

Über die Ergebnisse der Steinkohlenteerforschung der letzten 30 Jahre

Von Dr. O. KRUBER

Wissenschaftliches Laboratorium der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich

Wie schon gegen Ende des vorigen Jahrhunderts, so gibt es auch heute noch in den Teerdestillationen zur Herstellung von reinen Stoffen im Fabrikationsmaßstabe außer dem Benzolbetrieb und seinen Nebenanlagen den Naphthalin- und den Anthracenbetrieb, ferner den Carbonsäurebetrieb. Neue Betriebe sind in der Zwischenzeit nicht entstanden. Das bedeutet, außer Benzol, Toluol und Pyridin, Naphthalin und Anthracen, Phenol und o-Kresol, sowie, seit einigen Jahrzehnten in noch recht kleinem Umfange, Carbazol und Acenaphthen, werden großtechnisch nach wie vor reine Stoffe aus dem Steinkohlenteer nicht abgeschieden und gewonnen. Nach den grundlegenden Arbeiten von Krämer und Spilker und noch älteren Forschern kannte man den Steinkohlenteer so weit zur Genüge, um voraussagen zu können, daß der weiteren Teererforschung großtechnische Erfolge schwerlich beschieden sein würden. So erklärt es sich, daß Arbeiten über die Zusammensetzung des Steinkohlenteers und seiner einzelnen Fraktionen weiterhin nur in wenigen Laboratorien ausgeführt wurden. Diese Forschungsrichtung mußte, ganz praktisch gesehen, ein reines „Verlustgeschäft“ bleiben, und daher kommt es wohl auch, daß man sich bei den außerdeutschen Steinkohlenteer-Großerzeugern in England und Amerika um die weitere Aufklärung der Zusammensetzung des Teers nicht kümmerte. Die Steinkohlenteerforschung der letzten Jahrzehnte ist, bis auf wenige Ausnahmefälle, eine deutsche Angelegenheit geblieben. Auch in Deutschland stehen, das ist nach dem schon Gesagten nicht anders zu erwarten, Wissenschaft und Technik des Steinkohlenteers einander öfters recht fremd gegenüber.

Daher kann man auch manchmal im Kreise von Teerfachleuten Unkenntnis über die nähere Zusammensetzung dieses Rohstoffes begegnen, welcher in Deutschland im verflossenen Jahre in einer 2 Mio t übersteigenden Menge erzeugt wurde und auf dessen Auswertung ein wesentlicher Teil der organisch-chemischen Großindustrie Deutschlands aufgebaut ist.

Bis vor 30 Jahren waren, es kann da an einen von M. Weger (1) im Jahre 1909 in dieser Zeitschrift gegebenen Bericht angeknüpft werden, mit Sicherheit etwa 90 Einzelstoffe des Steinkohlenteers aus allen seinen Fraktionen nachgewiesen worden, vom Benzolvorlauf angefangen, über das Leicht-, Mittel-, Schwer- und Anthracenöl hinweg bis in den Destillationsrückstand, das Pech, hinein. Bei der ungeheuer großen Anzahl von Verbindungen, welche den Teer zusammensetzen, man kann sie auf viele hundert, vielleicht auch ein paar tausend schätzen, waren doch ganze Fraktionen, und zwar gerade oft in technischer Hinsicht sehr wichtige, in ihrer Zusammensetzung noch ganz unbekannt geblieben. Man wußte z. B. nur sehr wenig über die Beschaffenheit der sog. „technischen Öle“, der Diesel-, Heiz- und Waschöle, welche im Siedepunkt auf die größtenteils feste Naphthalinfraktion folgen und den praktisch allein ganz flüssigen Teil des Steinkohlenteers bilden. Die leicht verharzbaren Bestandteile dieser Fraktionen waren ebenfalls noch ganz unbekannt geblieben, zum großen Teil auch ihre basischen und sauren Stoffe. Die Klasse der Phenole war bis auf die untersten Glieder der Reihe noch unerforscht und ist es zum Teil auch jetzt noch. In der mengenmäßig bedeutendsten Fraktion des Steinkohlenteers, dem Anthracenöl, war außer den Grundstoffen Anthracen, Phenanthren und Carbazol nur noch das Acridin und das β -Methylanthracen bekannt, über weitere Kohlenwasserstoffe sowie über Phenole und Basen dieser Fraktion herrschte Unklarheit. Über die in allen Steinkohlenteerfraktionen enthaltenen organischen Schwefelkörper war seit der Auffindung des Thiophens in den 80er Jahren überhaupt nichts mehr bekanntgeworden. Das über die Hälfte

des Gesamtteers ausmachende Steinkohlenteerpech ist freilich auch heute noch so gut wie ganz unerforscht.

Wenn man zusammenfassend über die Fortschritte der Steinkohlenteerforschung in den letzten Jahrzehnten berichten will, so sind vor allem zwei Namen zu erwähnen: R. Weißgerber und F. Raschig.

Durch die Einführung und Ausarbeitung der Alkalischemelze, mittels welcher zunächst die Reindarstellung des Fluorens gelungen war (2), ebnete Weißgerber die Wege zu vielen bis dahin ganz unzugänglichen Stoffen des Steinkohlenteers. Raschig ermöglichte durch Preisgabe seiner in jahrzehntelanger Arbeit im Großbetriebe gemachten Erfahrungen (3) über Destillation und Fraktionierung der Teerforschung das Herausschneiden einheitlicher, den Siedegrenzen nach zuverlässiger Fraktionen, welche sich nachher mit Erfolg chemisch weiter bearbeiten ließen.

Im Jahre 1909 stellte Weißgerber mit Hilfe der Natriumschemelze zum ersten Male das Inden, in polymerisierter Form bekanntlich der Hauptbestandteil des technischen Cumaronharzes, aus dem Rohlösungsbenzol ganz rein dar (4). Der Kohlenwasserstoff war schon früher von Krämer und Spilker im Steinkohlenteer nachgewiesen worden. Er erwies sich in ganz reinem Zustande als ein bei $-1,5^\circ$ kristallisierender Körper. Noch leichter, auch in technischem Umfange, zugänglich wurde er durch die Kalischemelze (5) und neuerdings durch Tiefkühlung geeigneter Fraktionen des Rohlösungsbenzols (Rütgerswerke A.-G.) (6). Zu technischer Verwendung ist das reine Inden trotz der leichten Herstellbarkeit bis heute noch nicht gelangt.

