

das Carbonatgemisch $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{Na HCO}_3$ entsteht.

Bei der Kausticirung ohne Filtration der ausgefällten Kieselsäure verlangt die Kieselsäure noch 75 Proc. des der Formel Ca Si O_3 entsprechenden Kalkes, da sich ein saures Calciumsalz der Kieselsäure, vielleicht von der Formel 4 (Si O_3) Ca_3H_2 , bildet. Es sind also in diesem Falle im Ganzen ca. 250 Proc. des auf das Natron des Silicates berechneten Kalkes nöthig, um eine möglichst kohlen säurefreie Lösung von Ätnatron und Schwefelnatrium zu erhalten.

Wir müssen es nun der Praxis überlassen, ob sie aus diesen im Kleinen festgestellten Thatsachen einen Nutzen ziehen kann oder nicht.

Zürich, technisch-chemisches Laboratorium des Polytechnikums.

Ueber Montanwachs.

Von Edgar von Boyen.

Das Product, welches heute unter der Bezeichnung „Montanwachs“ in den Handel kommt, entstammt der sächsisch-thüringischen Schweelkohle und stellt ein weisses hochschmelzendes Kerzenmaterial dar, welches in seiner Qualität das Stearin und Paraffin weit übertrifft. Bei meinen früheren Arbeiten über Braunkohlentheerproducte interessirte mich besonders das Bitumen, welches nach der Untersuchung von Brückner und Wackenroder aus einer ganzen Reihe verschiedener Körper bestehen sollte. Da Pyropisit seinerzeit noch auf fast allen Fabriken der sächsisch-thüringischen Mineralölindustrie vorhanden war, so extrahirte ich denselben mit verschiedenen Lösungsmitteln und erhielt dabei stets als Extract das gleiche Braunkohlenbitumen, wie es jetzt in grossen Quantitäten in der Montanwachs-Fabrik Völpke, Provinz Sachsen, dargestellt wird und das Ausgangsmaterial für das dort erzeugte Montanwachs bildet. Dieses Bitumen bildet eine ozokeritfarbige, harte geruchlose Masse, deren Schmelzpunkt zwischen 80 und 90°C . liegt. Diese bei früheren Versuchen öfters beobachtete Differenz im Schmelzpunkte rührte nicht, wie ich Anfangs glauben wollte, von der Verschiedenheit der Fundstätten der Kohle, sondern von der Verschiedenartigkeit der benutzten Extraktionsmittel her. Photogen oder Braunkohlenbenzin, sowie Steinkohlentheeröle gaben ein schwärzeres Bitumen von höherem Schmelzpunkt und stets grössere Ausbeuten an Extract als Benzin, Äther oder Fuselalkohol. Doch wurde dieses Plus durch die

geringere Ausbeute an Montanwachs wieder paralysirt. Mit dem Bitumen stellte ich umfangreiche Reinigungsversuche mittels Chemikalien an, die jedoch zu keinem brauchbaren Resultat führten; selbst nach der Angabe von Brückner gelang es nicht, daraus reine Körper darzustellen. Wiederholtes Ausfällen aus Lösungsmitteln und Behandeln mit Thierkohle und anderen Entfärbungsmitteln lieferte immer nur unkristallinische, gelbe oder gelbbraune Massen, die weder technischen, noch wissenschaftlichen Werth besitzen konnten. Salpetersäure und Chlor ergaben hellere bis gelbe Producte, die jedoch Chlor und Nitrokörper enthielten und wegen Geruch und mangelnder Capillarisation als Kerzenmaterial unbrauchbar waren. Übermangansaures Kalium und Kaliumdichromat in saurer oder alkalischer Lösung brachten elementare Umsetzungen hervor, ohne eine Reinigung des Bitumens zu bewirken. Concentrirt oder rauchende Schwefelsäure verkohlte die Substanz, selbst wenn man als Schutzmittel Paraffin zusetzte. Bei der Behandlung mit mehr als 100 Proc. rauchender Säure und Entfärbungspulver erhielt man durch Benzinextraction aus dem schwarzen asphaltähnlichen Reactionsproduct fast weisse Montansäure, doch war die Ausbeute so gering und die Behandlung so kostspielig, dass ein darauf basirendes Fabrikationsverfahren unrentabel sein müsste.

Als ich das Bitumen aus der Glasretorte destillierte, erhielt ich eine talgähnliche unkristallinische Masse von $55-60^\circ$ Schmelzpunkt. Wiederholte Destillationen erniedrigten den Schmelzpunkt immer mehr, so dass zuletzt hauptsächlich Öl und wenig Paraffin resultirten.

In ein neues und glücklicheres Stadium kamen meine Versuche, als ich in der Fabrik Gerstewitz¹⁾ in der Lage war, grössere Quantitäten Bitumen darzustellen und mit Dampf zu destilliren. Hierbei zeigte sich, dass das Bitumen in eine wachsgelbe, ziemlich trockene kristallinische Masse von über 70°C . liegendem Schmelzpunkt übergeführt wurde, welche durch nochmalige Dampfdestillation sich nicht in Paraffin und Öl zersetze, sondern an Krystallisierungsfähigkeit gewann. Durch wiederholtes Pressen des mit Benzin vergossenen Bitumendestillats und darauf folgende Behandlung mit Entfärbungsmitteln erhielt ich eine weisse krystallinische Masse von über 70°C . liegendem Schmelzpunkt. Dieses Resultat war ausserordentlich überraschend

¹⁾ Herr Director Wernecke, welcher meine Versuche durch seine reiche Erfahrung und Hülfsmittel der Fabrik mit seltener Liebenswürdigkeit unterstützte, sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.

