

lassen können, möglichst zu schützen, sich eines zu bequemen Gebrauch der Lampe eingerichteten Stativs zu bedienen. Ein solches enthält die nötigen Widerstände, eine Drahtspule, Steckkontakte, Schalter, ein Ampèremeter zur Messung des Stromes und Vorrichtungen, um möglichst zu verhindern, daß der negative Pol zu lange Zeit frei von Quecksilber bleibt. Außerdem gestattet es, die Lampe in alle solche Lagen zu bringen, wie sie zu Bestrahlungen am menschlichen Körper vorzukommen pflegen. Für Bestrahlungen am Kopfe ist ein Kopfhalter, der zugleich zum Auflegen von Hand oder Arm benutzt werden kann, notwendig.

## Die Bestimmung des Schmelzpunkts von Pech, Asphalt und ähnlichen Stoffen.

VON M. WENDRIN, Zabrze.

(Eingeg. am 13./3. 1905.)

G. K r a e m e r und C. S a r n o w beschrieben in Nr. 3 der „Chemische Industrie“ 1903, eine Methode zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Pech, Asphalt und ähnlichen Stoffen, darin bestehend, daß man das eine Ende eines ca. 10 cm langen und 6–7 mm weiten Glasröhrchens durch Eintauchen in eine ca. 10 mm hohe Schicht geschmolzenen Pechs u. dgl. mit einem ca. 5 mm starken Pechstopfen verschließt, nach dem Erkalten 5 g Quecksilber in das Röhrchen über den Pechstopfen gießt und dasselbe in dem Inneren von zwei in einander hängenden, mit Wasser gefüllten Bechergläsern „über mäßiger Flamme“ erhitzt, bis das Quecksilber durch die schmelzende Pechschicht hindurchfließt. Die Temperatur des inneren Wasserbades, bei welcher dies geschieht, gilt als „Schmelzpunkt“ des Pechs; die angegebenen Beleganalysen zeigen eine Übereinstimmung von 0,5–1°.

Diese Methode hat, wohl besonders in Hinsicht auf ihre so scharfe und deutliche Endreaktion, das Durchbrechen des Quecksilbers, schnell Eingang in die Praxis gefunden, und sie stellt gegenüber sämtlichen älteren Methoden zweifellos einen sehr dankenswerten Fortschritt dar. Dennoch gelang es mir häufig nicht, übereinstimmende Resultate zu erhalten; die Differenzen bei demselben Pech betragen, besonders gegenüber anderen Analytikern, bis zu 5°.

Die Ursachen dieser Abweichungen liegen zum Teil in der Schwierigkeit, den das Probierröhrchen verließenden Pechstopfen stets von regelmäßiger Form (der eines kleinen, von zwei parallelen zur Achse senkrechten Ebenen begrenzten Cylinders) und vollkommen gleich stark (5 mm hoch) herzustellen, besonders aber in der verschiedenen Geschwindigkeit der Temperatursteigerung durch die allmähliche Erhitzung des Wasserbades. Die Angabe, „man erhitzt über mäßiger Flamme“, ist gänzlich unzureichend, wie es überhaupt nicht möglich ist, den Grad der Temperatursteigerung —

der ja außer von der Flammengröße noch von vielen anderen Umständen abhängt — genügend zu präzisieren und in praxi festzuhalten. Wir werden den Einfluß dieser Momente mit Hilfe einer modifizierten Methode unten experimentell nachweisen. Theoretisch ist festzuhalten, daß die gewählte Endreaktion, so scharf sie an sich auch ist, durchaus nicht etwa einen Schmelzpunkt im physikalischen Sinne anzeigt, der als solcher einzig und allein von der Temperatur abhängen dürfte, bei einer in so weiten Grenzen plastischen Substanz aber überhaupt undenkbar ist. Sie stellt vielmehr nur den Endpunkt einer durch den Druck des Quecksilbers bewirkten allmählichen Formveränderung des Pechkörpers dar, welche von der Plastizität desselben abhängt, die ihrerseits mit steigender Temperatur im allgemeinen zunimmt, welche jedoch, bei den meisten Pechen, auch ohne jede Temperatursteigerung eintreten wird, falls genügend Zeit dazu gegeben ist. Der Eintritt der Endreaktion wird also durch die Temperatursteigerung wohl beeinflusst, aber nicht bedingt und bezeichnet somit nicht den Schmelzpunkt des Pechs, sondern nur ein konventionelles Maß der durch die Wärmezufuhr bewirkten Erhöhung seiner Plastizität, wobei es sehr auf die äußeren Verhältnisse ankommt und vor allem auf die Geschwindigkeit, mit welcher die Temperatur des Pechkörpers bzw. des Wasserbades gesteigert wird.

