

Der Nachweis von Kohlenteerpech in natürlichen und Petroleumasphalten neben Kolophonium.

F. J. NELLENSTEYN und J. C. M. SAUERBIER.

Staatliche Prüfungsanstalt für Straßenbau, Delft.

(Eingeg. 3. Juni 1929.)

Asphalt, bestimmt für Kabelgarniturvergußmassen, darf kein Kohlenteerpech enthalten, da dieses beim Schmelzen mit Mineralölen oder Paraffinkohlenwasserstoffen Kohlenstoff abscheidet. In Teerprodukten kommen verschiedene Phenole vor, wie Phenol, die drei isomeren Kresole und höheren Homologe. In Asphalt fehlen diese Phenole. In der Praxis untersucht man deshalb die Vergußmassen auf Phenole nach der Graefeschen Vorschrift: Man kocht 2–5 g der Masse 5–10 Minuten mit 20 ccm einer 1-N-NaOH-Lösung, kühlt und filtriert. Wenn das Filtrat dunkel gefärbt ist, so ist es zu reinigen durch Zusatz von festem Natriumchlorid. Bei der klaren Lösung werden nun einige Kubikzentimeter einer frisch bereiteten Diazobenzolchloridlösungslösung zugefügt.

Später wies Grafe in seinem „Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteer-Industrie“ darauf hin, daß man besser diazotierte Sulfanilsäure verwenden könnte, was wir auch festgestellt haben¹⁾. Die Handbücher erwähnen noch immer die Reaktion mit Diazobenzolchlorid, obgleich die Reaktion mit diazotierter Sulfanilsäure in jeder Hinsicht vorzuziehen ist. Bei Gegenwart von Phenolen tritt bei dieser Reaktion Rotfärbung ein, manchmal entsteht sogar ein roter Niederschlag.

In der Praxis wird Asphalt für Isoliermaterial oft gemischt mit Kolophonium. Dieses Kolophonium gibt die Reaktion mit diazotierter Sulfanilsäure und auch mit Diazobenzolchlorid, ist aber als Zusatz zu Asphaltisoliermaterial nicht zu beanstanden. Weiter zeigte es sich auch, daß geblasene Asphalte eine undeutliche Diazoreaktion geben. Eine positive Diazoreaktion ist also noch kein Beweis für die Anwesenheit von Phenolen. Eine negative Reaktion dagegen schließt phenolartige Körper aus. Da die Diazoreaktionen keine scharfe Trennung zwischen phenolhaltigen und phenolfreien Materialien geben, hat u. a. Marcusson versucht, durch eine zweite Reaktion, wobei nicht nur die Isoliermaterialien selbst, sondern auch die daraus abgeschiedenen „Asphaltene“ mittels der Diazoreaktion geprüft werden, eine bessere Trennung zwischen phenolhaltigen und phenolfreien Materialien zu erreichen. Die Marcussonsche Reaktion hat uns aber keine verlässlichen Resultate gegeben. Eine Methode nach E. Kindscher und Ph. Lederer²⁾ hat den Nachteil, wenig empfindlich zu sein.

Ausgehend von der Tatsache, daß verschiedene Phenole einen verhältnismäßig niedrigen Siedepunkt haben, versuchten wir, mittels Destillation eine Trennung zu erhalten und das Destillat mit der Diazoreaktion zu prüfen. Auch dieses Verfahren gab keinen guten Erfolg und ebensowenig, wenn wir die gewöhnliche Destillation durch Wasserdampfdestillation ersetzten.

Weil die Phenole und besonders Phenol selbst einigermaßen in Wasser löslich sind, nicht aber die Harzsäuren des Kolophoniums, versuchten wir die folgende Methode. Das Material wird gekocht mit Natronlauge, der wässrige Extrakt angesäuert und filtriert, das Fil-

trat alkalisch gemacht, wieder filtriert und mittels der Diazoreaktion geprüft. Auch auf dieser Weise waren die Ergebnisse ungenügend.

