

besonders viele so zugänglich werdende Hohlräume enthält, die Zellen der fossilen Holzkohle.

Zu der Frage, warum die Entgasung nicht stets allmählich, sondern oft so katastrophal erfolgt, sei noch folgendes gesagt:

Es handelt sich in der Kohle nicht um eine Flüssigkeit, die in der Lage wäre, sich veränderten Belastungen oder Erleichterungen sofort anzupassen. Eine Folge der durch den Abbau der Kohle sich ändernden Belastung ist deshalb das intermittierende Aufgehen der Schlechten. Schlechten nennt man die feinen Klüfte der Kohle, die namentlich die Glanzstreifen der Kohle (Vitrit) in viele parallel-epipedische Stückchen teilen. Das Aufgehen der Schlechten erfolgt nun niemals völlig stetig, sondern mehr oder minder ruckweise. Somit ist es schon rein theoretisch einleuchtend, daß der Austritt von auf den feinsten Klüften unter Druck angesammelten Gasen ebenfalls nicht stetig erfolgen kann.

Es handelt sich für den Bergbau vielleicht um die Frage: Wie veranlasse ich die Schlechten, sich allmählich zu öffnen?

In einem Lichtpfeiler der Wenzeslaus-Grube, die Verfasser seinerzeit besucht hat, gab es keine großen Ausbrüche, sondern nur Bläser. Hier war den Schlechten auf breiter Front durch Druckentlastung Gelegenheit gegeben, sich zu öffnen, wodurch wohl der Kohlensäure breitere Tore und nicht enge Schußöffnungen bereitet wurden.

#### Literatur:

1. S. Bubnoff, Beiträge zur Geologie der Kohlensäureausbrüche in Flözen, Ztschr. Berg-, Hütten-, Salinenwesen 1928.
2. S. Bubnoff, Die Tektonik am Nordostrand des Niederschlesischen Kohlenbeckens und ihr Zusammenhang mit den Kohlensäureausbrüchen in den Flözen, ebenda 1924.
3. S. Bubnoff, Der geologische Bau und die Kohlensäureausbrüche der Rubengrube bei Neurode, ebenda 1926.
4. Bericht des Ausschusses zur Erforschung der Kohlensäureausbrüche in Niederschlesien, Berlin 1927. Darin u. a. eine Arbeit von Bubnoff: Geologische Verhältnisse der durch Kohlensäureausbrüche heimgesuchten Gruben.
5. R. Potonié, Allgemeine Kohlenpetrographie, Berlin 1924.

[A. 104.]

## Die Parkerisierung.

Von Regierungsrat Dr. E. LIEBREICH, Berlin.

(Eingeg. 31. Juli 1930.)

Die Gesichtspunkte, von denen aus man einen Schutz der Metalle erstrebt, waren im letzten Jahrzehnt einem grundlegenden Wandel unterworfen.

Ein Vergleich der früheren und der neueren Literatur zeigt, wie oft heute von natürlichen Schutzschichten, im Gegensatz zu den früher ausschließlich angewandten künstlichen, artfremden Überzügen gesprochen wird, und, daß Methoden gesucht werden, um das Metall zu einer Art Selbstschutz zu zwingen, statt, daß man es durch Umkleidung der Oberfläche mit fremden Material von der Außenwelt abzuschneiden versucht.

Diese Entwicklung ist eine Folge von Enttäuschungen, welche die Technik in gewisser Beziehung mit der Verwendung von artfremden Überzugsschichten erfahren hat, und die daher rühren, daß artfremde Überzüge, wenn sie nicht in beträchtlicher Dicke aufgetragen werden, stets mehr oder weniger porös sind. Zwar wird dieser Fehler weniger ins Gewicht fallen, wenn die Überzugsschicht aus einem elektrochemisch unedleren Material als das Grundmetall besteht, wie dies z. B. bei der Verzinkung der Fall ist, doch läßt der elektrochemische Schutz infolge der Oxydbildung auf dem Deckmetall gewöhnlich bald nach, so daß die Schutzwirkung eine nur zeitlich begrenzte ist.

