LABORATORIUMSBÜCHER F. D. CHEM. U. VERWANDTE INDUSTRIEN
BAND 23

K. KELLER

LABORATORIUMSBUCH FÜR DIE KOKEREI- U. TEERPRODUKTENINDUSTRIE DER STEINKOHLE

Laboratoriumsbücher

für die

chemische und verwandte Industrien

unter Mitwirkung von

Dr. Ferdinand R. v. Arlt, Hofrat am Patentamt, Wien; Dr. Aug. Berge, Chemiker der Fachschule für Porzellanindustrie, Selb i. B.; Dr. H. Bollenbach, Frankfurt a. M.; Prof. Dr. Fr. Erban (†); Dr. Fritz Frank, Berlin; Prof. Dipl.-Ing. Dr. Ed. Graefe, Dresden; Dr. H. Grosse-Bohle (†); Dr. Paul Günther, Berlin-Charlottenburg; Dr. Paul Hasse, Nahrungsmittelchemiker, Berlin; Dr. techn. Heinrich Hiller, Landeck (Tirol); Dr. C. v. Hohorst, Laboratoriumschef der Soc. an. de Produits chimiques de Droogenbosch, Ruysbroeck; Ing.-Chem. H. Jentgen, Berlin-Südende; Dr. Konrad Keller, Dortmund; Dr. Richard Kissling, Bremen; Dr. W. Krumbhaar, Düsseldorf-Oberkassel; Dr. W. Lenz, Handelschemiker, Halle (Saale); Dr. Ed. Marckwald, Berlin; Prof. Dr. J. Marcusson, Materialprüfungsamt, Berlin; Dr. Fr. Marshall (†); Dr. G. Metge, Abteilungsvorsteher der Agrikulturchemischen Kontrollstation in Halle (Saale); Direktor H. Nissenson, Stolberg (Rhld.); Dipl.-Ing. Max Orthey, Aachen; Dr. W. Pohl, Stolberg (Rhld.); Dr. H. Roemer (†); M. Rojan, Agram; Dr. Victor Samter (†); Dipl.-Ing. Ernst Schuchard, Berlin-Wilmersdorf; Dr. Oskar Simon, Chemiker der Firma Schimmel & Co., Miltitz bei Leipzig; Generaldirektor Dr. A. Spilker, Duisburg-Meiderich; Dr.-Ing. L. Springer, Zwiesel; Dr. R. Tandler, Wien Dr. L. Tietjens, Berlin; Dr. J. Tillmans, Vorsteher des Nahrungsmittelluntersuchungsamtes und der chemischen Abteilung des Städt. Hygien. Institutes, Prof. an der Universität Frankfurt a. M.; Dr. Urban, Rheinau (Baden); Dr. Hans Wolff, Berlin

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

Patentanwalt L. Max Wohlgemuth, Berlin

Band XXIII

Halle (Saale)
Druck und Verlag von Wilhelm Knapp
1923

Laboratoriumsbuch

für die

Kokerei- und Teerproduktenindustrie der Steinkohle.

Von

Dr. Konrad Keller,
Mitarbeiter der Gesellschaft für Kohlentechnik, Dortmund-Eving.

Durchgesehen von

Dr. A. Spilker,
Generaldirektor der Gesellschaft für Teerverwertung Duisburg-Meiderich.

Mit 29 in den Text gedruckten Abbildungen.

Halle (Saale).
Druck und Verlag von Wilhelm Knapp.
1923.

S. 67
S. 71
S.87
S.07
S.07

662.74 + 668.73

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
BIBLIOTEKA GŁÓWNA
w Gliwicach

26794

D 350/60

Vorwort.

Das vorliegende Buch bildet in gewissem Sinne eine Ergänzung zu dem im gleichen Verlag erschienenen, von A. Spilker in Gemeinschaft mit O. Dittmer und R. Weißgerber herausgegebenen Werk „Kokerei und Teerprodukte der Steinkohle". Während dort vorwiegend die Einrichtungen und Arbeitsweisen der Industrie, sowie die Eigenschaften der Roh- und Fertigprodukte geschildert sind, sollen hier ausschließlich die Untersuchungsmethoden der Kokerei- und Teerproduktenindustrie, sowie die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Erzeugnisse, soweit sie für die Bewertung derselben von Bedeutung sind, behandelt werden.

Es liegt im Charakter d Buches, daß nicht alle auf das Gebiet bezüglichen Methoden aufgefü sind. Vielmehr sind nur solche Untersuchungsmethoden aufgenommen, die entweder allgemein handelsüblich sind oder auf Grund von Vereinbarungen ausgearbeitet wurden, wie z. B. die Untersuchungsvorschriften der Verkaufsvereinigung für Teererzeugnisse, der Deutschen Ammoniak-Verkaufsvereinigung und der Deutschen Benzolvereinigung — oder die sich nach mir vielseitig gemachten Mitteilungen im Ruhrrevier besonders eingebürgert und bewährt haben.

Aus naheliegenden Gründen habe ich mich bemüht, Untersuchungsmethoden und -vorschriften, die bereits an anderen Stellen veröffentlicht sind, möglichst wortgetreu nach den benutzten Quellen wiederzugeben.

