

Über Bestimmung und Extraktion der Phenole in den Abwässern der Braunkohlenschwelereien*).

Von Professor Dr.-Ing. P. ROSIN, Dresden, und Dr.-Ing. H. JUST, Dresden.

(Eingeg. 24. Mai 1929.)

Inhalt: Entwicklung analytischer Verfahren zur Phenolbestimmung in Braunkohlen-Schwelwässern. — Prüfung der Wascheffekte verschiedener Extraktionsmittel hinsichtlich Entphenolung von Braunkohlen-Schwelwässern. Benzol erweist sich als ungeeignet, ein Zusatz von 20% Anilin erhöht jedoch den Wascheffekt erheblich. — Betrachtungen über die technische Anwendbarkeit einer Schwelwasserentphenolung mit Anilin-Benzol.

Die erfolgreichen Arbeiten der Emscher-Genossenschaft zur Gewinnung des Phenols aus den Ammoniakwässern der Ruhrzechen durch Extraktion mit Benzol bezüglich dessen Homologen¹⁾ legten den Gedanken nahe, dieses Verfahren auch auf die Entphenolierung der Abwässer der Braunkohlenschwelereien anzuwenden. Zwar steht dem heute noch der normalerweise sehr niedrige Ammoniakgehalt der Schwelwässer entgegen, denn nur eine Ammoniakabtreibung gewährleistet automatisch und ohne besondere Kosten die durch die Wirtschaftlichkeit des Betriebes gebotene weitgehende Rückgewinnung des Waschmittels. Es schien uns jedoch auf Grund unserer Versuche möglich, den Schwelbetrieb ohne qualitative und quantitative Verschlechterung der Schwelprodukte so zu leiten, daß die anfallenden Schwelwässer NH_3 -Gehalte aufweisen, deren Gewinnung auch im Kokerei- oder Gaswerksbetrieb üblich ist²⁾. Unter diesen Umständen konnte ernstlich an das Problem der Schwelwasserextraktion herangegangen werden.

Als Vorarbeit war ein analytisches Verfahren zur Phenolbestimmung im Schwelwasser zu schaffen, das auch bei kleinen und kleinsten zur Verfügung stehenden Schwelwassermengen rasch reproduzierbare Vergleichswerte lieferte. Für die Kokerei-Ammoniak-Wässer stellt ein solches Verfahren die ausgezeichnete Chinolin-Methode von Ullrich und Kather dar³⁾. Dieses Verfahren gibt nicht nur Vergleichswerte, sondern nach den Verfassern die absolut richtigen Werte, was durch vergleichende Versuche nach dem gewichtsanalytischen Ätherverfahren belegt wird. Ob dies für alle Kokerei-Ammoniak-Abwässer genau zutrifft, kann dahingestellt bleiben. Nach Wiegmann⁴⁾ empfiehlt sich in wichtigen Fällen die Bestimmung nach beiden Verfahren.

Für eine Bestimmung der Braunkohlen-Schwelwasserphenole liegen die Verhältnisse insofern ungünstig, als im Gegensatz zu den Kokereiwasserphenolen quantitative Untersuchungen des Phenolgemisches nicht

vorliegen. Aber auch qualitative Angaben finden sich spärlich in der Literatur. Die ausführlichste Arbeit ist noch immer die von Rosenthal⁵⁾. Fest steht lediglich, daß die Zusammensetzung der Schwelwasserphenole außerordentlich kompliziert ist, und daß neben Kresolen zweiwertige Phenole vom Charakter des Brenzkatechins in beträchtlicher Menge vorkommen, während die Carbonsäure, die einen Hauptbestandteil des Kokereiwassers ausmacht, nur in geringen Mengen vorkommt.

Die Grundlage des Verfahrens von Ullrich und Kather ist die, daß die durch ein Benzol-Chinolin-Gemisch (mit 20% Chinolin) extrahierten Phenole bei Bromierung durch ein Bromid-Bromat-Gemisch unter genau einzuhaltenden Bedingungen je Molekül drei Atome Br binden, wobei gleichzeitig drei Moleküle HBr gebildet werden, so daß pro Molekül Phenol sechs Atome Br verbraucht werden. Aus dem titrimetrisch ermittelten Bromverbrauch wird die Phenolmenge errechnet. Da die Zusammensetzung der Kokereiwasserphenole ziemlich gleichmäßig ist, können Ullrich und Kather ihrer Rechnung ein mittleres Molekulargewicht zugrunde legen.