Andererseits vermögen natürliche Schutzschichten von Oxydations- bzw. Korrosionsprodukten oft, trotz kaum wahrnehmbarer Schichtdicke, eine erhebliche Schutzwirkung auszuüben. Derartige Fälle fanden bei der wissenschaftlichen Forschung in den letzten Jahren ein um so höheres Interesse, als sie mit der Passivitätsfrage in Beziehung gebracht wurden. Im Gegensatz zu den metallischen und auch allen übrigen artfremden Überzügen zeigten sich derartige Schichten oft gerade als um so wirksamer, je dünner sie waren, wofür Evans<sup>1)</sup> die einleuchtende Erklärung gab, daß nur dünne Schichten eine genügende Elastizität besitzen, um keine Risse oder Sprünge zu bekommen; dies setzt aber natürlich voraus, daß die Beschaffenheit des dünnen Filmes an sich eine geschlossene, also porenfreie ist, was je nach der physikalischen Beschaffenheit der Korrosionsprodukte, aber auch des Grundmetalles, nicht immer in

gleich befriedigender Weise der Fall ist. — Immerhin haben derartige Schichten den Vorzug, daß die bei ihnen vorhandenen Undichtigkeiten wieder ausheilen können, was bei den artfremden Überzügen nicht der Fall ist.

So verdankt das Zink nur der gleichmäßigen Ausbildung seiner Oxydschicht seine Wetterbeständigkeit, während der stärker kristalline Rost der Luft und der Feuchtigkeit den Zutritt zum Eisen immer wieder offen läßt.

Man hat versucht, die Bildung von Korrosionsprodukten der Metalle so zu leiten, daß brauchbare Schutzschichten entstehen, z. B. bei den verschiedensten Metallen durch Zulegierung von gewissen Zusatzmetallen die sich bildenden Schichten gleichmäßiger und dichter zu gestalten; solche Beispiele sind die Zulegierung von Arsen zum Kupfer<sup>2)</sup>, von Antimon zum Aluminium<sup>3)</sup> oder auch der gekupferte Stahl<sup>4)</sup>, dessen günstiges Verhalten auf eine physikalische Verbesserung der Rostschicht allem Anschein nach zurückzuführen ist. Andererseits hat man dem Speisewasser von Kesseln oder dem Kühlwasser bei Kondensatorenrohren Zusätze gemacht, die sich auf der Metalloberfläche ablagern und die Schicht dicht machen sollen, also denselben Zweck verfolgen<sup>5)</sup>. Endlich ließ man vor der Beanspruchung des Materials dieses an seiner Oberfläche chemische Verbindungen bilden, die nachher als Schutzschicht wirken.

Beim Eisen ist dies viel schwieriger als bei der Mehrzahl der anderen Werkmetalle, weil die Struktur des Eisenoxydes, jenes stabilsten Endproduktes bei den meisten Einwirkungen, so wenig dazu neigt, gleichmäßige Schichten zu bilden, so daß also andere schwer- oder unlösliche Verbindungen in Frage kommen, die einer weiteren Verwandlung in Eisenoxyd bzw. Hydroxyd unter den späteren Verwendungsbedingungen nicht mehr unterworfen sind.

Das erste einschlägige Verfahren für Eisen war die von F. Hanaman stammende Nitrierung des

<sup>2)</sup> VII. Ber. d. Korrosionsausschusses des Institute of Metals.

<sup>3)</sup> Sterner-Rainer, Ztschr. Metallkunde 19, 284 [1927].

<sup>4)</sup> C. Carius und E. H. Schulz, Mitt. a. d. Forschungsinst. d. Ver. Stahlwerke 1, 177 [1929].

<sup>5)</sup> Speller, Jahresvers. der Am. Electrochem. Soc. 1924 und Chem. Metallurg. Engin. 32, 645 [1925].

<sup>1)</sup> U. R. Evans, Journ. chem. Soc. London 1929, 2651 u. Am. Inst. Min. Metallurg. Eng. 1929, Publ. 205.

