zur Berechnung eines Maßes für die Stärke des Restkraftfeldes gelangt, das die organischen Stoffe in solchen Verbindungen betätigen.

Im folgenden seien nun einige Systeme mit Phenol und mit Tetrahydronaphthalin der Untersuchung unterworfen. Die Arbeitstemperatur betrug 20°, die von uns ausgebildete und beschriebene Arbeitsmethode blieb unverändert erhalten. In den Tabellen bedeutet c die molare Konzentration, bezogen auf den schwerflüchtigen Bestandteil des Gemisches, p' ist der nach Raoult-van't Hoff berechnete Dampfdruck, p der gefundene Partialdruck der flüchtigen Komponente, und  $\Delta$  die Differenz zwischen beiden.

Als Gegenkomponente zum Phenol oder zum Tetrahydronaphthalin wählten wir chlorierte Kohlenwasserstoffe und Essigsäureester. Frühere Untersuchungen haben uns gezeigt, daß Verbindungen, welche die Gruppe  $CCl_3$  enthalten, eine besondere Verwandtschaft zu aromatischen Kohlenwasserstoffen besitzen. Wir wählten nun solche Chlorkohlenwasserstoffe aus, die nicht die Gruppe  $CCl_3$  enthalten, jedoch eine verwandte Konstitution zeigen, um zu prüfen, wie sich dann die binären Systeme verhalten. Gegenüber Estern zeigen aromatische Verbindungen, welche eine Hydroxylgruppe enthalten, eine gewisse Affinität. Wir haben daher auch Systeme mit Essigsäureestern der Untersuchung unterworfen.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Resultate unserer Messungen an den binären Systemen mit Phenol.

Tabelle 1.

Phenol-Trichloräthylen				Phenol-Dichloräthylen			
c	p'	p	$\Delta$	c	p'	p	$\Delta$
0,5	18,6	37,1	+ 18,5	0,5	68,0	136,0	+ 68,0
1,0	28,0	44,2	+ 16,2	1,0	103,0	170,0	+ 67,0
2,0	37,3	50,1	+ 12,8	2,0	136,6	202,6	+ 66,0
3,0	42,0	52,9	+ 10,9	3,0	153,7	(220,2)	(+ 66,5)
4,0	44,8	53,5	+ 8,7	4,0	164,0	(234,2)	(+ 70,2)

Tabelle 3.

Phenol-Äthylechlorid				Phenol-Äthylidenchlorid			
c	p'	p	$\Delta$	c	p'	p	$\Delta$
0,5	20,7	33,7	+ 13,0	0,5	91,8	134,2	+ 42,4
1,0	31,5	42,5	+ 11,0	1,0	110,2	151,0	+ 40,8
2,0	41,9	52,0	+ 10,1	2,0	122,4	157,7	+ 35,3
3,0	47,2	56,0	+ 8,8	3,0	137,3	163,0	+ 25,7
4,0	50,3	57,8	+ 7,5	4,0	146,8	167,6	+ 20,8

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. W. Akad. [2] 133, 187, 281, 413, 425, 437, 449 [1924]; 1, 47, 57 [1925]; u. ff.

Tabelle 5.

Phenol-Essigsäuremethylester				Phenol-Essigsäureäthylester			
c	p'	p	Δ	c	p'	p	Δ
0,5	56,6	19,2	— 37,4	0,5	24,3	2,0	— 22,3
1,0	84,9	50,4	— 34,5	1,0	36,4	21,6	— 14,8
2,0	113,2	89,4	— 23,8	2,0	48,5	38,7	— 9,8
3,0	127,4	111,5	— 15,9	3,0	54,6	47,2	— 7,4
4,0	135,8	120,3	— 15,5	4,0	58,2	52,1	— 6,1

Wie ersichtlich, sind die Systeme 1—4 positiv, die Systeme 5 und 6 dagegen negativ. Die untersuchten Chlor-kohlenwasserstoffe geben also keine Molekülverbindung mit Phenol. Da auch die zugehörigen Kohlenwasserstoffe sich Phenol gegenüber neutral verhalten, folgt daraus, daß die Chlorierung das Restfeld der Kohlenwasserstoffe gegenüber Phenol nicht verändert. Die beiden Ester bilden aber Molekülverbindungen. Das Restfeld tritt dabei einerseits am Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe, anderseits am Sauerstoffatom der Carboxylgruppe, das doppelt an Kohlenstoff gebunden ist, auf. Die Verbindungen entsprechen dem Typus 1 : 2. Der Methylester hat die größere Affinität zum Phenol, während der Äthylester schwächer anspricht. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der allgemeinen Beobachtung, daß das Restfeld, welches organische Stoffe in Molekülverbindungen betätigen, beim Fortschreiten in einer homologen Reihe immer schwächer wird. Die Anhäufung von Atomen im Molekül bringt immer mehr den Ausgleich der Kraftfelder mit sich.

Wir wenden uns nun den Systemen mit Tetrahydro-naphthalin zu und fassen nachstehend die Ergebnisse unserer Versuchsreihen zusammen.

Tabelle 7.

Tetrahydronaphthalin-Trichlor-äthylen				Tetrahydronaphthalin-Äthyliden-chlorid			
c	p'	p	Δ	c	p'	p	Δ
0,25	11,1	12,0	+ 1,0	0,25	12,6	15,2	+ 2,6
0,5	18,6	20,5	+ 1,9	0,5	21,0	24,7	+ 3,7
1,0	28,0	31,8	+ 3,8	1,0	30,7	36,0	+ 5,3
2,0	37,3	44,0	+ 6,7	2,0	41,9	50,2	+ 8,3
3,0	42,0	50,7	+ 8,7	3,0	47,2	58,8	+ 11,6
4,0	44,8	52,4	+ 7,6	4,0	50,3	61,4	+ 11,1

Tabelle 9.