Wenn wir es unternahmen, das Chinolinverfahren auf Braunkohlenschwelwässer anzuwenden, so konnten wir aus den erwähnten Gründen von vornherein nicht hoffen, eine ähnlich exakte Phenolbestimmungsmethode zu bekommen, wie das bei den Kokereiwasserphenolen möglich war. Wenn aber bei der Bromierung der extrahierten Phenole in nicht allzulanger Zeit ein konstanter Bromverbrauch eintrat, der sich leicht durch Titration ermitteln ließ, und wenn sich diese Werte genau reproduzieren ließen, so konnte die Methode ein gutes Maß für die vorhandenen Phenole abgeben. (Dagegen gibt das früher häufig geübte Verfahren, aus dem Permanganatverbrauch eines Schwelwassers auf dessen Phenolgehalt zu schließen, ein völlig falsches Bild, da ja die Phenole nicht die einzigen Permanganatverbraucher sind⁶⁾). Voraussetzung war, daß sich das Chinolin-Benzol-Gemisch für die Schwelwasserphenole als ebenso gutes Waschmittel erwies wie für die Kokerei-Ammoniakwässer.

Experimenteller Teil.

1. Phenolbestimmungsmethode.

Alle Untersuchungen wurden an einem vom Geißen-Ofen der Kohlenveredlungs-Gesellschaft stammenden Schwelwasser der Grube „Leopold“ in Edderitz durchgeführt, das uns freundlichst zur Verfügung gestellt wurde. Dieses Schwelwasser ist frisch hellgelb und klar, dunkelt beim Stehen in Berührung mit Luft rasch nach und hat unangenehmen Geruch. Es zeigt neutrale Reaktion. Beim ersten Versuch wird ganz entsprechend der Vorschrift von Ullrich und Kather gearbeitet.

*) Die Arbeiten wurden ausgeführt im Auftrag und mit Mitteln der Kohlenveredlung A.-G., Berlin, der Aktiengesellschaft Sächsische Werke, Dresden, und der Schwelwerke Minna-Anna A.-G., Berlin. Außer den Verfassern nahmen daran teil die Herren Dr.-Ing. H. Eisner und Dipl.-Ing. K. Meisel. Besonderen Dank schulden wir Herrn Prof. Dr. von Walther, Chemische Abteilung des Braunkohlen-Forschungs-Institutes der Bergakademie Freiberg, in dessen Laboratorium wir die Untersuchungen ausführen konnten und der uns jederzeit mit Rat und Tat behilflich war.

¹⁾ Wiegmann, Glückauf 1928, 397, 435. Hoening, Ztschr. angew. Chem. 1929, 325. Koch, Teer und Bitumen 1928, 281.

²⁾ Über die Schwelung völlig getrockneter Braunkohle unter Berücksichtigung der Teerausbeute und des Schwelwassers, Braunkohle 1929.

³⁾ Ullrich u. Kather, Ztschr. angew. Chem. 1926, 229.

⁴⁾ Wiegmann, l. c.

⁵⁾ Rosenthal, Braunkohle 1904, 567 ff.

⁶⁾ Wiegmann, Glückauf 1928, S. 440.

Hiernach werden 500 ccm Schwelwasser mit 3×100 ccm Benzol, dem 20 Volumenprozent Chinolin zugesetzt sind⁷⁾, gewaschen, worauf die Phenole mit Natronlauge (10%ig, einmal 100 ccm, 2×50 ccm) aus dem Benzol-Chinolin-Gemisch extrahiert und die Natrium-Phenolatlösung auf 500 ccm verdünnt wird. 50 ccm dieser Lösung werden in einem Maßkolben auf 1000 ccm aufgefüllt, und hiervon werden 50 ccm, entsprechend 2,5 ccm Schwelwasser mit 50 ccm einer Kalium-Bromatlösung (1,67 g im Liter entspricht n_{100}) und 50 ccm einer Kalium-Bromid-Lösung (6 g im Liter entspricht n_{20}) versetzt. Nachdem das Brom durch Zugabe von 10 ccm 16%iger Schwefelsäure in Freiheit gesetzt ist, bleibt das Reaktionsgemisch in einer verschlossenen Flasche eine Stunde stehen, worauf 20 ccm einer 10%igen KJ-Lösung zugegeben werden und nach zehn Minuten das ausgeschiedene Jod entsprechend dem unverbrauchten Brom mit Natrium-Thiosulfat (n_{10}) zurücktitriert wird.

