

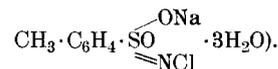
nicht gelöst werden, völlige Lösung dagegen sofort erreicht wird, wenn durch einige Tropfen Säure angesäuert wird: (I) und (II).

Bei der Oxydation von Phenanthrenchinondioxim mit wäßriger Lösung von Chloramin-T entsteht das Monoxim. Alkohole werden durch festes Chloramin-T zu den entsprechenden Aldehyden oxydiert. Hieraus geht hervor, daß es ein mildes Oxydationsmittel ist. So wurde auch Weiteroxydation zur Säure nie von uns beobachtet.

Nur in alkalischer Lösung wird zunächst Natriumhypochlorit abgespalten, wodurch sich erklärt, daß hier kein Unterschied in der Oxydationswirkung einer Hypochloritlösung gleicher Konzentration besteht. So konnten wir z. B. aus Benzildioxim glatt Diphenylfuroxan erhalten. Hier wie in einzelnen anderen Fällen dürfte die Anwendung von Chloramin-T bequemer sein als die Oxydation mit Hypochloritlösung.

Wir möchten uns nach unseren Versuchen der Auffassung Chatta ways¹⁾ und Engfeldts²⁾ über die Konstitution des Chloramin-T anschließen, wonach das

Natriumsalz des Chlorylimids der *p*-Toluolsulfonsäure vorliegt³⁾:



Mit dieser Formel ist auch die Elektronenformulierung Clarkes⁴⁾ vereinbar, wenn man betont, daß das positive Natriumion mit seiner Oktettstruktur dem als Anion wirkenden Reste des Moleküls gegenübersteht.

Der Saccharin-Fabrik A.-G., vorm. Fahlberg, List & Co., sowie Herrn Prof. Dr. A. Klages sagen wir unsern besten Dank für die freundliche Überlassung größerer Mengen „Mianin“ (Chloramin-T). Ebenso danken wir Herrn Prof. Dr. A. Skita ergebenst dafür, daß er die Mittel seines Instituts zur Verfügung stellte. [A. 86.]

³⁾ Vgl. auch A. Hantzsch, Ber. Dtsch. chem. Ges. 60, 667 [1927]: Erfahrungsgemäß bilden alle Verbindungen mit doppelt gebundenem Sauerstoff „Sauerstoffsalze“ und nicht „Stickstoffsalze“.

⁴⁾ S. G. Clarke, J. Kenyon, H. Phillips, Journ. Chem. Soc. 1927, 190.

Über die Lichtbeständigkeit des Acetons.

VON KARL WIESLER.

Forschungslaboratorium der Holzverkohlungs-Industrie A.-G., Konstanz.

(Eingeg. am 3. Juni 1927.)

Käufliches Aceton nimmt eine gelbliche Farbe an, wenn es dem Lichte ausgesetzt ist. Um die Spuren von Verunreinigungen, welche die Ursache dieses Verhaltens sind, zu entfernen, ist noch eine sehr sorgfältige Reinigung nötig. Solches besonders reine Aceton bleibt am Lichte farblos. Es erscheint nun naheliegend, zu schließen, daß nur die im Aceton vorhandenen Verunreinigungen unter dem Einfluß des Lichtes Veränderungen erleiden, daß chemisch reines Aceton aber vom Lichte nicht verändert wird. Eine experimentelle Untersuchung dieser Frage scheint bisher aber noch nicht vorzuliegen. Zu der vorliegenden Untersuchung wurde ein — von der Holzverkohlungs-Industrie A.-G. hergestelltes — chemisch reines Aceton verwendet, das am Lichte farblos bleibt und allen Anforderungen des D.A.B.VI¹⁾ entspricht, also von außerordentlicher Reinheit ist.

Unter den Prüfungsvorschriften des D.A.B. VI für Aceton ist die Prüfung der Permanganatbeständigkeit eine der strengsten. Sie lautet:

„Versetzt man 10 ccm Aceton mit 1 Tropfen Kaliumpermanganatlösung, so darf die Rotfärbung innerhalb einer Viertelstunde nicht vollständig verschwinden.“

Für diese Prüfung ist eine Lösung von 1 Teil Kaliumpermanganat in 999 Teilen Wasser vorgeschrieben. Man erhält mit reinem Aceton eine sehr blasse Rosafärbung, die schon bei Gegenwart äußerst geringer Mengen leicht oxydierbarer Verunreinigungen bald verschwindet; die Lösung ist dann fast farblos oder ganz blaßgelblich. Es gehört einige Übung dazu, den Moment des Verschwindens der schwachen Rosafärbung zu erkennen. Diese Vorschrift wurde bei der Untersuchung der Lichtbeständigkeit des Acetons benutzt, da sie es ermöglicht, die geringsten Spuren unter dem Einfluß des Lichtes entstandener Kondensations- oder Zersetzungsprodukte festzustellen. Die Dauer der Permanganatbeständigkeit gibt in erster An-