Folgende Methode gab schließlich sehr befriedigende Resultate. Diese Reaktion gründet sich auf das Verhalten der Phenole gegenüber dem Millonschen Reagens³⁾.

Teerprodukte, die Phenole enthalten, geben dabei eine positive, Asphalte und Kolophonium eine negative Reaktion. Sehr hoch abdestillierte Teerprodukte, wie z. B. einige Hartpeche, geben keine Reaktion mit dem genannten Reagens, aber ebenfalls nicht mit Diazobenzolsulfonsäure oder Diazobenzolchlorid, weil die Phenole hierin fast fehlen.

Herstellung des Reagens. 1 ccm Quecksilber wird in einem 100-ccm-Erlenmeyer übergossen mit 10 ccm konz. HNO₃ (spez. Gewicht 1,4) und unter den Abzug gestellt, bis das Quecksilber sich gelöst hat (15 Minuten). Der Lösung werden 17,5 ccm Wasser zugesetzt, und wenn sich basisches Salz ausscheidet, wird dieses mit einigen Tropfen Salpetersäure wieder gelöst. Nachher wird 10%ige Natronlauge tropfenweise und unter sorgfältigem Rühren hinzugefügt, bis kein bleibender Niederschlag mehr entsteht. Dann werden 2,5 ccm verdünnte Salpetersäure (1 vol. Teil HNO₃ s. G. 1,4 zu 5 vol. Teilen verdünnt) hinzugefügt und alles wird gut gemischt. Diese Lösung ist höchstens einen Tag haltbar.

Ausführung der Probe. 10 g Material werden 20 Minuten gekocht mit ungefähr 25 ccm 1-N-NaOH. Man filtriert und fügt Salpetersäure hinzu bis zu schwach alkalischer Reaktion. Einengen bis 5–10 ccm. Zu 5 ccm werden 5 ccm des Millonschen Reagens zugefügt. Das Reagensgläschen, in dem sich das Gemisch befindet, wird nun in ein Becherglas mit kochendem Wasser gestellt und eine halbe Stunde auf 100° gehalten. In Zweifelsfällen ist ein Blankoversuch zu empfehlen.

Die Reaktion wird ausgeführt mit:

- | | |
|--|---------------------|
| 1. Asphalt (Shelfalt) | keine Färbung. |
| 2. geblasenem Asphalt (Panmex) | „ „ |
| 3. Trinidad-Asphalt | „ „ |
| 4. Kolophonium | „ „ |
| 5. Asphalt (Shelfalt) + 20% Kolophonium | „ „ |
| 6. Steinkohlenteerpech | starke Färbung. |
| 7. Asphalt (Shelfalt) + 2% Steinkohlenteer (holländisches Produkt) | deutliche Reaktion. |
| 8. Asphalt (Shelfalt) + 2% Steinkohlenteer (englisches Produkt) | „ „ |
| 9. Asphalt (Shelfalt) + 1% Steinkohlenteer (holländisches Produkt) | keine Färbung. |
| 10. Asphalt (Shelfalt) + 1% Steinkohlenteer (englisches Produkt) | „ „ |
| 11. Asphalt (Shelfalt) + 10% Kolophonium + 2% holländ. Steinkohlenteer | deutliche Färbung. |

Aus diesen Proben folgt, daß Asphalt und Kolophonium keine Reaktion mit dem Millonschen Reagens geben, Steinkohlenteer wohl. Die Empfindlichkeit ist geringer als für die Reaktion mit p-Diazobenzolsulfonsäure, aber nach unserer Meinung genügend. [A. 94.]

¹⁾ Chem. Weekbl. 24, 348 [1928].

²⁾ Chem.-Ztg. 52, 1014 [1928].

³⁾ R. Chapin, Ind. engin. Chem. 12, 771 [1920].