Der Bromgehalt des angewandten Bromid-Bromat-Gemisches berechnet sich für die angewandte Menge bei reinen Salzen und genau hergestellten Lösungen zu 0,24 g Br, sicherheitshalber wird er im Blindversuch ermittelt. Für die Berechnung wird zunächst die Annahme gemacht, daß auch die Schwelwasserphenole je Molekül drei Atome Brom aufnehmen. Als Molekulargewicht wird ein zwischen dem der Kresole (108) und der Dioxy-Benzole (110) liegendes von 109 zugrunde gelegt, wobei wir das niedrigere Molekulargewicht der Carbonsäure und das höhere vielleicht vorhandener hochmolekularer Phenole absichtlich außer acht lassen. Die Phenolgehalte werden hiernach als g/l Schwelwasser berechnet. Es sei aber noch besonders darauf hingewiesen, daß dieser Zahl zunächst lediglich die Bedeutung einer Maßzahl für den Bromverbrauch der Phenole zukommt, die wir als Phenolzahl bezeichnen wollen. Im folgenden ist erst noch zu untersuchen, ob tatsächlich mit einiger Wahrscheinlichkeit die Phenolzahl die Phenolmenge in g/l ausdrückt.

Versuch 1. 500 ccm Schwelwasser, 60% Chinolin-Benzol (3mal 100 ccm), 1mal 100, 2mal 50 ccm Natronlauge, 50 ccm Phenolatlösung, entspr. 2,5 ccm Schwelwasser 1 Std. bromiert. Angewandt: 0,2378 g Br_2 . Rest: 0,1848 g Br_2 . Verbraucht: 0,0520 g Br_2 .

Hiernach errechnet sich:

$$\text{g/Phenol/l} = \frac{109 \cdot 0,052 \cdot 400}{79,92 \cdot 6} = 4,73 \text{ g (Phenolzahl)}.$$

Da es für unsere Untersuchungen unpraktisch war, für die Extraktion stets 500 ccm Schwelwasser zu verwenden, und in vielen Fällen diese Mengen gar nicht zur Verfügung standen, wurde versucht, mit geringeren Mengen auszukommen.

Versuch 2. 25 ccm Schwelwasser, 3mal 10 ccm Chinolin-Benzol, 1mal 10 ccm, 2mal 5 ccm Natronlauge, 50 ccm Phenolatlösung, entspr. 2,5 ccm Schwelwasser 1 Std. bromiert.

Angewandt: 0,2378 g Br_2 , Rest: 0,1881 g Br_2 , verbraucht: 0,0497 g Br_2 , ergibt: 4,52 g Phenol/l (Phenolzahl).

Versuch 3. 10 ccm Schwelwasser, 3mal 5 ccm Chinolin-Benzol, 3mal 5 ccm Natronlauge, 100 ccm Phenolatlösung, entspr. 2 ccm Schwelwasser 1 Std. bromiert.

Verbraucht: 0,0428 g Br_2 , ergibt: 4,86 g Phenol/l (Phenolzahl).

Als Ergebnis von Versuch 1–3 folgt praktisch ausreichende Übereinstimmung bei Anwendung von 500, 25 und 10 ccm Schwelwasser. Eine bessere Übereinstimmung läßt sich bei den beim Arbeiten in Scheidetrichtern unvermeidlichen Arbeitsverlusten nicht erwarten. Die Extraktion erfolgt bei Versuch 1–3 durch dreimaliges Ausschütteln im Scheidetrichter mit frischem Chinolin-

Benzol, wobei allerdings bei Versuch 2 und 3 prozentual größere Mengen zur Anwendung kamen, um die Arbeitsverluste möglichst klein zu halten.