Solchergestalt mag das Buch nicht nur dem erfahrenen Betriebsleiter, sondern vornehmlich dem erstmalig in die Praxis tretenden Chemiker rasch Rat und Hilfe bringen bei der Auswahl der Methoden für betriebsmäßige Untersuchungen. Nicht zuletzt soll es vom Fernerstehenden, wie vom Handels- oder Untersuchungschemiker, benutzt werden können zur Analyse und sicheren Beurteilung ihm vorgelegter Produkte.

Zu besonderem Dank bin ich Herrn Generaldirektor Dr. A. Spilker verpflichtet, auf dessen Anregung ich diese Arbeit übernahm und der mich hierbei mit seinem wertvollen Rat unterstützte.

Auch der Verkaufsvereinigung für Teererzeugnisse, G. m. b. H., Essen, dem Benzol-Verband, G. m. b. H., Bochum, der Deutschen Ammoniak-Verkaufs-Vereinigung, G. m. b. H., Bochum, und allen Herren Fachgenossen, die mir bereitwilligst Auskunft erteilten und Material zur Verfügung stellten, danke ich an dieser Stelle.

Die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin, hat für die aus „Simmersbach, Kokschemie" und „Lunge-Berl, Untersuchungsmethoden" entnommenen, im Text näher bezeichneten Abbildungen in dankenswerter Weise die Klischees zur Verfügung gestellt.

Dortmund, im Oktober 1922.

Konrad Keller.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Kohle 1
1. Probenahme 1
2. Wasser bezw. Feuchtigkeit 3
3. Asche 5
4. Schwefel 5
a) Gesamtschwefel 6
b) Flüchtiger oder verbrennlicher Schwefel 7
c) Organischer Schwefel 8
5. Stickstoff 8
6. Koksausbeute und Backfähigkeit 11
a) Mucksche Probe 12
b) Bochumer oder Blähprobe 13
c) Amerikanische Probe 13
d) Finkenersche Probe 13
e) Immediatanalyse 14
7. Kohlenstoff und Wasserstoff (Elementaranalyse) 17
8. Heizwert 18
9. Flüchtige Bestandteile 22

II. Koks 25
Probenahme 25
A) Chemische Untersuchung 26
1. Wasser bezw. Feuchtigkeit 26
2. Asche 27
3. Schwefel 27
4. Stickstoff 27
5. Kohlenstoff und Wasserstoff (Elementaranalyse) 28
B) Physikalische Prüfung 28
1. Heizwert 28
2. Spezifisches Gewicht 28
a) Wirkliches 28
b) Scheinbares 30
3. Porosität 32
4. Festigkeit 33
a) Druckfestigkeit 33
b) Zerreiblichkeit 33
c) Sturzfestigkeit 34

III. Halbkoks 34

IV. Gas und Gasbestandteile 35
1. Gasanalyse 36
2. Heizwert 37
3. Spezifisches Gewicht 38
4. Bestimmung einzelner Bestandteile des Roh- und Endgases 40
a) Teer 40
b) Ammoniak 44
c) Benzol 45
1. Durch Ausfrieren 45
2. Durch Absorption mit Paraffinöl 47

Seite

3. Durch Auswaschen mit Waschöl und Ausdestillieren . . . 49
4. Mit aktiver Kohle 49
d) Schwefel 51
1. Schwefelwasserstoff 51
2. Organischer Schwefel 53
3. Gesamtschwefel 53
e) Zyanwasserstoff 54
1. Absorption der Zyanverbindungen 55
2. Zyanbestimmung in der Absorptionsflüssigkeit 55

V. Ammoniakwasser und Ammonsulfat 56
A) Ammoniakwasser 56
1. Gesamtammoniak 56
2. Schwach gebundenes oder flüchtiges und freies Ammoniak . . 58
3. Eingehendere Analyse des Ammoniakwassers 58
a) Kohlensäure 59
b) Schwefelwasserstoff 59
c) Gesamtschwefel 60
d) Sulfatgehalt 60
B) Ammonsulfat 60
1. Probenahme 60
2. Gehaltsfeststellung 61
3. Bestimmung des Ammoniak- bezw. Stickstoffgehalts mit Hilfe von Formaldehyd 61

VI. Teer 62
A) Allgemeine Eigenschaften und Untersuchungsmethoden 62
a) Allgemeine Eigenschaften 62
b) Allgemeine Untersuchungsmethoden 63
1. Probenahme 63
2. Bestimmung des spezifischen Gewichts 65
3. Bestimmung des freien Kohlenstoffs (Koksgehalt) 66
4. Bestimmung des Wassergehalts 67
5. Gehalt an festen und flüssigen Destillationsprodukten (Probedestillation) 69
B) Herkunft und Eigenschaften der Steinkohlenteere 70
1. Gasteer 70
2. Kokereiteer 71
3. Hochofenteer 71
4. Generatorteer 72
5. Urteer 72
Bestandteile 72
Untersuchung 73
a) Naphthalinprobe 74
b) Spezifisches Gewicht der Kohlenwasserstoffanteile 74
c) Bestimmung des Phenolgehalts 74
6. Oelgasteer 74

VII. Teerrückstand (Pech) 75
A) Eigenschaften und Bestandteile 75
B) Untersuchung 76
1. Erweichungspunkt 76
2. Bestimmung des freien Kohlenstoffs (Koksgehalt) 77
3. Bestimmung des Verkokungsrückstandes 78
4. Bestimmung des Aschegehaltes 78

VIII. Destillate des Teers, Teerprodukte 78
A) Allgemeine Untersuchungsmethoden für Teeröle 78
1. Allgemeines und Probenahme 78
2. Spezifisches Gewicht 79