Schon im nächsten Jahre glückte Weißgerber (7) ein für die Wissenschaft wie auch für die Technik des Steinkohlenteers hochbedeutsamer Fund: das Indol. Es wird nach dem Verfahren des D. R. P. 223304 mit Hilfe von Alkaliverbindungen aus der um 250° siedenden neutralen Schwerölfraction gewonnen, in welcher es in der beachtlichen Menge von 4–5% vorkommt. Seine Auffindung erbrachte zugleich in technischer

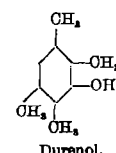
Hinsicht sehr wichtige Aufklärungen über die Harzbildner; des eigentlichen Teeröls. Dieser recht kostbare Stoff ist eines der wenigen auch praktisch verwendeten Reinpräparate des Steinkohlenteers. Er dient als Zusatz zu künstlichem Jasmin- und Orangenblütenöl, da er die für die Riechstoffindustrie wichtige Eigenschaft besitzt, Parfümmischungen eine besondere Frische und Haftfestigkeit zu verleihen. In ganz reinem Zustande besitzt das Indol einen äußerst starken blumigen Geruch. Obwohl nun das in den ersten Jahren aus dem Teeröl gewonnene Indol von jedem organischen Chemiker nach Aussehen (große weiße Blätter), Schmelzpunkt und den Analysenwerten für „chemisch rein“ erklärt werden mußte, entschied die feine Nase des Parfümeurs doch anders. Erst nach langwierigen Arbeiten gelang es, das Indol aus Steinkohlenteer für die Zwecke der Riechstoffindustrie auch wirklich von jedem Teergeruch zu befreien. Die auf die Geruchsverbesserung des Indols gerichteten Arbeiten führten später (8) zur Auffindung eines sehr interessanten Stoffes, welcher dem Rohindol stets in Spuren anhaftete und seinen Geruch ungünstig beeinflusste, nämlich des 1,2,4,5-Tetramethyl-3-oxybenzols. Dieser Körper, das Durenol, erwies sich als ein Pseudophenol. Mittels verd. Lauge konnte er dem Teeröl und damit dem aus alkalischer Lösung ausgeschiedenen Rohindol nicht entzogen



Inden.
E. P. $-1,5^\circ$, Sdp. 181° .



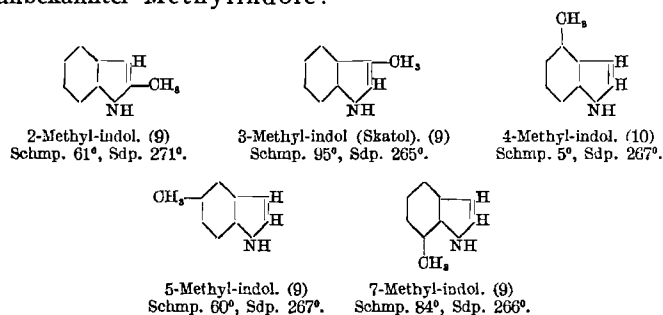
Indol.
Schmp. 53° , Sdp. 253° .



Durenol.
Schmp. 119° , Sdp. 248° .

werden, weil er infolge seines schwach sauren Charakters hydrolytisch sehr leicht spaltbare Alkaliverbindungen bildete. Erst durch Behandlung mit Natrium bei tieferer Temperatur nach dem Verfahren des D. R. P. 454696 konnte er vom Indol getrennt und dieses damit in ganz reiner, auch geruchlich einwandfreier Form erhalten werden. Das Indol wird seit langem betriebsmäßig dargestellt und könnte, wenn sich weitere Verwendungsmöglichkeiten dafür fänden, in noch viel größerer Menge gewonnen werden.

Nach der Entdeckung des Indols war es leicht, das Vorkommen von Homologen im Steinkohlenteer vorauszusagen. Ihre Ermittlung und Trennung gestaltete sich schwierig. Die Anwendung der für das Indol ausgearbeiteten Gewinnungsverfahren auf höhersiedende Ölfractionen führte späterhin zur Auffindung und Reindarstellung folgender zum Teil noch unbekannter Methylindole:



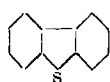
Von den Methylindolen findet vorerst nur das Skatol in geringerem Umfange Verwendung in der Riechstoffindustrie. Für die Technik der Teerölsreinigung ist die Auffindung und Kenntnis der Indolhomologen insofern wichtig, als sich herausstellte, daß die im Benzolring substituierten Homologen, vor allem das 4-Methylindol, viel säureempfindlicher waren und noch mehr zur Verharzung neigten als das Indol selbst. Die Gesamtmenge der Homologen dürfte etwa der des Grundstoffes gleichkommen. Die Mannigfaltigkeit der fast vollzählig nachgewiesenen Methylhomologen ist für die Kenntnis des Steinkohlenteers besonders wichtig. Darauf wird im folgenden bei Erwähnung homologer Reihen noch des öfteren hinzuweisen sein.

Im Zusammenhang mit der Alkali- bzw. Natriumschmelze, welche ja zu der Auffindung der bisher genannten neuen Stoffe aus dem Steinkohlenteer geführt hatte, ist auch der schwefelhaltige Begleiter des Naphthalins, das Thionaphthen, zu erwähnen, obwohl zuerst weder die Absicht bestand, noch es überhaupt möglich erschien, eine Natriumverbindung des Thionaphthens herzustellen. Die während des Weltkrieges technisch durchgeführte Naphthalinverflüssigung durch Entschwefelung und Hydrierung hatte die Frage nach dem schon mehrfach erfolglos gesuchten schwefelhaltigen Begleitstoff des Naphthalins noch unbeantwortet gelassen. Als dieser wurde das Thionaphthen ermittelt (11), welches im Rohnaphtalin des Steinkohlenteers in einer rd. 4% betragenden Menge vorkommt. Mehrere Verfahren zur Gewinnung des Thionaphthens wurden ausgearbeitet (12). Eine eigentliche technische Verwendung hat es trotz verhältnismäßig leichter Gewinnungsmöglichkeit noch nicht gefunden. Die Abscheidung des Thionaphthens mittels einer Natriumverbindung zeigte, daß dieser Schwefelkörper ebenfalls zu den Stoffen mit beweglichen Wasserstoffatomen gehört, außerdem lieferte sie Aufklärung über die chemischen Vorgänge bei der Naphthalineinigung mit Schwefelsäure sowie über den Verlauf des im großen angewandten Naphthalin-Entschwefelungsverfahrens mit Natrium.



Thionaphthen.
Schmp. 32°, Sdp. 222°.

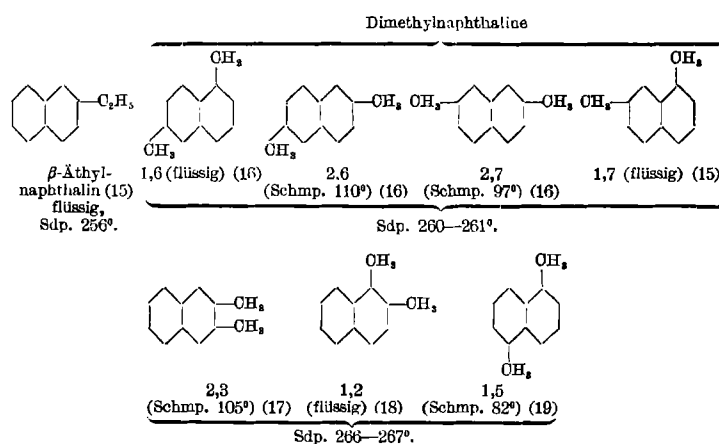
In ähnlicher Weise wurden auch zwei Methylthionaphthene vom Schmp. 52 und 36° in der Methylnaphtalinfraktion des Steinkohlenteers ermittelt (13).



Diphenylsulfid.
Schmp. 97°, Sdp. 332°.

Als weiterhin auch noch der Nachweis des lange vergebens gesuchten Diphenylsulfids im Rohphenanthren gelang (14), in welchem es in einer Menge von 3—5% vorkommt, konnte mit Bestimmtheit behauptet werden, daß der organisch gebundene Schwefel der schweren Teeröle im wesentlichen in Form des kondensierten Thiophenrings vorhanden ist.