Die Versuche geben keinen Aufschluß darüber, ob die Bromierung vollständig ist, da stets nur eine Stunde gewartet wurde. Aufschluß geben:

Versuch 4 bis 6c. Es werden je 50 ccm Schwelwasser mit 4mal 20 ccm = 160 Volumenprozent Chinolin-Benzol extrahiert, wobei diese Menge als zur vollständigen Extraktion hinreichend angenommen wird. Die Phenolatlösung wird durch Ausziehen mit 3mal 20 ccm Natronlauge und Auffüllen auf 1000 ccm gewonnen. 50 ccm hiervon, entspr. 2,5 ccm Schwelwasser, werden verschieden lange Zeiten bromiert. Bei 6c wird das Schwelwasser vor der Extraktion mit 1 ccm 15%iger Schwefelsäure angesäuert, da es denkbar erschien, daß im neutralen Schwelwasser ein Teil der Phenole an Basen gebunden war und daher unvollkommen extrahiert wurde.

Tabelle I (Einfluß der Bromierungsdauer).

Versuchs-Nr.	Bromierungszeit in Std.	Bromverbrauch g	g/Phenol/l (Phenolzahl)
4	1	0,0569	5,17
5	1,5	0,0609	5,54
6a	2	0,0609	5,54
b	2	0,0605	5,50
c	2	0,0603	5,43

Die Versuchsreihe zeigt, daß die Bromierung der Schwelwasserphenole nach 1 Stunde noch nicht völlig beendet ist. Nach Verlauf von $1\frac{1}{2}$ Stunden ist ein weiterer Bromverbrauch nicht mehr festzustellen. Um sicher zu gehen, wird in Zukunft bei allen Versuchen eine Bromierungsdauer von 2 Stunden eingehalten. Die Extraktion aus dem angesäuerten Schwelwasser (6c) ergibt gegenüber der neutralen Extraktion keinen Unterschied. Versuch 4 (1 Stunde bromiert) läßt erkennen, daß bei den Versuchen 1–3 bei nur dreimaligem Ausschütteln noch keine vollständige Extraktion erzielt wurde. Es waren Versuche anzustellen, mit welchen Mengen Chinolin-Benzol sicher eine vollständige Extraktion erreicht wird.

Tabelle II (Einfluß der Menge des Extraktionsmittels).

50 ccm Schwelwasser extrahiert.

Extraktionsmittel Chinolin-Benzol.

Versuchs-Nr.	Gesamtmenge bez. auf Schwelwasser	Teilmengen	Extr. Phenole (Phenolzahl)	Wascheffekt
	%	ccm	g/l	%
7	40	1×10	5,14	92,5
		2×5		
8	100	1×20	5,36	97,5
		3×10		
9	160	4×20	5,50	100,0
10	200	5×20	5,50	100,0

Die Versuchsreihe zeigt bereits bei 40% Chinolin-Benzol einen Wascheffekt von 92,5%. Weiter ist deutlich, daß bei 160% Chinolin-Benzol die max. Phenolextraktion erreicht ist.

Nachdem Bromierungsdauer und notwendige Menge an Extraktionsmittel feststanden, war es von Interesse, die Haltbarkeit der alkalischen Phenolatlösungen zu prüfen. Wir entnahmen zu diesem Zweck der Phenolatlösung von Versuch 9 nach 24stündigem und 48stündigem Stehen je 2,5 ccm Schwelwasser entsprechende Proben und bromierten sie in üblicher Weise 2 Stunden.

⁷⁾ Wenn nichts anderes gesagt, so ist unter Chinolin-Benzol stets ein Gemisch mit 20% Chinolin, unter NaOH stets 10%ige zu verstehen.

Tabelle III (Haltbarkeit der Phenollösungen).

Versuchs-Nr.	Alter der Phenolat-Lösung Std.	Bromverbrauch g	Extrahierte Phenole (Phenolzahl) g/l	Fehler %
9	frische Lösung	0,0605	5,50	--
11	24	0,0613	5,57	+ 1,4
12	48	0,0573	5,20	- 6,0

Es folgt, daß die Untersuchung der Phenollösung innerhalb 24 Stunden zu erfolgen hat.

Aus den bisherigen Versuchen ergibt sich für die Anwendbarkeit der Chinolinmethode auf Phenolbestimmung in Schwelwässern:

1. Die Extraktion der Phenole ist vollständig bei Anwendung von 160% Chinolin-Benzol in vier gleichen Anteilen, und zwar gleichgültig, ob die Extraktion aus neutraler oder saurer Lösung erfolgt.
2. Die Bromierung der alkalischen Phenollösung hat innerhalb 24 Stunden zu erfolgen.
3. Die Bromierung der Phenole ist nach 2 Stunden beendet.
4. Die Bestimmung ist genau durchführbar mit 50 ccm Schwelwasser, läßt sich aber auch noch gut mit 10 ccm durchführen.