Seite

3. Wassergehalt 80
4. Siedeanalyse 81
a) Destillation in der Glasretorte 81
b) Destillation in der Kupferblase 82
5. Gehalt an sauren Oelen und Basen 84
a) Saure Oele 84
b) Basen 86
6. Heizwert 86
7. Flammpunkt 86
8. Zähigkeit (Viskosität) 88
9. Stockpunkt (Kältepunkt) 89
10. Satzfreiheit und Gehalt an Ausscheidungen (auch Naphthalin) . 90
a) Ohne Destillation 90
b) Mit Destillation (Naphthalingehalt) 90
11. Unlösliches 90
a) Quantitative Bestimmung 90
b) Tupfprobe 91
12. Mechanische Verunreinigungen 91
13. Verkokungsrückstand 91
14. Asche 91
15. Mischbarkeit mit Mineralöl 91

B) Eigenschaften, Zusammensetzung und spezielle Untersuchungsmethoden der Teerprodukte 91

1. Leichtöl und Rohbenzol 92
a) Bromtitrationsmethode 94
b) Waschmethode 95
2. Mittelöl 97
3. Schweröl 100
4. Anthrazenöl 100
5. Handelsbenzol 101
Bestimmung des spezifischen Gewichts 104
Bestimmung der Siedegrenzen und des Mischungsverhältnisses der Benzolkohlenwasserstoffe 104
Nachweis und Bestimmung von Verunreinigungen 105
a) Ungesättigte und verharzbare Substanzen 105
b) Paraffinkohlenwasserstoffe 108
c) Schwefelkohlenstoff 108
d) Thiophen 110
6. Karbolöl, Handels-Karbolsäuren und Kresole 111
7. Naphthalin 114
8. Anthrazen 116
Untersuchung (Bestimmung des Reingehalts) 116
Paraffinbestimmung im Rohanthrazen 117
9. Phenanthren 118
10. Karbazol 118
11. Pyridinbasen 119
Amtliche Untersuchungsvorschriften 120
12. Chinolinbasen 123

I. Kohle.

1. Probenahme.

Eine einwandfreie Probenahme aus großen und größten Mengen ist möglich[1]). Die große Bedeutung dieser Tatsache ist ohne weiteres klar, wenn man sich vergegenwärtigt, daß letzten Endes aus der quantitativen Bestimmung von etwa 1 g der Probe vielfach auf die Zusammensetzung von Hunderten von Tonnen geschlossen werden muß. Eine vom Staatlichen Materialprüfungsamt in Berlin-Lichterfelde[2]) absichtlich zu Versuchszwecken unsachgemäß ausgeführte Probenahme an einem und demselben Kohlenstapel bestätigte die erfahrungsgemäße Tatsache, daß mittelgroße Kohlenstücke den höchsten Heizwert und dementsprechend den niedrigsten Aschengehalt aufweisen, während die Kleinkohle den höchsten Aschengehalt und niedrigsten Heizwert besitzt.

Damit unbeabsichtigte oder betrügerische Unregelmäßigkeiten bei der Probenahme nach Möglichkeit ausgeschaltet werden, haben nun auf Grund langjähriger Erfahrung der Verein Deutscher Ingenieure, der Deutsche Verein von Gas- und Wasserfachmännern, der Verein Schweizer Dampfkesselbesitzer und das Staatliche Materialprüfungsamt die folgende Vorschrift für die sachgemäße Entnahme von Durchschnittsproben ausgearbeitet[3]):

Von jeder auf den Lagerplatz gebrachten Karre wird eine Schaufel, beim Abladen eines Wagens jede 20. oder 30. Schaufel, beiseite in Körbe oder mit Deckel versehene Kisten geworfen, wobei darauf zu achten ist, daß das Verhältnis von Stücken und Kleinkohle in der Probe dem der Lieferung möglichst entspricht. Diese Rohprobe im Gewicht von ungefähr 250 kg wird auf einer festen, reinen Unterlage (Beton, Steinfliesen u. dgl.) ausgebreitet und bis zur Ei- oder Walnußgröße klein gestampft. Die so zerkleinerten Kohlen werden durch wiederholtes Umschaufeln gemischt, quadratisch zu einer Schicht von 8—10 cm Höhe ausgebreitet und durch die beiden Diagonalen in vier Teile geteilt. Die Kohlen in zwei gegenüberliegenden Dreiecken werden beseitigt, der Rest noch weiter zerkleinert, etwa auf Haselnußgröße, gemischt und abermals zu einem Viereck ausgebreitet, das in gleicher Weise behandelt wird. So wird fortgefahren, bis eine Probemenge von 1—10 kg, je nach der Lieferung, übrig bleibt, welche in luftdicht verschlossenen Gefäßen, oder wenn es auf die ursprüng-

1) W. Hinrichsen und S. Taczak, Die Chemie der Kohle. 3. Auflage. von Muck, Die Chemie der Steinkohle. 1916. Engelmann, Leipzig. S. 297. Journ. f. Gasbel. 1909, 725, Untersuchung von Gaskohlen durch die Lehr- und Versuchsanstalt in Karlsruhe.

2) Hinrichsen und Taczak, S. 294.