Die schweren Teeröle, jetzt bekanntlich die am meisten begehrten Destillate des Steinkohlenteers, waren, wie schon erwähnt, von der älteren Teerforschung etwas stiefmütterlich behandelt worden. Ihre für die Technik so wertvolle ölige Beschaffenheit, vor allem die der Fraktion 240—270°, war an Hand der spärlichen früher ermittelten Einzelstoffe schlecht zu verstehen. Hierüber konnte nun in längeren Arbeiten des hiesigen Laboratoriums etwas Klarheit geschaffen werden. Diese Teerölfraction enthält in der Tat mehrere echte Öle, d. h. Kohlenwasserstoffe, welche in ganz reinem Zustande auch bei Tiefkühlung flüssig bleiben. Durch sie und nicht, wie man früher annahm, durch gegenseitige Schmelzpunkts-erniedrigung der festen Stoffe werden die Heiz-, Treib- und Waschöle des Steinkohlenteers überhaupt erst zu wirklichen Ölen. Die Fraktion 240—270° wird hauptsächlich durch die Homologen des Naphthalins gebildet, von denen das flüssige α - und das bei 32° schmelzende β -Methyl-naphthalin ja schon lange bekannt waren. Neu aufgefunden wurden außer dem flüssigen β -Äthyl-naphthalin die Dimethylnaphthaline. Von den 10 möglichen Isomeren wurden 7 ermittelt. Sie wurden meistens auf dem Wege der fraktionierten Sulfurierung, zum kleineren Teile auch durch Pikratfällung, voneinander getrennt und rein dargestellt.

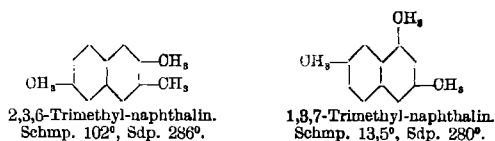


Einige dieser zum Teil vorher noch nicht bekannten Stoffe sind schon seit einer ganzen Reihe von Jahren in den verschiedensten Laboratorien des In- und Auslandes weiter bearbeitet worden.

Als Beispiel für die besonderen äußeren Schwierigkeiten der Teerforschung sei hier nur folgendes erwähnt: Das 2,3-Dimethyl-naphthalin (17) konnte lange Zeit nach seiner dem Zufall zu verdankenden Entdeckung im Steinkohlenteer nicht wieder aufgefunden werden. Erst als man später seiner in etwas größerer Menge wieder habhaft geworden war, zeigte sich die Ursache der vielen vergeblichen seinetwegen ausgeführten Versuche: Der Siedepunkt des Kohlenwasserstoffes lag, wie häufig bei o-Körpern, 5—6° höher als der der bis dahin bekannten anderen Isomeren. Die inzwischen erfolgte Anwendung hochwirksamer Raschig-Kolonnen hatte also die Wiederauffindung des jetzt aus der höheren Fraktion leicht zugänglichen Kohlenwasserstoffes solange verzögert.

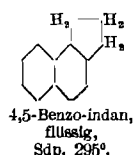
Erst in den letzten Monaten wurden hier auch die Trimethyl-naphthaline in der zwischen 280 und 290° siedenden Fraktion des Steinkohlenteers aufgefunden, welche durch reichliche Ausscheidung der aus Acenaphthen, Diphenylenoxyd und Fluoren bestehenden sog. Mischkristalle schon größtenteils fest ist. Erst nach immer wiederholter Abtrennung dieser Mischkristalle konnte zu den wirklich öligen Anteilen dieser Fraktion vorgedrungen werden, welche das Gemisch der Trimethylnaphthaline des Steinkohlenteers bilden. Die zahlreichen Isomeren dieser Reihe — es sind 14 möglich — bestehen natürlich auch wieder aus festen und flüssigen Körpern, im Gemisch sind sie aber ein durchaus kältebeständiges Öl, dessen Vorhandensein gerade in der Siedelage 280—290° in technischer Hinsicht für möglichst weitgehende Flüssighaltung der ganzen Fraktion trotz seiner verhältnismäßig geringen Menge außerordentlich wichtig ist. Die Gesamtmenge der Dimethylnaphthaline ist zusammen mit dem Äthyl-naphthalin auf 1,0—1,2% des Gesamtteers zu schätzen, die Trimethylnaphthaline werden zusammen nicht viel mehr als 0,1% des Teers ausmachen. Bisher wurden 2 Isomere

rein dargestellt (20), u. zw. das feste 2,3,6-Trimethyl-naphthalin durch Auskühlung einer engeren Fraktion nach Entfernung des Diphenylenoxyds als des Hauptverunreinigers, durch Aufspaltung mittels der Kalischmelze (21) und außerdem das bei Raumtemperatur flüssige 1,3,7-Isomere durch fraktionierte Sulfurierung und Pikratfällung.



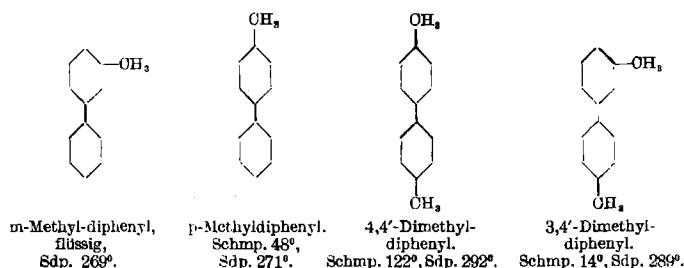
Schon aus der Anzahl der vorher genannten, im Teeröl aufgefundenen Dimethylnaphthaline kann man schließen, daß sich noch zahlreiche Trimethylnaphthaline zwischen 280° und 290° werden ermitteln lassen.

In noch etwas höheren Siedegrenzen wurde schon vor einigen Jahren ein flüssiger Naphthalinabkömmling, das bei 295° siedende 4,5-Benzo-indan, ebenfalls auf dem Wege der fraktionierten Sulfurierung aufgefunden und rein dargestellt (22). Dieser Kohlenwasserstoff ist bis jetzt der



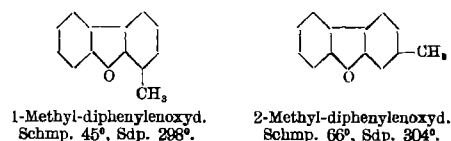
am höchsten siedende wirklich ölige Stoff des Steinkohlenteers. Wenn man von dem hier auch in den letzten Jahren entdeckten viel höher siedenden β -Phenyl-naphthalin, welches noch später Erwähnung finden wird, absieht, scheint die verflüssigende, ölbildende Rolle, welche der Naphthalinkern im Steinkohlenteer spielt, bei 300° leider zu Ende zu sein. Homologe des Acenaphthens scheinen im Steinkohlenteer nicht vorzukommen. Gäbe es solche, dann müßten die um 300° siedenden Öl-Fractionen anders beschaffen sein, als sie es in Wirklichkeit sind. Das Acenaphthen ist daher nicht als Grundstoff einer Reihe von Homologen anzusehen, sondern lediglich als ein bei den hohen Temperaturen der Verkokung entstandenes Dehydrierungsprodukt des 1,8-Dimethyl-naphthalins. Da die Menge des Acenaphthens sicher größer ist als die eines jeden der im Steinkohlenteer vorkommenden Dimethylnaphthaline, welche wegen der Stellung ihrer Seitenketten keinen beständigen Fünfring bilden konnten, läßt sich etwa abschätzen, welche große Menge Öl in der Koksretorte in Naphthalin, höher kondensierte Stoffe und Pech umgewandelt worden ist. Trotzdem erinnert keine andere Fraktion so sehr wie die mittlere des Schweröls wegen ihres immer noch vorhandenen Reichtums an Homologen an gewisse Fractionen des Steinkohlenschwelteers. Man wird nicht fehlgehen, wenn man annimmt, daß in dem thermisch viel schonender behandelten Steinkohlenschwelteer, der ja auch viel reicher an öligen Stoffen ist wie der Kokereiteer, auch in höheren Siedelagen noch homologe Naphthaline in größerer Menge vorhanden sein werden.