Damit war eine Methode gefunden, mit deren Hilfe wir unsere Extraktionsversuche beginnen konnten. War auch der Bromverbrauch vielleicht nicht der Menge der Phenole, so war er doch offenbar ihrer Schädlichkeit proportional insofern, als diese auf dem Bestreben der Phenole, sich zu oxydieren, beruht, wodurch dem Wasser der für Tier- und Pflanzenwelt nötige Sauerstoff entzogen wird.

Bevor wir unsere Extraktionsversuche mitteilen, wollen wir noch über eine größere Anzahl von Versuchen berichten, in denen wir zeigen wollen, inwieweit unsere Arbeitshypothese zutrifft, nach der die in oben beschriebener Weise errechnete Phenolzahl die extrahierte Phenolmenge in g/l angibt. Wir bringen diese Untersuchungen, obwohl sie manche Lücken aufweisen und unsere Folgerungen daraus vielleicht auch nicht allgemein geteilt werden, weil sie einige neue Beiträge zur Kenntnis der chemischen Eigenschaften der Schwelwasserphenole ergeben.

Eine Voraussetzung unserer Arbeitshypothese war, daß die Schwelwasserphenole unter den von der Methode vorgeschriebenen Bedingungen pro Molekül drei Atome Br aufnehmen. Für die Carbonsäure und für die drei isomeren Kresole wurde das von Ullrich und Kather nachgewiesen⁹⁾. Wir haben diese Angaben in einigen Fällen geprüft und bestätigt gefunden. Es war nötig, festzustellen, wie sich die isomeren Dioxybenzole: Brenzkatechin, Resorcin und Hydrochinon bei der Bromierung verhielten.

Je 5 g der drei Dioxybenzole wurden in je 1000 ccm Wasser gelöst. Je 50 ccm dieser Lösungen wurden auf 500 ccm aufgefüllt und davon je 25 ccm, entsprechend 2,5 ccm der ursprünglichen Lösung, wie üblich 2 Stunden bromiert.

Berechnung der Phenolzahl bzw. g/l erfolgt unter Annahme der Aufnahme von drei Br pro Molekül, die sich bei Brenzkatechin und Resorcin als nahezu richtig erweist. Von Resorcin wird allerdings scheinbar teilweise noch ein viertes Atom Brom locker gebunden. Das macht sich bei der Titration mit Thiosulfat unter Stärkezusatz dadurch bemerkbar, daß der Endpunkt schlecht erkennbar ist, da die Lösung zunächst immer wieder

Tabelle IV
(Bestimmung der Dioxybenzole durch Bromierung).

Versuchs-Nr.	Bromiertes Dioxybenzol	Bromverbrauch g	Extrah. Phenolmenge (Phenolzahl) g/l	Fehler %
13a	Brenzkatechin	0,0537	4,93	-- 1,4
b	"	0,0558	5,12	- 2,4
14a	Resorcin	0,0593	5,40	+ 8,0
b	"	0,0537	4,93	- 1,4
15a	Hydrochinon	—	—	- 100,0
b	"	—	—	- 100,0

nachbläut. Erst nachdem (in Versuch 14 b) einige Minuten lang durch tropfenweise Zugabe von Thiosulfat die immer wieder blau werdende Lösung entfernt wurde, erzielt ein neuer Tropfen Entfärbung, die längere Zeit anhält, worauf die Titration beendet wird.

Hydrochinon erweist sich als völlig unbromierbar.

Aus Tabelle V ersieht man den Einfluß der Bromierungsdauer auf den Bromverbrauch. Bromiert werden je 50 ccm einer Brenzkatechinslösung, entsprechend je 2,5 ccm einer Lösung von 5 g Brenzkatechin/l.

Tabelle V (Einfluß der Bromierungszeit bei Brenzkatechin).

Versuchs-Nr.	Bromierungszeit Std.	Bromverbrauch g	Phenolmenge (Phenolzahl) g/l	Fehler %
16	1	0,0451	4,14	- 17,2
17	1,5	0,0489	4,49	- 10,2
13a	2	0,0537	4,93	- 1,4
b	2	0,0558	5,12	- 2,4

Im Gegensatz zu Tabelle I erscheint hier 1½stündige Bromierungsdauer nicht ausreichend, dagegen ist nach 2 Stunden die Bromierung auch hier beendet.