und bildete die Grundlage für eine neue Fabrikation, denn obwohl verschiedene Arbeiten über das Braunkohlenbitumen vorlagen, so war doch dieses harte und weisse Product bisher von Niemand erhalten worden. Selbst das deutsche Patentamt, welches das nachgesuchte Patent aus Mangel eines neuen technischen Effectes „schlank“ ablehnte (erst auf dem Beschwerdeweg erhielt ich das Patent), muss dem Montanwachs seiner ungewöhnlichen Neuheit wegen Zweifel entgegengebracht haben. Erst, als ich immer wieder von Neuem darauf hinwies, dass das Montanwachs kein Paraffin sei, sondern aus einer hochmolekularen Säure und einer von Schwefelsäure leicht zerstörbaren Verbindung bestehen, welche Körper leicht von einander zu trennen und deutlich zu charakterisiren seien, wurden die Zweifel beseitigt.

Im Montanwachs finden sich die beiden erwähnten Körper in ungefähr gleichen Theilen. Der eine ist die Montansäure, welche Herr Professor Carl Hell²⁾ näher untersucht und deren Formel er zu $C_{29}H_{58}O_2$ gefunden hat. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 83 und 84° C. (Hell). Die Kali- und Natronsalze sind in heissem Wasser leicht löslich und scheiden sich bei starker Verdünnung mit Wasser gallertähnlich aus. Im Alkohol sind die Salze etwas schwerer löslich; sie krystallisiren daraus in Nadeln. Das Magnesiumsalz, welches aus dem Kalisalz dargestellt wurde, krystallisiert aus Alkohol in Nadeln. Die Säure selbst ist in Alkohol schwer löslich und krystallisiert in wolligen Krystallgebilden. Sie löst sich leicht in heissem Benzin und scheidet sich daraus in feinen Nadeln ab. Concentrirt Schewfelsäure verkohlt die Säure. Concentrirt Salpetersäure wirkt selbst bei längerem Kochen nicht merkbar ein. In geschmolzenem Zustande erkaltet zeigt die Montansäure strahlig glänzende Textur, ähnlich wie das chinesische Wachs.

Der zweite Bestandtheil des Montanwachses, wahrscheinlich ein Alkohol, mit dessen Untersuchung ebenfalls Carl Hell beschäftigt ist, wird von der Säure getrennt durch Heisspressen mit Benzin oder ähnlichen Lösungsmitteln, mit denen er in Lösung geht, während die hochschmelzende Montansäure in den Presstüchern bleibt. Aus der Benzinlösung lässt man den Körper fractionirt krystallisiren und sammelt die von 60—65° C. schmelzenden Fractionen. Dieselben werden mit gewöhnlichem Alkohol und Natronlauge behandelt, um die letzten Reste der Säure in Lösung zu bringen. Der Kohlenwasser-

stoff scheidet sich nach Zusatz von Wasser gut ab und erstarrt zu einem durchsichtigen Kuchen, der dann in gleicher Weise nochmals gereinigt und wiederholt aus Benzin umkrystallisiert wird. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 60° C. Sein Verhalten gegen Lösungsmittel ist ähnlich wie das der Montansäure. Er löst sich leicht in Benzin, schwerer in Alkohol. Durch starke Schwefelsäure wird er bei erhöhter Temperatur noch leichter als die Montansäure zerstört. Salpetersäure oxydiert ihn nach längerem Kochen auf dem Wasserbad zu niedrig schmelzender Fettsäure, die noch nicht näher untersucht worden ist. Die Formel des vorliegenden Körpers ist noch nicht ermittelt; sie dürfte zur Kenntniß des Braunkohlenbitumens wesentlich beitragen. Doch kann man wohl schon jetzt mit Wahrscheinlichkeit annehmen, dass das Bitumen der nichtkrystallinische Ester der Montansäure, also ein Wachs ist, welches durch die Dampfdestillation zerlegt wird. Das Bitumen ist durchaus unkristallinisch, während seine Componenten leicht krystallisieren. Dass durch Behandlung mit grossen Quantitäten starker Schwefelsäure direct Montansäure erhalten wird, beweist noch nicht das Vorhandensein derselben als freie Säure im Bitumen, denn die Schwefelsäure kann hier wie bei den meisten hochmolekularen Fettsäureestern eine ähnliche Spaltung wie der überhitzte Dampf bewirken. Für die wissenschaftliche Forschung ist jedenfalls die Thatsache von Bedeutung, dass aus dem Bitumen durch Dampfdestillation immer nur diese beiden Körper erhalten werden. Dass dabei Mineralöle entstehen, ist unwesentlich, da dieselben nur von secundärer Zersetzung herrühren und ihre Menge durch gut geleitete Destillation auf ein Minimum zu beschränken ist. Auch dass in diesen Ölen sehr geringe Mengen von niedrig schmelzenden Fettsäuren enthalten sind, wie ich sie in den niedrigst schmelzenden Fractionen im Grossbetriebe angetroffen habe, vermag an dieser Thatsache nichts zu ändern, da ich bereits nachgewiesen habe, dass durch Oxydation des Montanalkohols mit Salpetersäure eine niedrig schmelzende Fettsäure gebildet wird, welcher Vorgang sich ebenso gut im Grossbetrieb durch den Luftsauerstoff vollziehen kann.

In praktischer Beziehung hat das Montanwachsverfahren einen neuen Betriebszweig geschaffen, der allem Anschein nach bedeutend zu werden verspricht und der sein Entstehen besonders dem weitschauenden Blick und der rastlosen Thatkraft Ernst Schliemann's verdankt.

²⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1900, Heft 22.