In der zwischen 270° und 290° siedenden Fraktion des Steinkohlenteerschweröls kommen in ungefähr demselben Umfange wie die homologen Naphthaline auch Mono- und Dimethyldiphenyle vor. Auch diese Kohlenwasserstoffe wurden auf dem Wege der fraktionierten Sulfurierung und fraktionierten Spaltung der einzelnen Sulfonsäuren rein erhalten. Folgende Einzelstoffe wurden bisher aufgefunden und rein dargestellt (23):



Die höchste Fraktion des Schweröls, welches bis um 300° abgenommen wird, zeigt schon ein bedeutend erhöhtes spez. Gewicht (bis 1,05 bei 15°). Die höhere Dichte rührt hauptsächlich von sauerstoffhaltigen Körpern her. Die bis 300° siedenden Fractionen enthalten über 3, die bis 310° übergehenden über 4% Sauerstoff. Dieser Sauerstoffgehalt der Öle rührt von den hier reichlich vorkommenden Methylhomologen

des Diphenylenoxyds her. Nachgewiesen und rein hergestellt wurde das sehr große Kristalle bildende, bei 45° schmelzende 1-Methyl-diphenylenoxyd (23) und das in Prismen kristallisierende 2-Methyl-diphenylenoxyd (24) vom Schmp. 66°. Auch diese Stoffe lassen sich noch verhältnismäßig leicht sulfurieren und aus den Sulfonsäuren wieder abspalten.



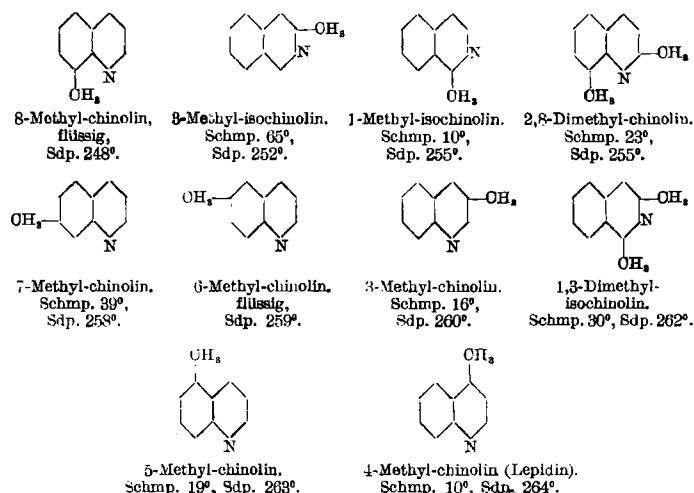
Diese, im reinen Zustande bisher nicht verwendeten Stoffe tragen auf Grund ihrer tiefen Schmelzpunkte ebenfalls sehr zur Verölung der hochsiedenden, an festen Stoffen ziemlich reichen Schwerölfractionen bei. Das ist eine nicht zu verachtende Eigenschaft. Chemisch gehören sie aber, wenn man den Gesamtteer betrachtet, zu den sog. „Phenolverbrauchern“, d. h. sie sind bei der Verkokung der Kohle ohne Zweifel durch Zusammentritt je eines Moleküls Phenol und Kohlenwasserstoff entstanden. Es ist bekannt (25), daß sich durch spaltende Hydrierung dieser Fractionen Carbonsäure, Kresole und Benzolkohlenwasserstoffe erhalten lassen.

Auch neutrale stickstoffhaltige Körper wurden in dieser Fraktion aufgefunden: die beiden Naphthonitrile (26). Das tiefschmelzende α -Naphtho-nitril wurde über eine Kali-Additionsverbindung und das Pikrat rein dargestellt (27).



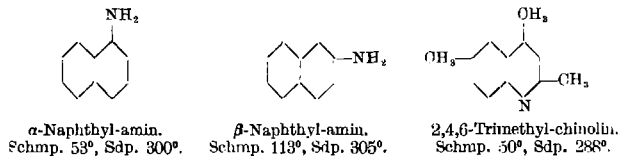
Der Stickstoffgehalt dieser basenfrei gemachten Schwerölfraction ist freilich in der Regel kaum höher als 0,3%.

Eine ungleich wichtigere Rolle spielen im Schweröl, wie es bei der Destillation entfällt, die Basen. Sie kommen etwa in der Menge von 6% vor und tragen, vor allem das Chinolin selbst, viel zur Verflüssigung der Fraktion bei. Schon im Jahre 1914 hatte Weißgerber ein sehr schönes Verfahren zur Gewinnung des Isochinolins ausgearbeitet (28), welches auf der Ausnutzung der gegenüber dem Chinolin stärker basischen Eigenschaften des Isochinolins beruhte. Über die ungemein mannigfaltige Zusammensetzung der von 240—265° siedenden Steinkohlenteerbasen wurde vor einigen Jahren von E. Jantzen berichtet (29), welcher in bewundernswerter Weise 12 neue homologe Basen aus der Reihe des Chinolins und Isochinolins auffand, sie durch Fraktionierung trennte und rein darstellte. Folgende in ihrer Konstitution aufgeklärte Basen sind hier zu nennen:

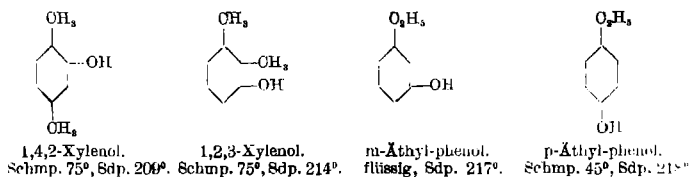


Das Lepidin wurde im Jahre 1926 von P. Rabe u. H. Pforte aufgefunden und in größerer Menge rein dargestellt (30). Die noch höher siedenden Basen, höhere Homologe des Chinolins und Isochinolins, sind bisher nur wenig erforscht. Sie enthalten in der Siedelage um 300° in einer Menge von 8—10% primäre Basen, die beiden Naphthylamine (31). Unter

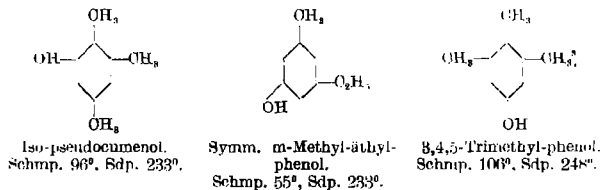
den tertiären Basen dieser Fraktion wurde kürzlich als erstes der Reihe das schön kristallisierende, angenehm pfefferminz-artig riechende 2,4,6-Trimethyl-chinolin, welches durch Synthese schon länger bekannt ist, ermittelt (32).



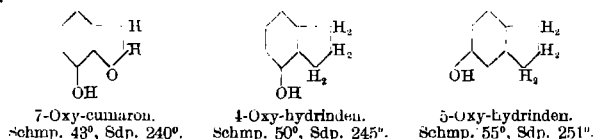
Im Verhältnis zu ihrer technischen Bedeutung noch recht wenig durchforscht ist, wie schon erwähnt, die Reihe der Phenole des Steinkohlenteers, welche in der Hauptsache ja im Mittelöl und nur zum kleinen Teile noch im Schweröl vorkommen. Erst neuere Arbeiten haben gezeigt, wie mannigfaltig zusammengesetzt die Phenole sind, von denen aber selbst die Reihen unterer Glieder noch Lücken aufweisen. Von den Xylenolen ist am leichtesten zugänglich das auch von allen Isomeren in größter Menge vorkommende symm. 1,3,5-Xylenol nach dem von F. Raschig im Jahre 1912 angegebenen Verfahren (33). Zwei weitere Isomere, das 1,4-Dimethyl-2-oxy-benzol(34) und das 1,2-Dimethyl-3-oxy-benzol(35) wurden erst vor wenigen Jahren aufgefunden. Noch in der Xylenolfraction sieden Phenole mit längeren Seitenketten. Nachgewiesen wurden das m- und das p-Äthyl-phenol (36).