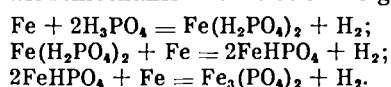
Eisen<sup>6)</sup>). Hier sind es Nitride des Eisens, welche durch Einwirkung von Stickstoff oder Ammoniak bei hohen Temperaturen auf der Oberfläche des Eisens entstehen, und die Rolle der Schutzschicht übernehmen.

Während die Nitrierung als Korrosionsschutzverfahren heute kaum noch angewandt wird, hat sie als Oberflächenhärtungsverfahren eine hohe Bedeutung erlangt. Dafür hat sich eine andere wesentlich einfachere Methode der Schutzschichtenbildung eingeführt: Auf der Oberfläche wird die Bildung wasserunlöslicher Eisenphosphate hervorgerufen, die, sofern nicht Säuren zur Einwirkung kommen, ein stabiles Endprodukt darstellen.

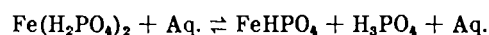
Die Art der Phosphatbildung kann außerordentlich verschieden sein, so daß entsprechend viele Verfahren entstanden sind. Da aber nicht nur der chemische Charakter, sondern noch viel mehr die physikalische Beschaffenheit der Schicht den technischen Wert und die rostschützende Wirksamkeit bestimmen, so kommt es auch darauf an, wie die Entstehung der Schichten geleitet wird; wie bei allen derartigen Verfahren spielen daher Betriebserfahrungen eine ausschlaggebende Rolle für den praktischen Erfolg und sind mitunter wertvoller, als die Darlegung der Reaktionskinetik in den Patentschriften.

Der Grundgedanke ist der, das Eisen auf seiner Oberfläche unter der Einwirkung von Phosphorsäure zur Bildung des tertiären, unlöslichen Ferrophosphates zu veranlassen. Dieses bildet sich erfahrungsgemäß, wenn Eisen längere Zeit der Einwirkung kochender Orthophosphorsäure ausgesetzt wird, und zwar bei der langsam vor sich gehenden Abscheidung der Phosphate in kristallisierter Form<sup>7)</sup>.

Der Reaktionsmechanismus ist dabei folgender:



Die Bildung des tertiären Phosphates führt also über das primäre und sekundäre Phosphat. Während in kalter Lösung nur das saure primäre Phosphat entsteht, welches in der Phosphorsäure löslich ist, bilden sich beim Kochen einer wässrigen Lösung dieses primären Phosphates bereits unlösliche sekundäre Phosphate unter Freigabe von Phosphorsäure, also ein Gleichgewicht folgender Art:



In der Hitze entsteht dann aus diesem sekundären Phosphat das tertiäre, welches aus dem System ausfällt, so daß sich immer wieder sekundäres Phosphat nachbilden muß. Die auf dem Eisen sich absetzende Schicht besteht daher niemals nur aus tertiärem, sondern aus einem Gemenge von tertiärem und etwas sekundärem Phosphat.

Zugleich erhellt aus den vorstehenden Gleichungen, daß eine Beschleunigung der Bildung des primären Eisenphosphates vorteilhaft ist, um zu Konzentrationen zu gelangen, die die Bildung genügender Mengen an tertiärem Phosphat in nicht allzu langer Zeit gestatten. Geschieht die Bildung des tertiären Phosphates einfach nur in der Weise, daß der zu schützende Gegenstand der Einwirkung siedender Phosphorsäure ausgesetzt wird, so wird sich vorerst eine erhebliche Menge des Eisens lösen, also ein erheblicher Angriff des Gegenstandes stattfinden, bevor sich Phosphatteilchen auf der Eisenoberfläche absetzen können.

<sup>6)</sup> Über Rostversuche mit nitriertem Eisen, Verlag Emil Ebering, Berlin 1913.

<sup>7)</sup> Vgl. T. Ephraim und C. Rosetti, *Helv. chim. Acta* 12, 1025 [1929].