3) Hinrichsen und Taczak, S. 291ff.

liche bezw. Grubenfeuchtigkeit nicht ankommt, in Holzkisten zur Untersuchung verschickt wird. Es kann auch eine besondere kleinere Kohlenprobe zur Bestimmung der Feuchtigkeit luftdicht verpackt zur Versendung gelangen. Von einem schon abgeladenen Kohlenhaufen muß man an verschiedenen Stellen und von allen Seiten, auch von innen und unten, Proben wegnehmen und diese vereinigen, bis eine entsprechende Menge beisammen ist.

Die bis 10 kg Kohle enthaltenden Proben werden sofort nach der Ankunft im Untersuchungslaboratorium gewogen, soweit es noch nötig ist, zerkleinert und in einem stets auf Zimmertemperatur (18—20° C) gehaltenen Raum, dessen Luft einen Feuchtigkeitsgehalt entsprechend 50 % des wassergesättigten Zustandes[1]) aufweist, auf einer Blech- oder Papierunterlage ausgebreitet. Die Gewichtsabnahme bis zur Gewichtskonstanz gegen den ursprünglichen Zustand zeigt den Wasserverlust bis zur „Lufttrockenheit" an, auch Gruben- oder grobe Feuchtigkeit, zuweilen Nässe genannt. Dieser Wassergehalt ist für die Beurteilung des Wärmewertes eines Brennstoffes von großer Wichtigkeit, da er die Menge der brennbaren Bestandteile der Kohle vermindert und zur Verdampfung Wärme verbraucht.

Die lufttrocken gemachte Kohle wird in einer Kugel- oder Walzenmühle, falls solche nicht vorhanden, in einem großen eisernen Mörser — z. B. hat sich ein Mörser von etwa 80 cm Höhe und 50 cm oberem inneren Durchmesser gut bewährt — auf Grießfeinheit zerkleinert, mittels des oben angegebenen Diagonalverfahrens geteilt, alsdann weitergemahlen oder gepulvert und geteilt, bis eine staubfeine Durchschnittsprobe von etwa 100 g übrig bleibt, die durch ein Sieb von etwa 400 Maschen auf 1 qcm geht.

Kleinere Mengen (bis 1 kg) können gleich bis auf Staubfeinheit gepulvert werden. Die Probe wird dann in dünner Schicht kreisförmig ausgebreitet und die zur Untersuchung nötige Durchschnittsprobe von etwa 100 g von vier verschiedenen Punkten der Peripherie, sowie aus der Mitte zu gleichen Teilen entnommen.

Diese Durchschnittsprobe wird dann noch 4—5 Stunden in dem Raum, dessen Luft, wie oben angegeben, halb mit Wasserdampf gesättigt ist, ausgebreitet und ist nunmehr zur chemischen Untersuchung genügend vorbereitet. Die Kohlen werden ausschließlich in lufttrocknem Zustande untersucht, da sonst genaues Abwägen der zur Analyse nötigen Mengen unmöglich wäre.

Aus einer von der Versuchsanstalt in Karlsruhe herausgegebenen Anleitung zur Probenahme[2]), die sich im wesentlichen mit der obigen Vorschrift deckt, ist noch folgender Satz hervorzuheben: „Holzstücke, Kieselsteine und Körper, die dem zur Untersuchung stehenden Material nicht eigen sind, müssen entfernt werden; keinesfalls aber dürfen Schiefer

---

1) Es empfiehlt sich, den Feuchtigkeitsgehalt der Luft in dem Raume für die Probenvorbereitung mit Hilfe eines Hygrometers ständig nachzuprüfen.

2) Journ. f. Gasbel. 1913, 139.

oder andere Unreinigkeiten, die dem Material angehören, ausgelesen werden."

Falls die Weiterverarbeitung der Proben nicht sofort möglich ist, vielmehr eine längere Aufbewahrung oder Versendung nötig ist, sind zur Unterbringung der Proben luftdicht verschlossene Gefäße erforderlich, um Aenderungen des Feuchtigkeitsgehalts zu vermeiden. Kleine Proben werden zweckmäßig in verlöteten Blechdosen oder luftdicht verschlossenen Glasflaschen untergebracht.

Für größere Mengen sind holzumkleidete Zinkkästen[1]) empfehlenswert, deren mit Gummidichtung versehene Deckel durch Schrauben gegen einen schmalen Rand des Zinkkastens gepreßt werden.

2. Wasser bezw. Feuchtigkeit.

Man unterscheidet verschiedene Grade der Feuchtigkeit, nämlich: Grubenfeuchtigkeit, auch grobe Feuchtigkeit oder Nässe genannt, Lagerfeuchtigkeit und die Feuchtigkeit, welche das lufttrockne Material noch enthält, sowie schließlich die Gesamtfeuchtigkeit. Bei der gewaschenen Feinkohle (Kokskohle) spricht man kurzweg vom Wassergehalt.

Unter Grubenfeuchtigkeit versteht man die Menge Wasser, welche die frisch geförderte, grubenfeuchte Kohle beim Lagern an der Luft bis zur Gewichtskonstanz abgibt. Dementsprechend ist die Lagerfeuchtigkeit die Menge Feuchtigkeit, welche eine auf Lager gestapelte Kohle unter denselben Bedingungen wie vor noch an die Luft abgeben kann. Es ist klar, daß dieser Zustand von der Art der Lagerung und der Witterungseinflüsse abhängig sein wird. „Lufttrocken" nennt man ein Material, wenn es bei gewöhnlicher Temperatur keine Feuchtigkeit mehr an die umgebende Luft abgibt. Auch dieser Zustand ist kein bestimmter und gleich bleibender, da er je nach Temperatur und Feuchtigkeitsgehalt der Luft oder des Raumes und schließlich nach der Korngröße des Materials wechselt. Unter Gesamtfeuchtigkeit endlich versteht man die Menge Wasser, welche die Kohle beim Trocknen bei höherer Temperatur insgesamt abgibt. Sie setzt sich zusammen aus Grubenfeuchtigkeit und Feuchtigkeit der lufttrocknen Kohle.