In der über 230° siedenden Cumenol-Fraktion wurde vor kurzem außer dem Iso-Pseudocumenol (37), ebenfalls ein Phenol mit der Äthylgruppe als Seitenkette aufgefunden und in größerer Menge rein dargestellt, das symm. m-Methyl-äthyl-phenol (37). Neuerdings wurde auch noch das symm. Hemellitenol (3,4,5-Trimethyl-phenol) (38) in einer höher, bis 250° siedenden Nachlauffraktion ermittelt. Das ebenfalls hierher gehörende sehr schwach saure Durenol wurde schon oben erwähnt.



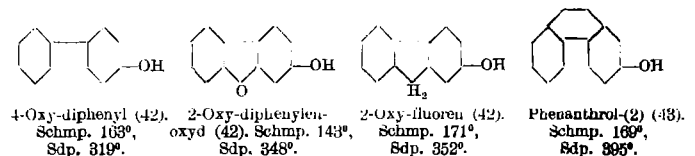
Die neuen Phenole wurden zum kleineren Teil unmittelbar durch Fraktionierung, Auskühlung und Kristallisation, zum größeren aber weit mühsamer nach stufenweisem Ausziehen mit verd. Lauge über die Sulfonsäuren oder die durch Kondensation mit Chloressigsäure gebildeten Phenoxysäuren gereinigt. Ebenfalls in höheren Siedegrenzen, und darum praktisch aus dem Schweröl, stammend wurden im letzten Jahr außer der Benzoesäure (39) noch die Vertreter zweier für den Steinkohlenteer neuer Phenolarten aufgefunden: die Oxyverbindungen des Cumarons und des Hydrindens. Rein dargestellt wurden das 7-Oxy-cumaron (40) und das 4-Oxy-hydrinden (40), dazu kürzlich noch das 5-Oxy-hydrinden (41).



Diese nur in kleiner Menge vorkommenden Oxykörper (das von 240—270° siedende Steinkohlenteeröl enthält nur 1,0—1,5% Phenole), sind für den Techniker in mehrfacher Hinsicht von großem Interesse. Denn einmal sind sie echte Harzbildner phenolischen Charakters, d. h. also, schon durch eine einfache Laugenwäsche läßt sich, falls erforderlich, eine weitgehende Reinigung des Teeröls erreichen, zum anderen sind sie sehr wahrscheinlich die Ursache der Anfressungen von Teer-

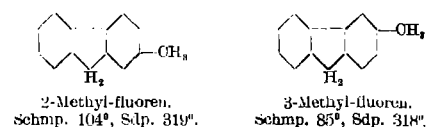
blasen bei der Destillation durch Abspaltung atomaren Wasserstoffs beim Übergang in höhermolekulare Stoffe unter dem Einfluß hoher Temperaturen. Auch diese Phenole wurden durch stufenweises Auslaugen und Auskühlen sehr eng siedender geeigneter Fraktionen rein erhalten.

Die auch in einer Menge von etwa 6% vorhandenen Phenole der letzten und höchsten Fraktion des Steinkohlenteers, des Anthracenöls, waren bis noch vor wenigen Jahren ganz unbekannt geblieben. Durch die Ermittlung von vier typischen aus verschiedenen Siedebereichen des Anthracenöls stammenden Einzelstoffen, welche sich vom Diphenyl, Diphenylenoxyd, Fluoren und Phenanthren herleiten, konnte wenigstens etwas Licht in dieses für die Teerforschung noch sehr große Arbeitsgebiet gebracht werden. Folgende Oxykörper wurden aufgefunden und rein dargestellt:



Diese praktisch in kaltem Wasser unlöslichen Phenole und ihre im Anthracenöl sicher auch noch vorkommenden Isomeren spielen ohne Zweifel eine wichtige Rolle bei der Holztränkung. Die Tränköle bestehen ja größtenteils aus Anthracenöl. Die immer wieder behauptete leichtere Auswaschbarkeit der Phenole dieses Öls durch Wasser aus mit Teeröl getränktem Holz gilt für diese soeben genannten Phenole jedenfalls nicht.

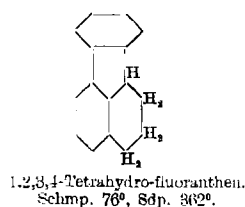
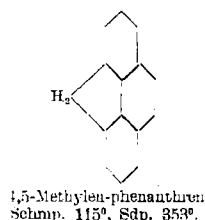
Das Anthracenöl selbst ist von allen Destillaten des Steinkohlenteers immer noch am allerwenigsten bekannt. Trotzdem hier während der letzten Jahre eine ganze Anzahl von Einzelstoffen ermittelt wurde, bleiben noch sehr große Lücken, besonders unter den Kohlenwasserstoffen, übrig, für welche es an geeigneten Trennungsv erfahren mangelt. Das Anthracenöl, besonders das „filtrierte“, welchem die Hauptmenge der Ausscheidungen schon entzogen wurde, ist, das kann man wohl behaupten, ein kunstvoll bereitetes Öl. In ihm wird der flüssige Aggregatzustand durch die gegenseitige Schmelzpunkts-erniedrigung der Einzelstoffe gewissermaßen „in der Schwebe“ gehalten. Bei der Fraktionierung mit einer längeren Raschig-Kolonnen gibt es seine wahre Natur wieder zu erkennen: Neben nur wenigen schmierigen oder halbfesten Fraktionen werden lauter feste erhalten. Einer der Hauptbestandteile des Anthracenöls ist bekanntlich das von der Technik bis heute noch nicht verwendete Phenanthren. Neben ihm treten die anderen Grundstoffe Anthracen und Carbazol in den höheren, Fluoren und auch noch das Diphenylenoxyd in den tieferen Fraktionen an Menge zurück. Die im Anthracenöl ebenfalls enthaltenen, teilweise schon höher schmelzenden Methylhomologen aller dieser Stoffe, welche in ihrer Gesamtheit ihr Teil zur Verflüssigung der ganzen Fraktion beitragen, spielen mengenmäßig schon eine viel kleinere Rolle als z. B. die Homologen des Naphthalins in der rd. 100° tiefer siedenden Schwerölfraction. Mittels der Weißgerberschen Natriumschmelze wurden vor einigen Jahren, allerdings erst auf dem Umwege über die Ester der aus den Natriumverbindungen erhaltenen Carbonsäuren, zwei Methylfluorene nachgewiesen, das 2- und das 3-Methylfluoren (44), welche in der um 320° siedenden, ziemlich flüssigen Fraktion zusammen mit anderen Isomeren einen breiteren Raum einnehmen.