Der direkte Weg der Behandlung des Gegenstandes mit siedender Phosphorsäure ist also technisch nicht brauchbar, weshalb man die notwendige Menge an primärem Ferrophosphat nicht auf Kosten des zu behandelnden Gegenstandes, sondern durch Auflösen von Eisenstäben in der Phosphorsäure erzeugt<sup>8)</sup>. Dieses Verfahren bringt jedoch einen hohen Grad von Unsicherheit mit sich, nicht nur, weil die Stäbe schnell ihre Wirksamkeit verlieren, sondern auch, weil infolge des vorerwähnten Gleichgewichtes mit dem sekundären Phosphat, dessen Entstehung mit der Bildung freier Säure verknüpft ist, die Acidität des Bades Schwankungen unterworfen ist, die wiederum eine Ungleichmäßigkeit des Niederschlages zur Folge haben.

Das heute wohl am besten ausgebildete Phosphatisierungsverfahren, das Parker-Verfahren<sup>9)</sup>, vermeidet diese Übelstände, indem es den Prozeß nicht in Phosphorsäure, sondern in einer Lösung von Ferrophosphat von bestimmter Konzentration vor sich gehen läßt und dabei die Acidität von Zeit zu Zeit durch Zugabe des sauren Salzes regelt. Wird dabei noch die Temperatur als dritte Variable genau eingehalten, so ist damit eine gleichmäßige Abscheidung und auch die notwendige Betriebssicherheit gewährleistet. Ohne Frage liegt hierin ein wichtiger Fortschritt und gründet sich vielleicht hierauf die größere Verbreitung, die das Parker-Verfahren gegenüber den älteren Verfahren gefunden hat.

Aber auch im chemischen Endprodukt unterscheidet sich das Parker-Verfahren von den früheren Verfahren.

Ähnlich wie die Eisen-Chromlegierungen eine mitunter größere Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einwirkungen als das reine Chrom infolge einer physikalisch einwandfreieren Passivitätshaut aufweisen, welche durch die Vergesellung des Chromoxydes mit dem Eisenoxyd hervorgerufen zu sein scheint<sup>10)</sup>, so ergeben auch die Schichten von Doppelposphaten der Schwermetalle eine lückenlosere und gleichmäßigere Schutzschicht, als das reine tertiäre Eisenphosphat für sich, wie von Cournot<sup>11)</sup> kürzlich experimentell nachgewiesen wurde. Es mag dies mit der verschiedenen Größe der entstehenden Kristallite zusammenhängen und erinnert an die Erfahrung der Beton- und auch der Anstrichfarbentechnik, daß das Wesentliche, die dichteste Packung der Materie, nicht dann erreicht wird, wenn die einzelnen Teilchen die gleiche, sondern eine verschiedene Korngröße besitzen<sup>12)</sup>. Deshalb erstreben die neueren Verfahren gleichzeitige Bildung von mindestens zwei Metallphosphaten.

Während die sogenannte Coslettierung grundsätzlich Zinkphosphate neben den Eisenphosphaten vorsieht, bevorzugt das Parker-Verfahren Manganphosphate, deren Kombination mit den Eisenphosphaten sich nach Cournot als besonders widerstandsfähig erwiesen haben.

Nun hängt die Größe der Eisenphosphatkriställchen stark von ihrer Bildungsgeschwindigkeit und somit von der Acidität des Bades ab; diese Bildungsgeschwindigkeit kann wiederum durch die Dazwischenlagerung fremder Kristallarten beeinflusst und beeinträchtigt werden, was zu einer Verfeinerung des Kornes der Phosphatschichten führt. Grobkristalline Überzüge weisen zwar viel leichter Undichtigkeiten als feinkristalline auf; aber auch ein sehr feinkörniger Überzug ist nicht immer

<sup>8)</sup> D. R. P. 209 805.

<sup>9)</sup> D. R. P. 463 778.

<sup>10)</sup> Guertler, *Ztschr. Metallkunde* 18, 374 [1926].

<sup>11)</sup> J. Cournot, *Comptes rendus* 190, 1426 [1930].