Was insbesondere den Einfluß der Zeit bzw. der Schnelligkeit der Erhitzung betrifft, so muß man sich vergegenwärtigen, daß Pech — obwohl bis auf den sogenannten freien Kohlenstoff ein physikalisch durchaus homogener Schmelzfluß — chemisch aus einer großen Anzahl verschieden hochschmelzender Kohlenwasserstoffe besteht, von denen ein kleinerer oder größerer Teil bereits bei gewöhnlicher Temperatur flüssig (geschmolzen oder gelöst) ist, während ein anderer Teil noch weit über 100° fest bleibt. Die flüssigen Öle dienen nun gewissermaßen als Schmiermittel zwischen den festen Teilchen und erzeugen den Zustand, den man plastisch nennt. Bei jeder bestimmten, im Inneren des Pechstücks selbst vorhandenen Temperatur werden die bei dieser Temperatur schmelzenden Kohlenwasserstoffe einschmelzen, und insofern hängt die jeweils vorhandene Menge der Schmieröle und mithin auch der Plastizitätsgrad zunächst von der Temperatur ab. Nun kann man aber die Temperatur des Pechstücks nicht anders erhöhen, als indem man von außen Wärme zuführt, und da Pech ein sehr schlechter Wärmeleiter ist, so wird die Temperatur eines Pechkörpers durchaus keine gleichmäßige sein — wie etwa in einem gleichgeformten Metallkörper — sondern von außen nach innen abnehmen, und dieses Temperaturgefälle wird desto größer sein, je schneller die Temperatur des Wasserbades gesteigert wird, d. h. also, die wirkliche Temperatur der einzelnen chemischen Bestandteile des Versuchs-Pechkörpers und somit die Plastizität des letzteren hängt von der Schnelligkeit der Erhitzung des Wasserbades ab. Von der Zunahme der Plastizität aber hängt wiederum diejenige Zeit ab, die zur Erreichung einer bestimmten Formveränderung des Pech-

stückes, nämlich der zum Durchfließen des Quecksilbers notwendigen, erforderlich ist, und je nach dieser Zeit wird die Temperatur des Wasserbades, bei welcher die Endreaktion eintritt, höher oder niedriger gefunden werden.

Um also die Endreaktion allein von der Temperatur abhängig zu machen, muß man das Moment der Zeit ganz ausschalten, d. h. die Temperatursteigerung des Pechs muß bei den verschiedenen Versuchen eine absolut gleichartige und somit auch gleichdauernde sein. Dies ist nicht identisch mit gleichmäßiger Temperatursteigerung, sie kann vielmehr, um den Versuch abzukürzen, auch eine gleichmäßig verzögerte sein.

Zu diesem Zwecke erhitze ich das Wasserbad nicht allmählich, sondern bringe es von Anfang an auf eine bestimmte konstante Temperatur, welche nur wenige Grade über dem zu erwartenden Schmelzpunkte liegt und durch einen Vorversuch festgestellt wird. In dieses Wasserbad bringe ich das von einem weiten Reagensglase als Luftbad umschlossene, mit dem genau geformten Pechstopfen verschlossene, mit dem belastenden Quecksilber und einem in dieses eintauchenden Thermometer beschickte Glasröhrchen und lese, stets nach etwa 8—10 Minuten, die Temperatur ab, bei welcher das Quecksilber durch den Pechstopfen bricht. Die äußeren Bedingungen müssen natürlich stets dieselben sein und strikt innegehalten werden. Der Übergang der Wärme auf den Pechkörper erfolgt unter diesen Umständen mit der Regelmäßigkeit und Gleichartigkeit, wie es etwa bei der Wirkung der Erdschwere auf zwei mit gleicher Anfangsgeschwindigkeit in die Höhe geworfener Körper der Fall ist; das Wärmegefälle im Inneren des Pechkörpers, obgleich stets abnehmend und zuletzt sehr gering, wird immer entsprechend gleich sein und somit auch der jeweilige Grad der Plastizität und der von dieser bedingte mechanische Effekt des belastenden Quecksilbers. Der Durchbruch des letzteren muß somit stets bei gleicher Temperatur erfolgen.