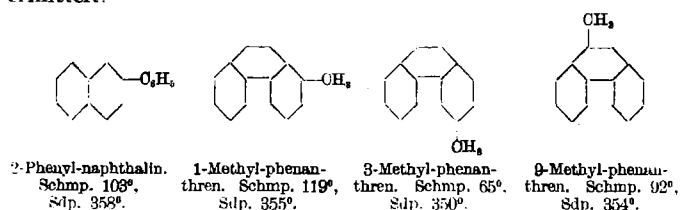
Wie in allen Fraktionen des Steinkohlenteers, kommen auch hier in kleinerer Menge Paraffine vor. Ein bei 328° siedender Kohlenwasserstoff ($C_{19}H_{40}$, Schmp. 33°, Nona-Dekan) wurde hier aufgefunden (44).

In der von 350—360° siedenden neutralen Anthracenölfraction wurde ebenfalls mit Hilfe der Alkalischemelze ein in wissenschaftlicher Hinsicht sehr interessanter Kohlenwasserstoff ermittelt, das bis dahin noch nicht bekannte 4,5-Methylen-phenanthren (45). Dieser Kohlenwasserstoff muß für die höheren Fraktionen des Steinkohlenteers als neuer Grundstoff gelten. Er ist der am tiefsten siedende, aus vier

kondensierten Ringen bestehende Stoff. Seinem Bau entsprechend besitzt er zugleich die Eigenschaften des Fluorens und des Phenanthrens. Demgemäß liefert er mit Chromsäure gleichzeitig drei Oxydationsprodukte mit 1, 2 und 3 Atomen Sauerstoff im Molekül. In den öligen Anteilen der zwischen 360° und 370° siedenden Fraktion wurde gleichfalls auf dem Wege der Natriumschmelze das 1,2,3,4-Tetrahydro-fluoranthren rein dargestellt (45), dessen Verhalten bei der Natriumschmelze (das Natrium tritt in die 1-Stellung) allerdings erst mit der Aufklärung der Konstitution des Fluoranthrens durch J. v. Braun u. E. Anton (46) verständlich wurde.



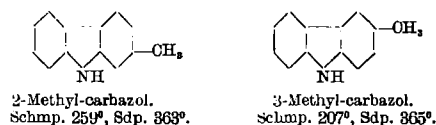
Durch Kristallisation aus eigens vorbereiteten Fraktionen konnten ferner zwei hochschmelzende und schwerlösliche Kohlenwasserstoffe derselben Siedelage rein erhalten werden, das vor langer Zeit wahrscheinlich von Fittig schon beobachtete 2-Phenyl-naphthalin (47) und als erstes Phenanthren-Homologes des Steinkohlenteers das 1-Methyl-phenanthren (47). Zwei weitere Methylphenanthrene, das 3- und 9-Isomere (47), wurden mittels stufenweiser Pikratfällung ermittelt.



Der Schwefelkörper der Fraktion, das Diphenylsulfid, wurde bereits erwähnt. Als neutrale stickstoffhaltige Begleiter des Phenanthrens wurden Fluorennitrile festgestellt (48).

Unter den Basen des Anthracenöls wurde vor einigen Jahren im Laboratorium der Rütgerswerke das Phenanthridin (49) aufgefunden.

Aus der recht zähflüssigen, von 365—375° siedenden neutralen Anthracenöl-Nachlauf-fraktion wurden durch Ausschmelzen mit Kali und Pikratfällung zwei Methylcarbazole rein gewonnen, welche beide recht hoch schmelzen, das 2- und das 3-Methyl-carbazol (50).



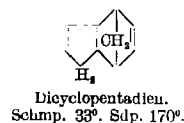
Die Anzahl dieser hochschmelzenden Stoffe aus den Reihen der Homologen, zu denen auch das β -Methyl-anthracen gehört, läßt das sog. „Nachkristallisieren“ satzfrei gemachter Anthracenöle ganz erklärlich erscheinen.

Nachzutragen sind noch die Ergebnisse einiger mit vorwiegend technischem Ziel unternommener Arbeiten aus dem Gebiete des Leichtöls, insbes. des Motorenbenzols (51). Sie erbrachten den bis dahin immer noch ausstehenden sicheren Nachweis über das Vorkommen von offenen und cyclischen Olefinen als Benzolbegleiter. Durch Oxydation der durch Auskühlung vom Benzol getrennten Olefine wurden Di- und Tetrahydrobenzol nachgewiesen, durch Anlagerung von Bromwasserstoff an die ungesättigten Kohlenwasserstoffe offene Olefine vom Typus des n-Hexylens und n-Heptylens. Dabei wurden interessante Feststellungen gemacht über die Rolle, welche das Thiophen bei der Schwefelsäurereinigung des Benzols spielt. Dieser außerordentlich reaktionsfähige Schwefelkörper wird bei der Schwefelsäurewäsche des Robbenzols unter Kondensation mit den ungesättigten Begleitern des

Benzols sulfuriert, wodurch in erster Linie Materialverlust infolge Bildung wasserlöslicher Waschprodukte eintritt.

Als wissenschaftliches Ergebnis einer anderen, das Motorenbenzol betreffenden Untersuchung ist der Nachweis des bei 370° siedenden Äthylmercaptans im Benzolvorlauf und damit im Steinkohlenteer zu nennen (52), als technisches die sehr wichtige Erkenntnis, daß die Mercaptane in Gegenwart ungesättigter Stoffe, wie z. B. des Cyclopentadiens, Hexylens usw., Harzbildner sind.

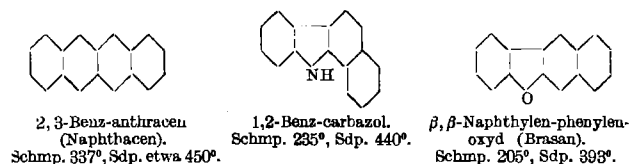
Sehr aufschlußreich dürfte sich, wie hier eingeschaltet sei, für die weitere Teerforschung die Aufklärung der Konstitution des Dicyclopentadiens durch Alder u. Stein (53) erweisen. Ähnlich gebaute Stoffe sind vielleicht in dem Destillationsrückstand des Steinkohlenteers, dem Pech, zu vermuten.



Auch aliphatische Carbonsäuren kommen, wenn auch in sehr kleiner Menge, im Leichtöl vor. Nachgewiesen wurde neuerdings die n-Propionsäure (54).

Alle bisher gemachten Angaben betrafen den kleineren Teil des Steinkohlenteers, seine Destillate. Das Pech ist aber der größere Teil, und hier sind die in den letzten Jahren gemachten wissenschaftlichen Fortschritte außerordentlich gering. Zu den früher an den Fingern einer Hand aufzählbaren, mit Sicherheit bekannten Pechbestandteilen kommt nun vielleicht noch ein Dutzend hinzu, an Stelle von 100 oder mehr, die nötig wären, um eine Ahnung von der Mannigfaltigkeit der chemischen Zusammensetzung des Pechs zu haben; dabei sind schon vier von englischen Forschern aufgefundene neue Stoffe mit eingerechnet. Der Grund für die offenbar vorhandene „Scheu vor dem Pech“ ist leicht einzusehen. Es ist recht schwierig, einheitliche, zur Weiterverarbeitung geeignete Fraktionen zu erhalten, trotzdem sich bei hohem Vakuum ein großer Teil des Pechs unschwer überdestillieren läßt. Für technische Zwecke wird bisher noch keiner der Einzelstoffe des Pechs ausgeschieden, auch nicht aus den leichter zu erhaltenden, um 400° siedenden Vorlauffractionen. Das Gesamtpech wird nach wie vor in rohem Zustand in bekannter Weise verwendet (Brikettierung, Straßenteer, präp. Teer, Pechverkokung). Die chemische Aufarbeitung dieses großen Teils des Steinkohlenteers, welche naturgemäß auch einzelne Fraktionen der wissenschaftlichen Bearbeitung leichter zugänglich machen würde, hat also noch nicht begonnen. Zusammenfassend läßt sich einstweilen über das Steinkohlenteerpech nur sagen, daß es aus lauter hochkondensierten wasserstoffarmen Körpern besteht. Stoffe mit Methyl- und Hydroxylgruppen fehlen. An Stelle der letzteren treten Körper mit ringförmig gebundenem Sauerstoff auf.