Demgemäß kann die Bestimmung der Gesamtfeuchtigkeit derart ausgeführt werden, daß man die Grubenfeuchtigkeit auf die bei der Probenahme schon geschilderte Weise ermittelt und alsdann in dem zerkleinerten lufttrocknen Material die Feuchtigkeit bestimmt.

Das hygroskopische Wasser wird unter gewöhnlichen Umständen nie ganz abgegeben. Wenn man nicht das allerdings sehr zeitraubende Trocknen der Probe im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure vornehmen will, muß man die Bestimmung des hygroskopischen Wassers im Trockenschrank bei 100—105° C vornehmen. Es ist ohne weiteres klar, daß bei erhöhter Temperatur der Sauerstoff der Luft auf die Kohle einwirken kann. Man fand, daß schon bei 100° eine Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Oxydationsprodukten stattfindet, und daß daher nie ein konstantes Gewicht erreicht wird. In der Regel wird zuletzt eine

1) Thiele, Zeitschr. f. angew. Chemie 1913, 371.

Zunahme beobachtet[1]). Ueber die Vorgänge beim Trocknen besteht eine ausführliche Literatur[2]).

Bei älteren Steinkohlen ist dieser Fehler unbedeutend; bei jüngeren Kohlen und besonders Braunkohlen können allerdings Differenzen über 1 % vorkommen. Da aber bei Ausführung einer genauen Elementaranalyse ein geringer Fehler in der Feuchtigkeitsbestimmung einen größeren Fehler in der Bestimmung des Wasserstoffs zur Folge hat, so ist der geschilderten Tatsache bei Ausführung exakter Analysen jeglicher Kohlen auf alle Fälle Beobachtung zu schenken. Man vermeidet die Einwirkung des Luftsauerstoffs, indem man die Kohle in einem indifferenten Gasstrom trocknet[3]). Vorteilhaft bedient man sich hierbei eines Trockenschrankes mit horizontal liegenden Glasröhren, in welche man die in Porzellanschiffchen abgewogenen Proben schiebt[4]). Während des Trocknens bei 105° leitet man durch die Röhren einen Strom luftfreier Kohlensäure oder Stickstoff, der durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet wurde. Die Schiffchen werden im verschließbaren Wägegläschen mit Glasfüßen gewogen.

Zur betriebsmäßigen Bestimmung der Feuchtigkeit im lufttrocknen Material werden 1—5 g der Probe in ein flaches Wägegläschen oder zwischen zwei aufeinander geschliffene Uhrgläser auf der analytischen Wage eingewogen. Die Gläser stellt man alsdann geöffnet in den auf 105° C vorgewärmten Trockenschrank und trocknet bis zur Gewichtskonstanz, die zumeist nach 1½—2 Stunden erreicht ist. Zur Wägung werden die Gläser verschlossen[5]) in den Exsikkator gestellt und erkalten gelassen.

Als Trockenschrank eignet sich vorzüglich ein elektrischer Trockenschrank mit Temperaturregelung; ein Lufttrockenschrank bedarf häufiger Kontrolle, wenn die vorgeschriebene Temperatur genau eingehalten werden soll. Ein einfacher Wasserbad- oder Dampftrockenschrank reicht nicht aus zur völligen Trocknung, da erst bei einer über 100° C gesteigerten Temperatur alles Wasser abgegeben wird.

Zur Bestimmung des Wassergehalts der gewaschenen Feinkohle (Kokskohle) werden zu gewissen Tageszeiten aus beliebigen, mit Kokskohle gefüllten Trichterwagen gleich große Stichproben gezogen, in einem emaillierten oder verzinnten, dicht verschließbaren Blechgefäße gesammelt und gut gemischt. Zur Bestimmung des Wassergehalts kann die Kohle ohne vorherige Zerkleinerung verwendet werden. Proben von 200 g, 500 g oder 1 kg Kohle werden bis zum konstanten Gewicht bei 100 bis 110° C getrocknet. Der Verlust, in Prozenten ausgedrückt, gibt den Wassergehalt an.

---

1) Fritsche, Brennstoff-Chemie 1921, 340.

2) Vgl. Hinrichsen und Taczak, S. 66 u. 76.

3) Vgl. die ausführlichen Angaben von Fritsche, Brennstoff-Chemie 1921, 340ff.

4) Sehr zweckmäßig hierfür ist der Trockenschrank nach Ulsch (Wagner & Munz, München).

5) Die getrockneten Proben müssen unbedingt verschlossen gehalten werden, da das getrocknete Material außerordentlich hygroskopisch ist.