Statt des den Pechkörper umgebenden Luftbades könnte man wohl auch ein zweites — zunächst kaltes — Wasserbad anwenden, allein es ist leicht einzusehen, daß die Wärmeübertragung durch die Luft viel gleichmäßiger erfolgt, als durch Wasser, und daß dabei weniger Wärme für das innere Wasserbad selbst verbraucht wird, so daß das äußere Wasserbad leichter konstant zu halten ist. Auch ist der Wärmedurchgang durch Wasser ein verhältnismäßig zu schneller, so daß man es etwa doppelt so groß machen müßte als das Luftbad, um die Temperatursteigerung nicht allzu sehr zu beschleunigen.

Die Temperatur des Wasserbades wird durch einen Vorversuch festgestellt, indem man zunächst die Bestimmung in fast siedendem Wasser ausführt und dann das Wasserbad bis auf 10° über diesem vorläufig gefundenen Punkt erkalten läßt. Soll nämlich die Zeitdauer des Versuchs auch bei verschiedenen Pechsorten stets annähernd dieselbe sein, um vergleichbare Werte zu erhalten, so muß natürlich das höher schmelzende

Pech auch in einem entsprechend wärmeren Bade geschmolzen werden. Wie bedeutend der Einfluß dieses Umstandes auf das Resultat ist, werden Beleganalysen zeigen.

Ich lasse nunmehr die genaue Beschreibung der Methode folgen, die natürlich aufs genaueste innegehalten werden muß, um übereinstimmende Resultate zu ergeben, die aber auch — was ich wohl als ihren Vorzug bezeichnen darf — genau innegehalten werden kann.

#### Beschreibung der Methode.

Ca. 100 g des auf Erbsengröße zerkleinerten Pechs, in gutem Durchschnitt, werden in einem auf 150° erhitzten Ölbad, dessen Deckel ein Thermometer und 1—6 kupferne, tiefe, cylindrische Einsätze trägt, schnell eingeschmolzen. Zugleich wird ein 20 cm hohes und 10 cm weites Becherglas mit einem Liter destillierten luftfreien Wassers gefüllt und auf dem Drahtnetz bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Das Becherglas trägt einen Deckel aus Metall oder Hartgummi, welcher in der Mitte ein Loch von 26—28 mm l. W. und an der Seite ein kleineres Loch enthält, durch welches ein gewöhnliches Thermometer in das Wasser gehängt wird (vgl. Fig. 4).

Während das Pech einschmilzt, werden für jede Pechprobe 3—4 Glasröhrchen mit plan abgeschliffenen Enden, genau 16 cm lang und 8 mm i. L. weit, von 1 mm Wandstärke, in je eine Klammer eines Stativs festgespannt und in jedes dieser Röhrchen ein an seinem oberen Ende ebenfalls plangeschliffener ca. 20 cm langer und 7½ mm dicker Glasstab so eingeschoben, daß er unten auf der Platte des Stativs aufsteht (vgl. Fig. 1). Man verschiebt nunmehr das Glasrohr so in der Klammer, daß das Ende des Glasstabes genau 10 mm vom Ende des Glasrohres absteht. Hierbei kann man sich eines kleinen Metallkörpers als Lehre bedienen, der einen Zapfen von 1 cm Länge trägt und mit diesem in das Glasrohr von oben eingesetzt wird (vgl. Fig. 2). Man hat dann in dem oberen Teil eines jeden Röhrchens einen kleinen Hohlraum von 8 mm Weite und 10 mm Tiefe gebildet. Nun gibt man in jeden dieser Hohlräume einen Tropfen Wasser und hebt den Glasstab unter Drehen ein wenig an, so daß der kapillare, ringförmige Raum um das obere Ende des Glasstabes sich mit Wasser füllt. Man tupft sodann das überschüssige Wasser in dem kleinen Hohlraum mit einem Filterpapierröhrchen ab und erhitzt mittels einer entleuchteten Bunsenflamme den oberen Rand des Röhrchens gleichmäßig etwa eine halbe Minute, ohne daß das Wasser in dem kapillaren Raume verdampft.

Bei sehr spröden, hochschmelzenden Pechen muß man das Paraffinbad 20—30° höher erhitzen, um das Pech genügend dünnflüssig zu machen. Auch kann man bei solchen Pechen das Einbringen des Wassertropfens in den kapillaren Raum ganz weglassen, um ein zu schnelles Erstarren des Pechstopfens zu vermeiden, wodurch die Adhäsion desselben am Glasrohre beeinträchtigt wird.