Mittels der chromatographischen Adsorptionsanalyse wurden vor einigen Jahren von Winterstein u. Mitarb. folgende Stoffe im Steinkohlenteerpech nachgewiesen (55):

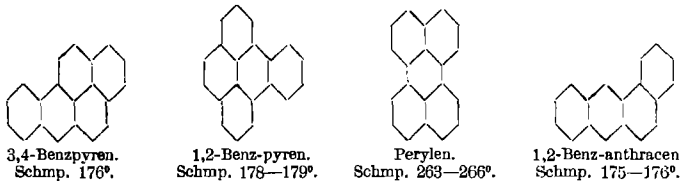


Das Naphthacen bildet goldgelbe Blättchen. Es ist wahrscheinlich die Ursache der Färbung mancher hochsiedenden, in ganz reinem Zustande farbloser fester Teerbestandteile, wie z. B. des Anthracens und Chrysens. Das Brasan ist der eigentliche Pyrenbegleiter. Geringe, meistens nur schwer zu entfernende Spuren dieses Oxyds verleihen den sonst glänzenden Pyrenkristallen ein verwittertes Aussehen. Durch stufenweise Kristallisation wurde neuerdings aus dem gelegentlich ja schon in etwas größerem Umfange aus Pechdestillaten gewonnenen Chrysen das Triphenylen abgeschieden (56), welches gewöhnlich im Rohchrysen in einer Menge von 1—3% vorkommt. Auf demselben Wege wurde das Phenanthridon ermittelt (57).

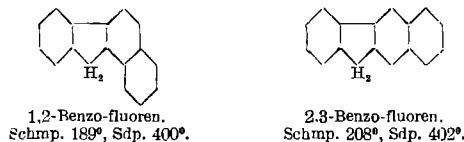


Dieser gleichfalls sehr schwer lösliche und schön kristallisierende Stoff begleitet das Chrysen auch in ähnlicher Menge wie das Triphenylen.

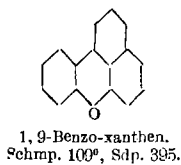
Durch Ausziehen von über 440° siedenden Pechfraktionen mit verschiedenen Lösungsmitteln, stufenweises Kristallisieren in Verbindung mit Pikratfällung wurden vor einigen Jahren von Cook, Hewett u. Hieger folgende neue Stoffe aufgefunden (58):



Die beiden ersten Kohlenwasserstoffe, vor allem das 3,4-Benz-pyren, sind weithin bekanntgeworden als krebs-erregende Körper¹⁾. Die am leichtesten durch Fraktionierung vorzubereitenden, um 400° siedenden Vorlaufaktionen des Pechs wurden hier kürzlich einer etwas eingehenderen Untersuchung unterworfen. Mittels des auch hier wieder bestens anwendbaren Verfahrens der Weißgerberschen Ätzkali- und Natriumschmelze wurden zwei Kohlenwasserstoffe rein dargestellt, welche in diesem Siedebereich einen größeren Raum einnehmen, das 1,2- und das 2,3-Benzo-fluoren (59).



Eine etwas tiefer im Siedebereich des Pyrens (393°) übergehende Fraktion erwies sich als reich an sauerstoffhaltigen Verbindungen, als deren Hauptbestandteil das schon erwähnte Brasan festgestellt wurde, welches sich hier allein schon durch Kristallisation leicht in größerer Menge abscheiden läßt. In den Mutterlaugen des Brasans wurde noch ein anderer recht interessanter sauerstoffhaltiger Körper aufgefunden, das bis dahin noch nicht bekannte, in Nadeln kristallisierende 1,9-Benzo-xanthen (59). Dieser Stoff ist der erste einen Pyranring enthaltende Bestandteil des Steinkohlenteers. Der Nachweis des Brasans, des 1,9-Benzo-xanthens wie auch des Phenanthridons ist deshalb besonders von Bedeutung, weil man sich

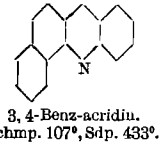


¹⁾ Auf Grund dieser Eigenschaft, welche als Schlagwort vielfach mißbraucht worden ist, wurden im Ausland hin und wieder in wenig Sachkenntnis verräterischer Weise Stimmen gegen die Verwendung des Straßenteers laut. Darum wurden im hiesigen Laboratorium durch Dr. L. Rappen die Benzpyrene nach den Angaben ihrer Entdecker abgeschieden, um die Menge, in welcher sie im Pech bzw. im Teer enthalten sind, für den Meißler'schen Teer zu ermitteln. Wir stellten fest, daß 132 kg gewöhnliches Pech (E. P. ~70°) ~ 1 g 3,4-Benz-pyren enthalten; dieses kommt also in 0,00076% im Pech und ~ 0,0004 % im Steinkohlenteer vor. Rechnet man bei der Oberflächenteerung 1 kg Pech auf 1 m², bei 8—10 mm Schichtdicke, also ~ 100 g auf die Oberfläche, so würde sich 1 kg 3,4-Benz-pyren bei 8 m Straßenbreite auf etwa 185 km Straßenlänge verteilen. Aus diesen Zahlen ergibt sich wohl von selbst die Haltlosigkeit der gegen den Straßenteer gemachten Einwände.

nunmehr ungefähr vorstellen kann, wie die im Steinkohlenteerpech in reichlicher Menge vorkommenden sauerstoffhaltigen Körper gebaut sind. Das Pech ist praktisch frei von Phenolen, enthält aber doch 1,5—2% Sauerstoff, es besteht demnach zu fast 30% aus sauerstoffhaltigen Stoffen.

Alle Pechdestillate enthalten Basen in Mengen von etwa 5—6%. Über ihre Beschaffenheit ist noch nichts bekanntgeworden. In jüngster Zeit gelang hier die Reindarstellung der ersten Base aus dem Pech. Durch stufenweises Ausfällen der in Salzsäure gelösten Rohbasen der Chrysenfraktion wurde neben anderen Basen, deren Bau noch nicht feststeht, das 3,4-Benz-acridin rein erhalten (60).

Die Zahl der mit Sicherheit im Steinkohlenteer nachgewiesenen Verbindungen wird sich, alles in allem, in den letzten 30 Jahren wohl ungefähr verdoppelt haben. Ein Vielfaches an neuen Stoffen dieser jetzt vielleicht 180 oder etwas mehr betragenden Zahl ist noch zu entdecken. Jeder neue Fund zeigt aber immer wieder, wie unerreichbar weit das ideale Endziel der Steinkohlenteerverarbeitung ist, welches Weißgerber, der unvergessene Begründer und Förderer der neueren Teerforschung, einmal folgendermaßen kennzeichnete: Völlige Auflösung des Steinkohlenteers in seine Bestandteile unter gleichzeitiger Nutzbarmachung ihrer besonderen Eigenschaften.



Schrifttum.