3. Asche.

Die bei der Verbrennung der Kohle zurückbleibenden, nicht brennbaren mineralischen Bestandteile bezeichnet man als Asche. Aus der Zusammensetzung der Aschebestandteile[1]) ergibt sich, daß zur Erzielung brauchbarer, übereinstimmender Werte die Temperatur bei der Veraschung eine gewisse Grenze — Rotglut von etwa 800° C — nicht überschreiten soll. Ueber die Gewichtsveränderungen — in der Hauptsache Verluste —, die bei zu hoher Erhitzung der Asche auftreten, liegen ausführliche Untersuchungen vor, auf die hier nur verwiesen sei[2]).

Gewöhnlich, bei nur gelegentlichen Aschebestimmungen, verfährt man so, daß man 1 g der lufttrocknen, fein gepulverten Kohle im Platin- oder Porzellantiegel über der Bunsenflamme bei allmählich gesteigerter Hitze verbrennt. Man erwärmt anfangs schwach, um das Zusammenbacken oder Verkoken der Kohle, sowie Verluste durch Blähen oder Herausschleudern von Kohleteilchen zu vermeiden.

Die Asche muß schließlich gelblichweiß oder je nach dem Eisengehalt mehr oder weniger braun aussehen und darf keine schwarzen Pünktchen mehr zeigen, die von unverbrannten Kohleteilchen herrühren. Die im Exsikkator erkaltete Asche wird zur Wägung gebracht und gegebenenfalls zur Kontrolle nochmals bei derselben Temperatur geglüht. Hierbei muß das Gewicht konstant bleiben.

Hat man im Betrieb laufend eine größere Anzahl Aschebestimmungen auszuführen, so bedient man sich ausschließlich des Muffelofens, und zwar zweckmäßig eines elektrischen mit Temperaturregelung. Die Kohle wird hierbei in Mengen von genau 1 g in flachen, runden oder rechteckigen „Veraschungsschälchen“ aus Porzellan zunächst bei verschlossener und später bei schwach geöffneter Tür verascht. In der Regel ist die Veraschung in 2—4 Stunden beendet. Zur Kontrolle werden jeweils zwei Proben angesetzt.

4. Schwefel.

Ueber die Herkunft und Verbindungsformen, sowie über die Bestimmung der einzelnen Schwefelverbindungen in der Kohle, schließlich auch über die Verteilung der Schwefelverbindungen in einem Kohlenflöz und das Verhalten des Kohlenschwefels bei der Verkokung haben neuerdings deutsche, amerikanische und englische Forscher Untersuchungen angestellt[3]).

---

1) O. Simmersbach, Grundlagen der Kokschemie. 2. Auflage. 1914. Springer, Berlin. S. 137ff. — Eine Besprechung der Arbeiten von R. Lessing (London) über die Verteilung der Mineralbestandteile in der Steinkohle findet sich in Brennstoff-Chemie 1922, 135.

2) Fr. Weißer, Chem. Ztg. 1912, 757; 1914, 1264, 1289.

3) A. Schellenberg, Ueber den Schwefel in der Steinkohle und die Entschwefelung des Kokses. Zusammenfassender Bericht über die neueren englischen und amerikanischen Arbeiten. Brennstoff-Chemie 1921, 349. — F. Foerster und W. Geisler, Ueber das Verhalten des Schwefels der Kohlen bei ihrer trocknen Destillation. Zeitschr. f. angew. Chemie 1922, 193. — Ed. Donath, Ueber den Schwefel der Steinkohle. Brennstoff-Chemie 1922, 120. — J. P. Wibaut, Ueber die Schwefelverbindungen der Steinkohlen, deren Verhalten bei der trocknen Destillation und über die Schwefelverbindungen des Kokses. Brennstoff-Chemie 1922, 273ff.

Der Schwefel kommt in der Kohle als Sulfid (zumeist als Schwefeleisen), Sulfat oder in organischer Verbindung vor. Man unterscheidet hierbei flüchtigen und nichtflüchtigen Schwefel; beide zusammen machen den Gesamtschwefel aus. Den Hüttenmann interessiert vor allem der Gehalt an Gesamtschwefel, während für den Feuerungstechniker nur der verbrennliche oder flüchtige Schwefel in Betracht kommt.

a) Bestimmung des Gesamtschwefels.

Am verbreitetsten und in der Ausführung am einfachsten ist die Eschka-Methode[1]):

Die Eschka-Mischung bereitet man durch sorgfältiges Mischen von 2 Teilen fein gepulvertem Magnesiumoxyd und 1 Teil wasserfreiem Natriumkarbonat. — Da sowohl die Magnesia wie das Natriumkarbonat gewöhnlich Spuren von Schwefel enthalten, ist es unbedingt erforderlich, daß man durch einen voll durchgeführten blinden Versuch mit etwa 20 g Eschka-Mischung bestimmt, wieviel Gramm Bariumsulfat für je 1 g Mischung von dem bei jeder Bestimmung gefundenen Sulfat abzuziehen ist. Man vermerkt dies vorteilhaft auf einem Zettel an der Flasche für das Gemisch, z. B. 1 g = 0,0018 g $BaSO_4$. 1 g des getrockneten Kohlepulvers wird in einem geräumigen, etwa 30 ccm fassenden Platin- oder Porzellantiegel mit 2 g Eschka-Mischung innig verrührt und am besten mit Hilfe eines Spiritus- oder Benzinbrenners oder elektrischen Ofens (Gas ist wegen seines Schwefelgehaltes möglichst zu vermeiden) erhitzt, so daß nur der Tiegelboden rot glüht. Den Tiegel setzt man hierbei zweckmäßig in eine durchlochte Asbestplatte und beschleunigt die Verbrennung durch gelegentliches Rühren mit einem Platindraht. Die ganze Masse muß locker bleiben, da bei eintretender Sinterung leicht Kohleteilchen eingeschlossen und unverbrannt bleiben. Nach ungefähr 2 Stunden (bei Koks etwas länger) ist die Verbrennung und Bindung des Schwefels beendet. Man läßt erkalten, schüttet den Tiegelinhalt in ein Becherglas, spült den Tiegel mit heißem destillierten Wasser nach und füllt auf etwa 150 ccm mit Wasser auf. Der Inhalt des Becherglases wird mit einigen Tropfen Bromwasser zwecks Oxydation etwa noch vorhandener Sulfide und ferner zur Zersetzung der basischen Bestandteile mit einem geringen Ueberschuß Salzsäure versetzt.