Man füllt nunmehr diese Hohlräume der Probierröhrchen mittels eines Glasstabes, den man in die unterdes eingeschmolzene Pechprobe taucht,

mit dem ziemlich dünnflüssigen Pech an, bis sich eine Pechkuppe über dem gefüllten Hohlraum gebildet hat. Man läßt sodann erkalten, wärmt die Pechkuppe wieder etwas an und schneidet sie mit einem Messer am Glasrande glatt ab, sodann schabt man das etwa übergeflossene Pech von der Außenseite des Röhrchens ab und zieht den Glasstab heraus. Das Innere des Glasrohres wird nun mit einem mit Filterpapier überzogenen Glasstabe trockengewischt, genau 10 g Quecksilber, die man in einem mit Marke versehenen, oben etwas erweiterten Glasröhrchen abmißt, hineingegossen und das so beschickte Proberöhrchen mittels eines etwas konischen Korkstopfens von 20 mm Höhe in ein genau 25 mm weites und 20 cm langes Reagenzrohr, welches als Luftbad dient, eingehängt

doch diesen Pechstopfen zu berühren. In die untere Kuppe des Luftbadrohres gießt man zur Beschwerung etwas Quecksilber. Letzteres verhindert auch das Anbacken des abschmelzenden Pechs an der inneren Wand des Luftbadrohres.

#### Vorversuch.

Sobald das Wasser im Becherglase die volle Siedetemperatur erreicht hat, wird die Flamme entfernt und das auf obige Weise vollständig montierte Luftbad (Fig. 3), dessen Thermometer auf Zimmertemperatur (20°) zeigen muß, in das zentrale Loch des Deckels eingehängt. Man beobachtet nun den Temperaturgrad, bei welchem das Quecksilber durch die Pechschicht fließt, zieht das gesamte Luftbad heraus, läßt es erkalten und

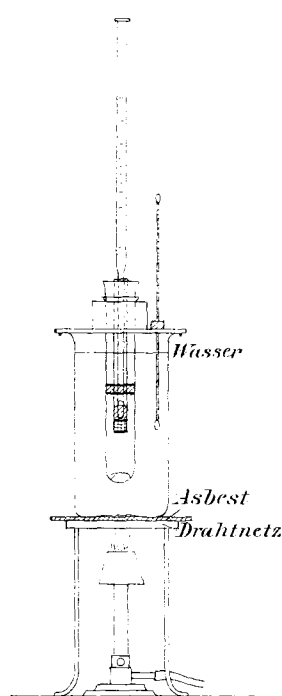


Fig. 1.

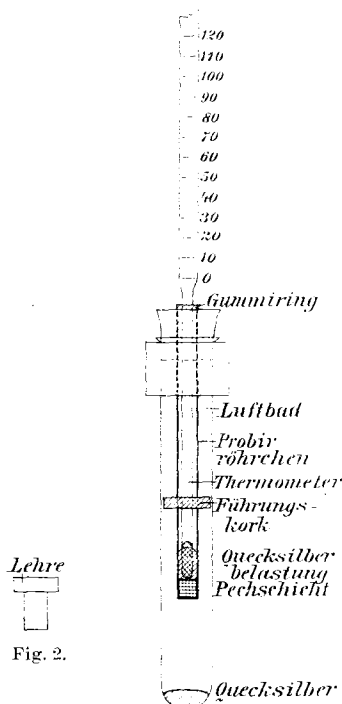


Fig. 3.

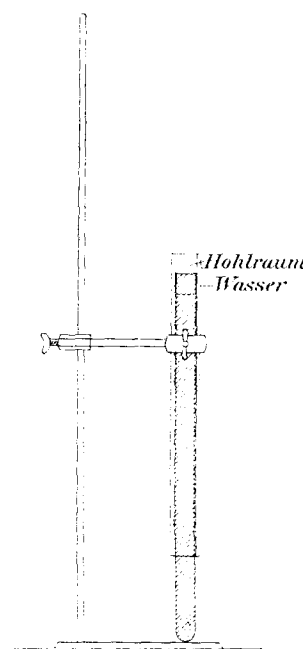


Fig. 4.