- (1) M. Weger, diese Ztschr. 22, 358, 391 [1909]. — (2) R. Weißgerber, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 1659 [1901]. — (3) F. Raschig, diese Ztschr. 23, 409 [1915]. — (4) R. Weißgerber, Ber. dtsch. chem. Ges. 42, 569 [1909]; A. Spilker u. A. Dombrowsky, ebenda 42, 572 [1909]; D. R. P. 205465; Ges. f. Teerverwertung m. b. H. — (5) D. R. P. 345867, Ges. f. Teerverwertung m. b. H. u. R. Weißgerber. — (6) D. R. P. 589560, 590233, Rüttlerwerke A.-G. u. L. Kahl. — (7) R. Weißgerber, Ber. dtsch. chem. Ges. 43, 3520 [1910]. — (8) D. R. P. 454696, Ges. f. Teerverwertung m. b. H. u. O. Krüher. — (9) O. Krüher, Ber. dtsch. chem. Ges. 59, 2752 [1926]. — (10) O. Krüher, ebenda 62, 2877 [1929]; D. R. P. 515543, Ges. f. Teerverwertung m. b. H. u. O. Krüher. — (11) R. Weißgerber u. O. Krüher, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1566 [1920]. — (12) D. R. P. 325712, 333156, 341837, 350737, 353912, Ges. f. Teerverwertung m. b. H. — (13) R. Weißgerber u. E. Moehle, Brennstoffchem. 2, 2 [1921]. — (14) O. Krüher, Ber. dtsch. chem. Ges. 53, 1566 [1920]. — (15) O. Krüher u. W. Schade, ebenda 60, 1722 [1926]. — (16) R. Weißgerber u. O. Krüher, ebenda 52, 348 [1919]. — (17) R. Weißgerber, ebenda 52, 370 [1919]; O. Krüher, ebenda 62, 3044 [1929]. — (18) O. Krüher u. W. Schade, ebenda 63, 11 [1935]. — (19) O. Krüher u. A. Marz, ebenda 72, 1970 [1939]. — (20) O. Krüher, ebenda 72, 1972 [1939]. — (21) Patentanmeldung G. 100533 IVd 12a, Ges. f. Teerverwertung m. b. H. — (22) O. Krüher, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1382 [1932]. — (23) O. Krüher, ebenda 65, 1382 [1932]. — (24) O. Krüher u. A. Marz, ebenda 71, 2478 [1938]. — (25) D. R. P. 545583, Ges. f. Teerverwertung m. b. H., O. Krüher, H. Kaffer u. W. Thies. — (26) O. Krüher, Ber. dtsch. chem. Ges. 65, 1382 [1932]. — (27) O. Krüher u. A. Marz, ebenda 71, 2478 [1938]. — (28) R. Weißgerber, ebenda 47, 3175 [1914]; D. R. P. 285666, Ges. f. Teerverwertung m. b. H. — (29) E. Jantzen, Dechema-Monographie Bd. 5, 117 [1932]. — (30) H. Pforte, Diss., Hamburg 1925. — (31) O. Krüher, Ber. dtsch. chem. Ges. 66, 1653 [1933]. — (32) O. Krüher (unveröffentlicht). — (33) D. R. P. 254716, F. Raschig. — (34) D. R. P. 447540, Ges. f. Teerverwertung m. b. H. u. E. Moehle. — (35) H. Brückner, diese Ztschr. 41, 1043 [1928]. — (36) u. (37) O. Krüher u. A. Schmitt, Ber. dtsch. chem. Ges. 64, 2270 [1931]. — (38) O. Krüher u. A. Marz (unveröffentlicht). — (39) O. Krüher u. W. Morneweg, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2485 [1938]. — (40) O. Krüher u. W. Schmeden, ebenda 72, 655 [1939]. — (41) O. Krüher u. A. Marz (unveröffentlicht). — (42) O. Krüher, Ber. dtsch. chem. Ges. 69, 107 [1936]. — (43) O. Krüher, ebenda 69, 246 [1936]. — (44) O. Krüher, ebenda 65, 1382 [1932]. — (45) O. Krüher, ebenda 67, 1000 [1934]. — (46) J. v. Braun u. E. Anton, ebenda 62, 145 [1929]. — (47) O. Krüher u. A. Marz, ebenda 71, 2478 [1938]. — (48) O. Krüher u. A. Marz, ebenda 71, 2478 [1938]. — (49) J. Stielisch u. R. Sandke, ebenda 66, 433 [1933]. — (50) O. Krüher u. W. Schade, ebenda 71, 2478 [1938]. — (51) O. Krüher, Brennstoffchem. 13, 187 [1932]. — (52) O. Krüher u. W. Schade, ebenda 14, 124 [1933]. — (53) K. Alder u. G. Stein, Liebigs Ann. Chem. 485, 223 [1931]. — (54) O. Krüher u. W. Morneweg, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 2485 [1938]. — (55) A. Winterstein, K. Schön, H. Vetter, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 230, 158 [1934]. — (56) H. Kaffer, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 1812 [1935]. — (57) O. Krüher, ebenda 72, 771 [1939]. — (58) J. W. Cook, C. L. Hewett, J. Hieger, J. chem. Soc. London, 1933, 395. — (59) O. Krüher, 70, 1570 [1937]. — (60) O. Krüher (unveröffentlicht).

Eingeg. 15. November 1939. [A. 100.]

Zur Thermochemie der Legierungen*)

Von Dozent Dr.-Ing. FRIEDRICH WEIBKE. Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung, Stuttgart

Als vor nunmehr knapp 20 Jahren W. Biltz die ersten systematischen Untersuchungen über die Bildungswärmen von Legierungen veröffentlichte, stießen diese Arbeiten zunächst nur auf geringes Interesse. So waren bis vor kurzem diese und die in der Folgezeit von der Biltzschen Schule ermittelten Daten die einzig zuverlässigen Angaben über die Thermochemie der metallischen Systeme. Inzwischen hat sich mit zunehmender Erkenntnis der Bedeutung thermochemischer Unterlagen für metallurgische und metallkundliche Fragen die Sachlage grundlegend geändert, und es wird heute an den verschiedensten Stellen an der Erkundung und Häufung des Tatsachenmaterials dieses Gebietes gearbeitet. Dem Nutzeffekt dieser Arbeit und ihrer Auswertung kommt es zugute, daß inzwischen die verschiedensten Möglichkeiten zur Bestimmung der Bildungswärmen teils neu ausgearbeitet, teils aus anderen Zweigen der Thermochemie nach entsprechender Überarbeitung übernommen wurden. So stehen heute

neben dem, wenn wir so sagen wollen, klassischen Verfahren der Lösungs-calorimetrie zur Erkundung des energetischen Verhaltens der Legierungen mannigfache Wege zur Verfügung, die sich in direkte und indirekte Methoden unterteilen lassen.

Die erste Gruppe umfaßt die calorimetrischen Verfahren: sie wurde in den letzten Jahren ungemein bereichert durch die im Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf von Körber u. Oelsen vornehmlich an Legierungen der Eisenmetalle ausgearbeitete Methode der unmittelbaren Vereinigung der Legierungskomponenten im Calorimeter. Seith u. Kubaschewski haben später dieses Verfahren den besonderen Anforderungen der Nichtisenmetallegerierungen angepaßt. Aus Messungen der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme hat C. Sykes in mehreren Arbeiten die Umwandlungswärmen in festen Legierungen abgeleitet, nach dem gleichen Verfahren wurden von diesem Autor die Wärmetönungen bei der Aushärtung vergütbarer Legierungen ermittelt.

*) Vorgesehen als Vortrag auf der 52. Hauptversammlung des VDOh in Salzburg.