Die Lösung wird schließlich durch Auskochen von überschüssigem Brom befreit, von dem aus der Kohle stammenden unlöslichen Rückstand abfiltriert, und im siedend heißen Filtrat wird der zu Schwefelsäure oxydierte Schwefel mit etwa 10 ccm einer heißen 10prozentigen Chlorbariumlösung, die in einem Gusse zugesetzt wird, gefällt. Die Flüssigkeit mit dem Niederschlag wird auf dem Wasserbad bis zum klaren Absitzen erwärmt, der Niederschlag abfiltriert, mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion ausgewaschen und verascht. Der Faktor zur Berechnung des Schwefelgehalts ist 0,1374.

An Stelle des lästigen Bromwassers verwendet man zur Oxydation vorteilhafter eine verdünnte Wasserstoffsuperoxydlösung. Man verfährt dann so, daß man zu dem mit etwa 150 ccm Wasser in ein Becherglas

---

1) Nach Simmersbach, S. 250ff.

gespülten Tiegelinhalt 10 ccm zwei- bis dreiprozentiges Wasserstoffsuperoxyd gibt und etwa 10 Minuten auf dem Drahtnetz zum Sieden erhitzt, vom Ungelösten abfiltriert, das Filtrat mit Salzsäure ansäuert und, wie oben angegeben, fällt.

Auch im Tiegel selbst kann die Oxydation der schwefligsauren Salze vorgenommen werden[1]), indem nach Umsetzung mit Eschka-Mischung der wieder erkaltete Tiegelinhalt mit $^1/_2$ g Ammonnitrat gemischt und kurze Zeit geglüht wird. Das oxydierte Gemisch wird alsdann wie vor mit Wasser in einem Becherglas ausgekocht, das Ungelöste abfiltriert und das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure, wie oben angegeben, gefällt.

Gut und rasch ausführbar ist die Methode von Brunck[2]) zur Bestimmung des Gesamtschwefels:

1 g Koks, 2 g Kobaltoxyd (am sichersten selbst bereitet, da das käufliche oft sulfathaltig ist) und 1 g entwässerte Soda werden innig gemischt und im Platinschiffchen im Sauerstoffstrom verbrannt. Das Schiffchen wird unter Zugabe von etwas Sodalösung ausgelaugt, der Niederschlag abfiltriert, das Filtrat wird mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, mit Salzsäure angesäuert und mit Bariumchlorid gefällt.

In allen Fällen kann man sich durch Abrauchen mit Flußsäure davon überzeugen, ob das gefällte Bariumsulfat frei von Kieselsäure war.

b) Bestimmung des flüchtigen oder verbrennlichen Schwefels.

Den bei der Verbrennung unter Kesseln in Frage kommenden flüchtigen Schwefel findet man, indem man vom Gesamtschwefelgehalt den Schwefelgehalt der Asche abzieht. Letzterer wird ermittelt, indem man die Asche von etwa 4 g Kohle oder Koks mit Eschka-Mischung in gleicher Weise, wie oben angegeben, behandelt, oder auch einfacher und mit immerhin hinreichender Genauigkeit, indem man die Asche mit Bromwasser und wenig Salzsäure behandelt, vom Ungelösten filtriert und das Filtrat in nicht zu starker Verdünnung mit Chlorbarium wie üblich fällt.

Sehr einfach ist auch eine direkte Bestimmungsmethode des flüchtigen oder verbrennlichen Schwefels nach Hempel[3]):

In einer etwa 7 Liter fassenden, mit Sauerstoff gefüllten Flasche die mit einem Gummistopfen zu verschließen ist, durch den ein Kupferdraht und ein Tropftrichter geführt ist, verbrennt man etwa 1 g der zu untersuchenden Kohle in einem Platinschälchen, das an dem Kupferdraht befestigt ist. Um den Kupferdraht schlingt man einen Zwirnsfaden, den man vor dem Aufsetzen des Stopfens anzündet. Während der Verbrennung bedeckt man die Flasche mit einem Drahtkorb. Nach dem Verbrennen der Kohle läßt man durch den Tropftrichter etwa 20—30 ccm zehnprozentige, frisch bereitete Natriumsuperoxydlösung eintreten, schüttelt um

---

1) Das ist die ursprüngliche Form der Eschka-Methode; vgl. Zeitschr. f. analyt. Chemie 1878, 497.

2) Zeitschr. f. angew. Chemie 1905, 1560.