<sup>12)</sup> Perry, *Physical Characteristics of a Paint Coating*, Philadelphia 1907.

von Vorteil, da er mechanischen Einflüssen gegenüber weniger widerstandsfähig ist. Eine systematische Durchprüfung dieser Verhältnisse ist bisher nicht bekannt geworden, wohl aber scheinen in dieser Hinsicht zahlreiche Betriebserfahrungen vorzuliegen.

Selbstverständlich bieten die Phosphatschichten nur insoweit einen Schutz gegen Korrosion als sie selbst unangegriffen bleiben. Dies ist aber unter allen normalen Bedingungen des Rostens, d. h. unter der Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit der Fall, nicht bei Einwirkung von Säuren, welche die Phosphate zu lösen vermögen.

Die Verwendung von Phosphatschutzschichten als Rostschutzmittel in der Industrie wäre daher verhältnismäßig beschränkt, wenn nicht dieser Mangel durch Verwendung von Überzügen oder richtiger von Imprägnierungen (da die Lacke zum Teil in die Korngrenzen der Phosphatschicht eindringen) mit säurefesten Lacken wettgemacht werden könnte. Gegen diese Methode sind zuerst von verschiedenen Seiten Einwände erhoben worden; man hat geltend gemacht, wenn säurefeste Lacke zur Anwendung kommen sollten, bedürfe man ja der darunter liegenden Phosphatschicht nicht.

Dies ist jedoch unzutreffend. Bereits von Cournot, der sich mit dem Parker-Verfahren eingehend beschäftigt hat, wurde darauf hingewiesen, daß die Phosphatschicht die Fähigkeit besitzt, darauf aufgetragene Lacke und Farbanstriche außerordentlich fest zu binden<sup>13)</sup>, was sich leicht nachweisen läßt. Der Unterschied zeigt sich vor allem bei mageren, insbesondere auch bei Nitrocellulose-Lacken, also gerade bei der Klasse der säurefesten Lacke.

Die gleiche Wirkung zeigt sich auch bei Unterwasser-Anstrichen. Bekanntlich ist das Problem der Unterwasseranstriche schwierig, da entweder die Anstriche in kurzer Zeit als Folge des einsetzenden Rostprozesses Blasenbildung oder die Neigung zeigen, sich von der Eisenfläche abzuheben. Bei Anwendung einer Parkerisierung unter dem Anstrich wird sowohl die Blasenbildung als auch ein Abheben des Anstriches völlig vermieden; auch von verletzten Stellen aus unterbleibt eine weitere Unterrostung, wie sie sonst stets zu finden ist<sup>14)</sup>.

[A. 109.]

<sup>13)</sup> J. Cournot, Mém. de la Soc. des ing. civils 1927, Sept./Okt.-Heft.

<sup>14)</sup> Nach noch nicht veröffentlichten, vom Verf. angestellten Versuchen.

## Zur Kenntnis der Phenole des Braunkohlenteers.

Von Dr.-Ing. F. v. HESSERT.

(Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule Berlin.)

(Eingeg. 3. Juni 1930.)

Die Isolierung von Reinprodukten aus Braunkohlenteerphenolen kann technisch noch nicht durchgeführt werden, da die Kreosote sehr luftempfindlich sind und stets zur Verharzung neigen. Aus dem gleichen Grunde traten beim Nachweis einzelner Körper bei der wissenschaftlichen Erforschung große Schwierigkeiten auf.

Durch Arbeiten von Fromm und Eckard<sup>1)</sup>, Avenarius und Ruhemann<sup>2)</sup>, Steinkopf und Höpner<sup>3)</sup> konnten verschiedene Phenole im Braunkohlenteer nachgewiesen werden, so Phenol, die drei Kresole, p-Äthylphenol, 1,2,3-Xylenol, 1,3,5-Xylenol und 1,4,2-Xylenol. Die Identifizierung gelang teils durch Überführung in Arylglykolsäuren, teils in Arylurethane. Schulz und Mengele<sup>4)</sup> dagegen konnten verschiedene Phenole durch Methylieren, Fraktionierung der Methyläther und Nachweis in Form der methylierten Bromderivate bestimmen.