Tetrahydronaphthalin-Tetrachlor-kohlenstoff				Tetrahydronaphthalin-Essigsäure-äthylester			
c	p'	p	Δ	c	p'	p	Δ
0,25	18,8	19,9	+ 1,1	0,5	24,3	32,1	+ 7,8
0,5	30,1	32,4	+ 2,3	1,0	36,4	43,5	+ 7,1
1,0	44,4	47,4	+ 3,0	2,0	48,5	53,5	+ 5,0
2,0	59,4	63,8	+ 4,4	3,0	54,6	58,1	+ 3,5
3,0	67,4	73,0	+ 5,6				
4,0	72,0	77,3	+ 5,3				

Tabelle 11.

Tetrahydronaphthalin-Essigsäure-methylester			
c	p'	p	Δ
1,0	84,9	106,8	+ 21,9
1,5	101,5	114,0	+ 12,5
2,0	113,2	120,3	+ 7,1
3,0	127,4	128,9	+ 1,5

Die Systeme 7—11 sind sämtlich positiv. Das Tetrahydronaphthalin gibt also mit den untersuchten chlorierten Kohlenwasserstoffen keine Molekülverbindungen. Diese Feststellung ist deshalb wichtig, weil Tetrahydronaphthalin mit Chloroform und anderen Stoffen, welche die Gruppe  $\text{CCl}_3$  enthalten, Molekülverbindungen eingeht. Das Zustandekommen der Reaktion ist aber an die Gruppe  $\text{CCl}_3$  gebunden. Andere Chlorkohlenwasserstoffe betätigen, wie die angeführten Versuche zeigen, gegenüber Tetrahydronaphthalin kein Restfeld.

Tabelle 6.

Gegenüber den Essigsäureestern verhält sich Tetrahydronaphthalin neutral. Dies Verhalten entspricht ganz den bisherigen Erfahrungen, da zur Bildung von Molekülverbindungen mit den Essigsäureestern anscheinend nur jene Stoffe aromatischer Natur befähigt sind, welche eine Hydroxyl- oder eine Amidogruppe enthalten. Das Tetrahydronaphthalin ist als Kohlenwasserstoff von dieser Reaktion ausgeschlossen. [A. 223.]

## Beiträge zur Kenntnis der Herstellung von hydraulischen Bindemitteln aus Kupferschlacken.

Von G. AGDE und P. ASSMANN.

Mitteilung aus dem chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 26. Okt. 1925.)

Während des Krieges ist in Deutschland ein Verfahren eingeführt worden zur Aufarbeitung von mit Kupferlegiertem Altmetall auf Kupfer, bei welchem große Mengen von Schlacken entstehen, deren wirtschaftliche Verwertung erwünscht ist. Es werden bei diesem Verfahren die Altkupferlegierungen zunächst in Feines und Grobes geschieden, das Feine mit Kiesabbränden und Kohlegrus in Dwight-Lloyd-Apparaten agglomeriert und dann zusammen mit dem Groben und der im eigenen Betrieb entstandenen Raffinierschlacke im Wassermantelofen mit wechselnden Mengen Kalk und Eisen auf Schwarz kupfer verschmolzen. Die dabei abfallenden Schlacken wurden bisher auf die Halden gefahren; dem naheliegenden Gedanken, sie für die Herstellung von hydraulischen Bindemitteln zu verwenden, ist stets — ohne sorgfältige Nachprüfung — entgegengehalten worden, daß die in den Schlacken außer den Hydraulefaktoren in wechselnden Mengen vorhandenen Beimengungen Kupferoxyd (oder Kupferoxydul), Zinkoxyd, Eisenoxydul und Phosphorsäureanhydrid eine solche Verwertung verhindern.

Die vorliegende Abhandlung enthält die Darstellung einer Untersuchung dieser Fragen. Erfolgreich war dabei vor allem der an sich neue Versuch, diese Kupferschlacken auf Grund ihres Gehaltes an Eisensauerstoffverbindungen zu einem Erzzelement zu verwenden. Diese Untersuchungen haben ergeben, daß sich aus den Schlacken nicht nur ein Zement von normalen Eigenschaften herstellen läßt, sondern daß sich bei dieser Verarbeitung sogar wertvolle Produkte gewinnen lassen, und zwar insofern wertvoll, als die erzeugten Zemente teilweise Festigkeiten erreichen, welche die Normenfestigkeit übertreffen, außerdem besitzen sie zum Teil schon nach drei Tagen eine Druckfestigkeit, die höher als die von den Normen verlangte ist.

### Beschreibung der Schlacke.

Die zu den Untersuchungen benutzte Schlacke der Kupferhütte Trotha A.-G. zeigte glasige Struktur und schwarzgrüne, braunstichige Farbe; in Salzsäure war sie völlig löslich. Durch die Analyse wurden folgende Bestandteile gefunden:

	%	Säuren-O <sub>2</sub>	Basen-O <sub>2</sub>
SiO <sub>2</sub>	42,43	22,60	—
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,06	0,59	—
S	1,43	—	—
CaO	1,05	—	0,21
PbO	0,35	—	0,03
SnO <sub>2</sub>	0,40	—	0,09
FeO	13,20	—	2,94
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,73	—	0,52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,20	—	1,51
ZnO	5,64	—	1,11
CaO	23,45	—	6,70
MgO	3,75	—	1,49
K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	0,72	—	—
	23,19	—	14,80