Um die Verhältnisse nachzuahmen, wie sie bei der Phenolbestimmung im Schwelwasser vorliegen, werden in einer neuen Versuchsreihe je 50 ccm der je 5 g/l enthaltenden Lösungen von Brenzkatechin, Resorcin und Hydrochinon mit Chinolin-Benzol extrahiert (4 × 20 ccm = 160%), der Extrakt mit Natronlauge ausgezogen, die Lauge auf 1000 ccm aufgefüllt und hiervon 50 ccm, entsprechend 2,5 ccm ursprünglicher Lösung, in üblicher Weise 2 Stunden bromiert.

Tabelle VI.

Versuchs-Nr.	Bromiertes Dioxybenzol	Bromverbrauch g	Extrah. Phenolmenge (Phenolzahl) g/l	Fehler %
18	Brenzkatechin	0,0521	4,78	- 4,4
19	Resorcin	0,0553	5,07	+ 1,4
20	Hydrochinon	0,0265	2,43	- 51,4

Bei Brenzkatechin und Resorcin stimmen die Ergebnisse der Bromierung gut mit denen auf direktem Wege (Tabelle IV) überein, ein Beweis, daß die Extraktion vollständig war. Auffallend ist der Bromverbrauch bei Hydrochinon, das direkt völlig unbromierbar war (Tabelle IV). Vermutlich erfährt das Hydrochinon in der alkalischen Lösung eine teilweise Umlagerung zu Brenzkatechin oder Resorcin.

Um die Beständigkeit der Phenolate zu untersuchen, werden die Versuche der Tabelle VI nach längerem Stehen der alkalischen Lösungen der Dioxybenzole wiederholt.

Brenzkatechin und Resorcin verhalten sich hierbei ähnlich wie das Gemisch der Schwelwasser-Phenole (Tabelle III), d. h. der Bromverbrauch sinkt langsam mit zunehmendem Alter der Lösungen. Dagegen nimmt der Bromverbrauch des Hydrochinons zunächst mit dem Alter der alkalischen Lösungen zu, um nach einem Maximum wieder abzusinken. Wir stellen uns diese Erscheinung so vor, daß das Hydrochinon sich allmählich in Brenzkatechin bzw. Resorcin umlagert und dieses dann sich in der alkalischen Lösung langsam oxydiert. Zunächst überwiegt der erste Vorgang, nach Verlauf von 48 Stunden der zweite.

Hiermit enden unsere Untersuchungen über die Dioxybenzole. Sie zeigen, daß Brenzkatechin und Resorcin aus wässriger Lösung in einer dem Schwelwasser entsprechenden Verdünnung durch Chinolin-Benzol quantitativ extrahiert werden, und daß für sie die Annahme

Tabelle VII.

Ver- suchs- Nr.	Bromiertes Dioxybenzol	Alter der Lösung	Bromver- brauch	Extrah. Phenol- menge (Phenol- zahl) g/l	Feh- ler
		Std.	g		%
18	Brenzkatechin	frische L.	0,0521	4,78	— 4,4
21	"	48	0,0477	4,38	—12,4
22	"	72	0,0461	4,23	—15,4
19	Resorcin	frische L.	0,0553	5,07	+ 1,4
23	"	72	0,0553	4,89	— 2,2
20	Hydrochinon	frische L.	0,0265	2,43	—51,4
24	"	24	0,0349	3,20	—36,0
25	"	48	0,0405	3,72	—25,6
26	"	72	0,0373	3,42	—31,6

einer Bromaufnahme von drei Atomen Brom pro Molekül bei zweistündiger Bromierungszeit praktisch zutrifft. Hydrochinon wird bei normaler Versuchsausführung nur zu etwa 50% gefunden. Dieser Umstand scheint uns aber nicht allzu bedenklich, da das Hydrochinon, wenn es überhaupt in den Schwelwasser-Phenolen vorkommt, darin sicher nur in geringen Mengen enthalten ist. Wäre Hydrochinon in größerer Menge vorhanden, so würde die Bromierbarkeit der Schwelwasser-Phenole beim Altern der Phenolatlösung, entsprechend den Ergebnissen aus Tabelle VII, zunehmen, was aber nach Tabelle III nicht der Fall ist.