näherung einen Maßstab für die vorhandene Menge leicht oxydabler organischer Körper. 1 l Aceton, das 5 Stunden lang permanganatbeständig war, wurde in einer Flasche aus geschmolzenem durchsichtigen Quarzglas 4 Stunden lang den Strahlen einer Quecksilberdampfampe (künstliche Höhensonne von Heraeus, System Bach) ausgesetzt. Der Abstand der Flasche von der Lichtquelle betrug 20—25 cm. Die Flasche war mittels Glasschliffes mit einem Rückflußkühler verbunden und gegen Staubzutritt und Laboratoriumsluft geschützt. Nach der Belichtung betrug die Dauer der Permanganatbeständigkeit nur noch 6 bis 7 Minuten.

Das belichtete Aceton wurde aus einem Kupferkolben mit einer hochwirksamen Fraktionierkolonne²⁾ destilliert. Dabei wurden nur einige Kubikzentimeter als Vorlauf und Nachlauf abgetrennt; die ganze Hauptmenge ging bei nahezu konstantem Siedepunkt als reines Aceton über und zeigte wieder sehr hohe Permanganatbeständigkeit. Die Rosafärbung blieb eine halbe Stunde lang bestehen. Die unter dem Einfluß des Lichtes aus Aceton entstandene Substanz muß also bei der Fraktionierung des Acetons in den Vor- oder Nachlauf gegangen sein. Das reine Aceton wurde mit Permanganat versetzt und davon sorgfältig abdestilliert; dabei kam das Aceton nur mit Glas in Berührung. Dieses Destillat war — bei Prüfung nach D.A.B. VI — von gleich hohem Reinheitsgrad wie das Ausgangsmaterial; Dauer der Permanganatbeständigkeit 4½ Stunden.

Diese Behandlung — Belichtung mit der Quecksilberdampfampe, Rektifikation und Destillation über Permanganat — wurde noch neunmal wiederholt; die Vorläufe und Nachläufe der Rektifikation wurden gesammelt. Ihre Untersuchung ergab, daß in beiden reduzierende Stoffe enthalten sind. Der Vorlauf enthält eben nachweisbare Spuren von Acetaldehyd, der Nachlauf geringe Mengen von Wasser und von einer hochsiedenden viscosen Flüssigkeit, die im Vakuum unzersetzt destilliert,

¹⁾ Aceton ist erst in die 6. Auflage des Deutschen Arzneibuches neu aufgenommen worden, und zwar mit Reinheitsvorschriften, welche die weitgehenden Ansprüche der Pulverfabriken noch bedeutend übertreffen.

²⁾ Nach Peters u. Baker, Ind. engin. Chem. 18, 69 [1926].

wegen ihrer geringen Menge aber noch nicht identifiziert werden konnte.³⁾

Bei bereits wiederholt belichteten und wieder gereinigtem Aceton wurde die gleiche Lichtempfindlichkeit bzw. Unbeständigkeit gegen Permanganat beobachtet wie bei Aceton, das dem Lichte noch nicht ausgesetzt war. Dadurch wird es sehr wahrscheinlich gemacht, daß nicht eine von vornherein in kleinen Mengen vorhandene Verunreinigung des Acetons für die geringe Lichtbeständigkeit verantwortlich zu machen ist, sondern daß das Aceton selbst unter dem Einfluß des Lichts immer wieder eine chemische Veränderung erleidet.

Daß bei Rektifikation aus dem Kupferkolben das Aceton nicht verändert wird, wurde durch einen Blindversuch festgestellt, indem chemisch reines Aceton aus dem Kupferkolben fraktioniert wurde ohne vorher-

³⁾ Auch unbelichtetes „reinstes Aceton“ ergibt bei sorgfältiger Fraktionierung einen Vorlauf, der sehr geringe Spuren von Acetaldehyd enthält; dagegen fehlt hier der aus belichtetem Aceton erhaltene, oben beschriebene Nachlauf.

gehende Belichtung. Der Reinheitsgrad des Acetons wurde unverändert gefunden.

Zusammenfassung:

Chemisch reines Aceton, das nach der Prüfungsvorschrift des D. A. B. VI gegen Permanganat beständig ist, entspricht nach der Bestrahlung mit ultraviolettem Lichte nicht mehr dieser Vorschrift.

Unterwirft man das bestrahlte Aceton einer sorgfältigen Rektifikation, so erhält man einerseits wieder ein Reinaceton von hoher Permanganatbeständigkeit, andererseits einen Nachlauf, der die durch die Belichtung entstandenen gegen Permanganat unbeständigen Verunreinigungen enthält.

Es handelt sich hierbei nicht etwa um eine im Aceton von vornherein enthaltene, gegen Licht unbeständige Verunreinigung, sondern um eine photochemische Veränderung des Acetons selbst.