(vgl. Fig. 3). Das Proberöhrchen schneidet oben mit dem Korkstopfen gerade ab, ein zweiter in seiner Mitte befindlicher, lose in dem Luftbad beweglicher Stopfen dient als Führung, um den Pechstopfen stets in zentraler Lage zu erhalten. Über das obere Ende des Luftbadrohres schiebt man ebenfalls einen durchbohrten Korkstopfen von genau 3 cm Höhe so, daß er mit dem oberen Ende des Rohres abschneidet und das Luftbad samt Proberöhr und einem in das letztere einzuführenden Thermometer an dem Kork durch das zentrale Loch des Deckels eingehängt werden kann. Das Thermometer hat die Form eines Fabrikthermometers und besitzt einen Stiel von etwa 16 cm Länge. Es wird mittels eines kleinen, um den oberen Teil des Stiels gelegten Gummiringes so in das Proberöhrchen eingehängt, daß sein Quecksilbergefaß sich größtenteils in dem auf dem Pechstopfen ruhenden Quecksilber befindet, ohne je-

montiert es mit einem anderen von den 4 Proberöhrchen, wie oben angegeben. Das Wasserbad läßt man auf eine Temperatur erkalten, welche genau 10° über dem vorläufig gefundenen „Schmelzpunkt“ liegt, schiebt eine Asbestplatte zwischen Becherglas und Drahtnetz und hält das Bad mittels einer kleinen Flamme auf dieser Temperatur konstant.

#### Hauptversuch.

Das auf Zimmertemperatur — möglichst stets 20° — befindliche mit Probierröhrchen usw. beschickte Luftbadrohr wird an seinem Stopfen in das zentrale Loch des Deckels eingehängt und die Temperatur notiert, bei welcher das Quecksilber durch den Pechstopfen bricht. Dieses ist der „Schmelzpunkt“. Zur Kontrolle beobachtet man auch die Zeit vom Moment des Einhängens bis zur Endreaktion, die bei gewöhnlichen Pechen ca. 8—10 Minuten beträgt und bei demselben Pech

stets bis auf wenige Sekunden gleich bleiben muß. Man macht 2—3 Kontrollversuche schnell hintereinander, wobei das Luftbad aber stets herausgenommen und auf Zimmertemperatur abgekühlt werden muß, ehe man das neue Probierröhrchen einführt. Die einzelnen Resultate dürfen nur wenige Zehntelgrade voneinander abweichen.

Die gesamte Bestimmung vom Einschmelzen des Pechs ab inkl. Vorbereitung der Probierröhrchen, einem Vorversuche und 3 Hauptversuchen dauert nur etwa 1 Stunde, abgesehen vom Anheizen des Paraffinbades.

Bei sehr harten oberhalb 80° schmelzenden Pechen und ähnlichen Substanzen wird man statt des Wasserbades ein Paraffinbad und entsprechend höher zeigende Thermometer anwenden. Der Vorversuch wird bei solchen Pechen bei 120 bzw. 150° ausgeführt.

#### Beleganalysen und experimentelle Bestätigung der Methode.

Die folgenden Schmelzpunktsbestimmungen sind in Nr. I—V inkl. mit einem und demselben mittelweichen Pech einer Koksteerdestillation ausgeführt, Nr. VI mit einem mittelharten Pech derselben Provenienz. Versuch I, II und VI bilden Beleganalysen, sind also genau — obwohl nicht mit besonderer Sorgfalt — nach obiger Methode ausgeführt und zeigen daher z. T. größere Abweichungen, als bei sehr sorgfältiger Ausführung der Fall ist. Die anderen Versuche zeigen Variationen derjenigen Bedingungen, welche nach unseren einleitenden Ausführungen das Resultat hauptsächlich beeinflussen.

#### I. Vorversuche.

Das Wasserbad ist kurz vor dem Einhängen des montierten Luftbades zum Sieden erhitzt worden, seine Temperatur fiel während des Versuches von 98 auf 94°.

Durchschnitt  
Zeitdauer 4,7 5,0 4,9 5,0 = 4,9 Min.  
vorläuf. Schmelzp. 64,9 64,2 64,2 64,2 = 64,4°

#### II. Hauptversuche.

Die Temperatur des Wasserbades ist konstant 10° höher als der bei vorstehenden Vorversuchen gefundene vorläufige Schmelzpunkt, also 74° (mit zulässigen Abweichungen von  $\pm 1/2^\circ$ ).