Größere Fehler konnten der Methode dadurch entstehen, daß bromierbare Körper, die nicht den Phenolen zuzuzählen sind, aus dem Schwelwasser in den Chinolinextrakt und daraus in die Phenolatlösung gelangen. Bei Körpern neutralen Charakters, wie Alkoholen, Aldehyden, Ketonen und Nitrilen, war dies nicht anzunehmen, da diese wohl in gewissem Umfange in den Chinolin-Benzol-Extrakt gelangen können, daraus aber nicht durch Natronlauge ausgezogen werden. Dagegen ist wohl anzunehmen, daß die Fettsäuren zum großen Teil den Weg der Phenole gehen werden. Es war daher von entscheidender Bedeutung, festzustellen, ob die Fettsäuren unter den gegebenen Verhältnissen bromierbar sind. Zu diesem Zwecke wurden wässrige Lösungen mit je 5 g/l von Propionsäure, Buttersäure und Valeriansäure hergestellt, die von Rosenthal im Schwelwasser nachgewiesen worden sind. Je 5 ccm dieser Lösungen wurden in üblicher Weise mit Bromid-Bromat-Lösung angesetzt, angesäuert und zwei Stunden stehengelassen. In keinem Falle trat Bromverbrauch ein. [A. 91.]

(Fortsetzung folgt.)

Leim und Gelatine*).

Von Prof. Dr. O. GERNGROSS.

Technisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule Berlin.

(Nach einem Vorbericht für den Kongreß des Neuen Internationalen Verbandes für Materialprüfungen im Jahre 1931.)

(Eingeg. 28. Juni 1929.)

Allgemeine Prüfmethoden.

Einleitung.

Kennzeichnung des Unterschiedes von Gelatine und Leim. Die wesentliche chemische Substanz von Gelatine und Leim ist das zur Klasse der Gerüsteiweißstoffe (Skleroproteine) gehörige Glutin. Man gewinnt Leim und Gelatine in grundsätzlich gleicher Weise nach vorbereitenden Maßnahmen aus dem Kollagen tierischer Häute und Knochen durch Erhitzen mit Wasser (Hautleim und Hautgelatine, Knochenleim und Knochengelatine). Der Unterschied in der Gewinnung der beiden Produkte besteht nur darin, daß man bei der Gelatinefabrikation durch besonders sorgfältige Auswahl und Verarbeitung des Rohstoffes bemüht ist, ein von Beimengungen möglichst reines und unverändertes Glutin aus dem Kollagen zu erschmelzen.

Demnach könnte man Gelatine als einen besonders reinen Leim bezeichnen, und es ergibt sich daraus, daß die Grenze zwischen den beiden Produkten eine fließende ist. Die charakteristische Anwendung der Gelatine ist die zu Speisezwecken und zur Herstellung von Folien, Filmen, plastischen Massen aller Art, z. B. in der Photoindustrie und Reproduktionstechnik. Das Hauptanwendungsgebiet des Leimes ist

sein Gebrauch als Klebstoff in den Holz verarbeitenden Gewerben. Bei Gelatine ist es demnach vor allem Reinheit, Klarheit und Fähigkeit, feste Gallerten zu bilden, auf die es ankommt, beim Leim die Klebkraft.

Je nach diesen typisierten Anwendungen der Präparate und den in der Praxis weitgehend abgestuften und spezialisierten Forderungen, die man an sie stellt, werden die Prüfverfahren verschieden sein müssen. Doch die wesentlichste Beurteilung richtet sich auf die Bestimmung des Gehaltes an Glutinsubstanz, als der Substanz, die im Leim und in der Gelatine eigentlich die Trägerin der wertvollen Eigenschaften ist. Die hier zu besprechenden allgemeinen Prüfverfahren sind deshalb bis zu einem gewissen Grade einheitlich als Glutinbestimmungsmethoden zu werten.

Das Wesen der Qualitätsverschlechterung von Gelatine und Leim. Desaggregation des Glutins. Die chemische Konstitution dieser Glutinsubstanz und ihre bei der Verschlechterung der Qualität von Leim und Gelatine vor allem in Betracht kommende Verwandlung sind noch hypothetisch. Diese schädliche Verwandlung tritt bei längerem Erhitzen der wässrigen Lösungen auf höhere Temperaturen ein, ist also schon bei der Fabrikation bis zu einem gewissen Grade zu erwarten. Sie

*) Vgl. Ztschr. angew. Chem. 38, 85 [1925].