Auf Grund dieser Ergebnisse wäre zu fordern, daß Aceton, welches den Anforderungen des D. A. B. VI in bezug auf Permanganatbeständigkeit entsprechen soll, vor Licht geschützt aufzubewahren ist. [A. 80.]

Über die Untersuchung der Straßenteere.

Von Dipl.-Ing. W. SCHÄFFER.

Hessische Chemische Prüfungsstation und Chemisches Untersuchungsamt Darmstadt.

(Eingeg. 31. Dezember 1926.)

Die Anwendung von präparierten Teeren zur Straßenbefestigung ist in Deutschland noch nicht alt. Die in England und anderen Ländern schon länger erzielten Erfolge und auch die guten Ergebnisse, die bereits in Deutschland erlangt wurden, lassen eine größere Ausdehnung des Teerstraßenbaues erwarten.

Im allgemeinen unterscheidet man zwei Arten von Straßenteerung, eine Oberflächen- und eine Innenteerung. Erstere wird meistens für Fußwege und weniger stark mit Verkehr belastete Straßen angewandt, um die noch gut erhaltenen Decken zu schützen und die sonstigen Vorteile, wie Verringerung des Staubens und rascheres Abfließen des Wassers, zu genießen. Innenteerung wird bei Neuchaussierung verwendet, um das unter der Oberfläche liegende Gestein zu festigen, wobei die Aufgabe des Teeres der des Zementes in Beton ähnlich ist. Die Ausführung erfolgt nach den verschiedensten Methoden, von denen hier nur das Kition- und Magnonverfahren erwähnt werden soll¹⁾.

Die Grundlage für die Haltbarkeit einer Teerstraße ist zunächst wie bei allen Baumaterialien die Güte der Rohstoffe. Speziell sei hier auf den einen Bestandteil, den Teer, näher eingegangen.

Normen über die Zusammensetzung eines für Straßenbauzwecke geeigneten sog. präparierten Teeres bestehen nicht. Zwar hat der Ausschuß für Teerstraßenbau der Studiengesellschaft für Automobilstraßenbau ein „Vorläufiges Merkblatt für Oberflächenteerung“ herausgebracht, das als Anhalt für die Begutachtung eines Präparates dienen kann. Leider aber sind die Grenzen für die einzelnen Bestandteile so groß und die Erfahrungen über die möglichst vorteilhafte Zusammensetzung so gering bzw. der Öffentlichkeit so wenig bekannt, daß eine genauere Erforschung von großem Interesse wäre. Insbesondere ist die Frage des Verhältnisses von Teer zu Stein und Klima noch ungelöst.

Unabhängig von diesen Tatsachen wird der Bedarf an präparierten Teeren immer größer. Die Folge davon wird sein, daß auch minderwertige Produkte hergestellt

werden, die dem Verbraucher Schaden bringen müssen, wenn er sie nicht vorher auf die Zusammensetzung und das physikalische Verhalten prüfen läßt. Diese chemische Untersuchung kann aber nur dann allgemein gültige Werte ergeben, wenn die Methode als Standardmethode festgelegt wird.

Es sind also zwei Faktoren, die der Klärung bedürfen:

- I. Wie muß ein Teer zusammengesetzt sein, um Klima- und Bodenverhältnissen gerecht zu werden?
- II. Wie muß ein Teer untersucht werden, um ein allgemein gültiges Bild seiner Zusammensetzung zu ergeben.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften werden in obenerwähntem Merkblatt besprochen. Ob sich die Grenzen für alle klimatischen, geologischen und mineralogischen Verhältnisse als genügend erweisen, kann von hier aus nicht festgestellt werden. Zu wünschen wäre nur, daß möglichst bald weitere Untersuchungsergebnisse auch von seiten der Praxis in die Öffentlichkeit gelangen würden. Daß z. B. jeder Gehalt an Wasser oder Rohteersäuren zu verwerfen ist, steht außer Zweifel. Ob aber ein Produkt mit mehr als 12% Anthracenöl, sagen wir 25%, zu verwerfen ist, bleibt zum mindesten zweifelhaft.

Von verschiedenen Stellen ist auf die Bestimmung der Spannung, d. h. Temperaturunterschied zwischen Tropf- und Erstarrungspunkt, hingewiesen worden, um die Güte des Produktes zu kennzeichnen. Von anderer Seite wird die Wichtigkeit der Spannungsermittlung bezweifelt und der Gesteinsart eine wesentlichere Rolle zugemessen. Gerade diese Tatsache bedürfte eingehender Klärung aus der Praxis. Ferner wäre die Bedeutung des freien Kohlenstoffes zu ermitteln oder des Rückstandes, d. h. des Peches, überhaupt. Kurz, welche Aufgaben haben die einzelnen Bestandteile und einzelnen physikalischen Eigenschaften und wie wirken sie sich für- oder gegeneinander aus?

Die Beantwortung dieser Frage wird noch längere Zeit ausstehen. Sie wird aber Positiveres ergeben, als

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 39, 1450 [1926].