Für die nachfolgenden Untersuchungen haben die Riebeck'schen Montanwerke „Fresol“ (ein Teerprodukt) freudlichst zur Verfügung gestellt. Zwischen den Braunkohlenteeren verschiedener Herkunft bestehen jedoch keine grundsätzlichen Unterschiede. „Fresol“ erhält man durch Behandeln des Rohnteers mit wäßrigem Methyl- oder Äthylalkohol<sup>5)</sup>. Hierbei wird ein Gemisch von Phenolen mit etwa 25% Neutralölen gelöst, das von den übrigen Kohlenwasserstoffen abgetrennt werden kann.

Es wurde zunächst danach gestrebt, luft- und alkali-beständige Phenole herzustellen. Dies gelang unter Benutzung eines Verfahrens, welches von Schulz und Kabelac<sup>6)</sup> und unabhängig davon von Jac. Meyer<sup>7)</sup> gefunden wurde. Das „Fresol“ wurde im Vakuum destilliert und die Fraktion 90—160°/12 mm allein wie folgt weiter verarbeitet (etwa 70% des Rohfresols): Es

wird in Alkali gelöst, und die Neutralöle werden abgeschieden. Darauf oxydiert man die Phenolatlösung durch längeres Durchleiten von Luft in der Kälte oder bei mäßiger Wärme. Mehrwertige Phenole sind dabei nicht beständig und verharzen, wogegen einfache Phenole nur wenig angegriffen werden. Man säuert an und destilliert die ausgeschiedenen, nun dunkelbraun gefärbten Phenole von den entstandenen Oxydationsprodukten im Vakuum ab. Dieses Destillat enthält nun reine Phenole, die bis 260°/760 mm ohne Zersetzung flüchtig sind. Es wurde mehrfach sorgfältigst fraktioniert. Die letzte Destillation ergab folgenden Siedeverlauf:

F r a k t i o n e n	D e s t i l l a t e		Gesamtdestillat
181—186°	11,0 g	1,4%	1,4%
186—190°	10,4 g	1,3%	2,7%
190—195°	46,3 g	5,8%	8,5%
195—204°	132,3 g	16,5%	25,0%
204—210°	46,4 g	5,8%	30,8%
210—215°	128,9 g	16,3%	47,1%
215—222°	125,2 g	15,7%	62,8%
222—228°	86,3 g	10,7%	73,5%
228—233°	29,4 g	3,7%	77,2%
233—240°	26,1 g	3,2%	80,4%
240—250°	47,8 g	6,0%	86,4%
über 250°	87,0 g	10,8%	

Ausgangsmenge 800 g

Hauptfraktionen sind bei 195—204° (Kresole), bei 210—215° und 215—222° (Xylenole). Mit steigender Temperatur nehmen die Destillatmengen rasch ab. Die Fraktionen sind farblos bis gelbliche Flüssigkeiten von kresolartigem Geruch. Ihre alkalische Lösung ist luftbeständig und dunkelt wenig nach.

Die Luftoxydation scheint folgende Einwirkung auf die Rohphenole gehabt zu haben:

1. mehrwertige Phenole und ihre Monomethyläther sind in hochmolekulare Stoffe verwandelt. Die nicht oxydierten Fraktionen von 195—207° hatten einen nachweisbaren Methoxylgehalt (stammend von Guajakol K. P. 204°). Nach der Luftoxydation wurde mit Jodwasserstoff kein Jodmethyl mehr abgespalten.

<sup>1)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 948 [1923].

<sup>2)</sup> Ztschr. angew. Chem. 36, 165 [1923].

<sup>3)</sup> Journ. prakt. Chem. 113, 137 [1926].

<sup>4)</sup> Ztschr. angew. Chem. 43, 277 [1930].

<sup>5)</sup> D. R. P. 232 657 der Riebeck'schen Montanwerke.

<sup>6)</sup> Chem. Ztrbl. 1919, II, 26, und Tschech. Anm. P. 1994/19.

<sup>7)</sup> Ztschr. angew. Chem. 36, 141 [1923].