Zeitdauer	8,3	8,6	8,8	8,9	} <b>Durchschn.</b> = 8,6 Min. 61,4°
Schmelzpunkt	61,7	60,9	61,3	61,5	
Zeitdauer	8,7	9,1	8,3	8,4	
Schmelzpunkt	61,6	61,3	61,6	61,2	

#### III. Einfluß der Quecksilberbelastung.

##### 1. bei 5 g Quecksilber (cet. paribus)

Zeitdauer	8,2	8,2	8,3	8,4 = 8,3 Min.
Schmelzpunkt	62,1	62,8	62,6	63,0 = 62,6°

##### 2. bei 10 g Quecksilber (also normal)

Zeitdauer	9,0	8,9	9,0	8,6 = 8,9 Min.
Schmelzpunkt	60,8	61,6	60,7	61,2 = 61,1°

##### 3. bei 20 g Quecksilber

Zeitdauer	6,6	6,5	7,0	6,9 = 6,9 Min.
Schmelzpunkt	55,6	55,7	55,7	55,8 = 55,7°

Ch. 1905.

#### IV. Einfluß der Dicke (Höhe) des Pechstopfens.

##### 1. 5 mm Pechschicht

Zeitdauer	7,0	7,4	7,4	7,3 = 7,3 Min.
Schmelzpunkt	59,1	59,8	59,7	58,9 = 59,4°

##### 2. 7 1/2 mm Pechschicht

Zeitdauer	8,0	8,2	8,2	8,3 = 8,2 Min.
Schmelzpunkt	60,2	60,7	59,9	60,4 = 60,3°

##### 3. 10 mm Pechschicht (also normal, vgl. III, 2),

Zeitdauer	9,0	8,9	9,0	8,6 = 8,9 Min.
Schmelzpunkt	60,8	61,6	60,7	61,2 = 61,1°

#### V. Einfluß der Wasserbadtemperatur bzw. der Geschwindigkeit der Wärmeresteigerung.

##### 1. bei konstant 94° Wasserbad-Temperatur

Zeitdauer	5,2	5,6	5,6	5,5 = 5,5 Min.
Schmelzpunkt	63,8	63,9	64,1	63,9 = 63,9°

##### 2. bei konstant 84° Wasserbad-Temperatur

Zeitdauer	5,9	6,0	6,0	6,0 = 6,0 Min.
Schmelzpunkt	62,5	62,8	62,5	62,6 = 62,6°

##### 3. bei konstant 74° Wasserbad-Temperatur (also normal, vgl. III, 2)

Zeitdauer	9,0	8,9	9,0	8,6 = 8,9 Min.
Schmelzpunkt	60,8	61,6	60,7	61,2 = 61,1°

##### 4. bei konstant 64° Wasserbad-Temperatur

Zeitdauer	13,1	12,9	13,2	12,6 = 13,0 Min.
Schmelzpunkt	58,5	58,7	58,5	58,8 = 58,6°

##### 5. bei konstant 40° Wasserbad-Temperatur

schmolz dasselbe Pech cet. par. nach 6 Stunden.

#### VI. Beleganalyse mit mittelhartem Pech.

Vorversuch: Zeitdauer 7,6 Min., Schmpkt. 76,0°

Hauptversuche bei 86° Wasserbad

Zeitdauer:	9,5	9,4	9,6	9,8 = 9,6 Min.
Schmelzpunkt:	75,5	75,4	75,6	75,9 = 75,6°

Anmerkung. Der Apparat ist zum D. R. G. M. angemeldet und mit oder ohne Paraffin-Einschmelzbad von C. Gerhardt in Bonn zu beziehen.

## Zur Geschichte der Schwefelsäurefabrikation.

(Eingeg. 30. 3. 1905.)

Auf die Entgegnung der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik bemerken wir folgendes:

Das wesentliche, den springenden Punkt unserer Entgegnung hat die B. A. u. S.-F. mit keinem Wort berührt, nämlich den Fehler der Nichtpatententnahme ihres im Geheimen betriebenen Verfahrens, wodurch die Tentelewische Gesellschaft zum Schutze ihrer Interessen gezwungen wurde, das öffentlich zum Verkauf Angebotene zu erwerben.

Zu den einzelnen Punkten der Entgegnung der B. A. u. S.-F. bemerken wir in Kürze:

Zu 1. Die Tentelewische Gesellschaft hat es nie bestritten noch verheimlicht, daß sie die auch ihr speziell angebotenen Erfahrungen Daubs kaufte, nachdem sie der B. A. u. S.-F. den Vorschlag gemacht hatte, ihre Interessen in Rußland gemeinsam zu betreiben, aber abschlägig beschieden worden war. Ebenso wenig hat sie Grund