3) Hempel, Gasanalytische Methoden. 4. Aufl. 1913. Vieweg, Braunschweig. S. 390. — Graefe, Zeitschr. f. angew. Chemie 1904, 616. — Graefe, Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteerindustrie 1908. Wilhelm Knapp, Halle. S. 6.

und gießt nach etwa 1 Stunde die Lösung in ein Becherglas, säuert mit Salzsäure an, filtriert und fällt mit Chlorbarium die Schwefelsäure aus, die wie üblich bestimmt wird.

c) Die Bestimmung des organischen Schwefels

ist im praktischen Betrieb von untergeordneter Bedeutung. Eine Methode zur getrennten Bestimmung von Sulfid, Sulfat und organischem Schwefel ist von O. Simmersbach[1]) ausgearbeitet worden, auf die hier nur verwiesen sei. Ueber die zahlreichen und modifizierten Verfahren, die bei der Schwefelbestimmung möglich und üblich sind, unterrichtet eine kritische Arbeit von Holliger (Zeitschr. f. angew. Chemie 1909, 436).

Zum Schlusse sei erwähnt, daß nach neuesten Untersuchungen von R. Lant und E. Lant-Ekl[2]) die Methoden zur Bestimmung des Schwefels in Kohlen, die von der Eschka-Methode ausgehen, nicht immer zu absolut einwandfreien Ergebnissen führen. Es ist sehr leicht möglich, daß insbesondere bei stark bituminösen jüngeren Kohlen Verluste an Schwefel auftreten, die darauf zurückzuführen sind, daß die Kohle Gase und schwefelhaltige Dämpfe bereits bei solchen Temperaturen abgibt, wo diese nicht verbrennen und daher die absorptive Wirkung des Soda-Magnesia-Gemisches nicht zur Wirkung gelangen kann, soweit der Schwefel nicht als H_2S vorhanden ist.

Lant und Lant-Ekl haben deshalb die bereits verschiedentlich angegebene Verbrennungsmethode zur Schwefelbestimmung der Kohle im Sauerstoffstrom derart ausgearbeitet, daß auf elegante und zuverlässige Weise auch die Ausführung von Reihenbestimmungen in einem Rohr möglich ist. Bezüglich der Einzelheiten muß auf die Originalabhandlung hingewiesen werden.

5. Stickstoff.

Beim Stickstoff der Kohle unterscheidet man zwischen dem Kokstickstoff und dem Ammoniakstickstoff; ersterer bleibt im Koks zurück, letzterer entweicht mit den gasförmigen Bestandteilen in der Hauptsache als Ammoniak. Die Kohle enthält in der Regel um so mehr Stickstoff, als sie flüchtige Bestandteile und besonders Sauerstoff enthält. Der Stickstoff beträgt in der Steinkohle 0,4—2,49 %; Kohle aus Westfalen besitzt 0,84—1,77 % N[3]).

Die Bestimmung des Stickstoffs in der Kohle erfolgte seither und erfolgt heute noch in der Praxis ausschließlich nach dem Kjeldahl-Verfahren durch Aufschließen mit konzentrierter Schwefelsäure, in der Regel in Gegenwart eines Sauerstoffüberträgers (Katalysator), Abdestillieren des dabei gebildeten Ammoniaks und Titration mit $\frac{n}{10}$-Säure. Von verschiedener Seite wurde allerdings die Zuverlässigkeit der Kjeldahl-Methode angezweifelt[4]).

---

1) Stahl und Eisen 1913, 2027. — Simmersbach, Kokschemie 1914, S. 255.
2) Brennstoff-Chemie 1921, 330.
3) Simmersbach 1914, S. 188.
4) F. Fischer und W. Gluud, Ges. Abhandl. zur Kenntnis der Kohle. Bd. 3, 1918, S. 229.

Ausführliche Versuche von Terres[1]) haben erwiesen, daß bei dem Kjeldahlisieren ein Teil des Stickstoffs in elementarer Form entweicht. Um zu genau einwandfreien Resultaten zu gelangen, wird daher von Terres die Verbrennung der Kohle über Kupferoxyd (Dumas-Methode) vorgeschlagen, mit Nachverbrennung der schwer verbrennlichen, stickstoffhaltigen Kohle in einem aus $KClO_3$ entwickelten Sauerstoffstrom. Da das hierbei im Eudiometer aufgefangene Gas jedoch aus einem Gemenge von Stickstoff, Methan, Sauerstoff und Kohlenoxyd besteht, ist eine nachfolgende genaue Gasanalyse erforderlich. Diese Komplizierung vermeidet eine von W. Fritsche[2]) angegebene Methode, die weiter unten ausführlich geschildert ist.

Vor der Beschreibung der üblichen Arbeitsweise nach dem Kjeldahl-Verfahren seien noch einige allgemeine Bemerkungen vorausgeschickt. Bei der Anwendung der Kjeldahl-Methode wurde schon immer danach gestrebt, eine möglichst rasche und vollständige Oxydation durch allerlei Zusätze zu erzielen. Man fand die Wirkung der Zusätze außerordentlich verschieden. Als besonders beschleunigend erwiesen sich Quecksilbermetall, Quecksilberoxyd, Kupferoxyd und -sulfat, sowie Phosphorpentoxyd. Schließlich erreichte man eine Beschleunigung der Aufschließung durch eine bloße Erhöhung des Siedepunktes der verwendeten Schwefelsäure[3]). Diese Siedepunkterhöhung wird bewirkt durch Zusatz von Kaliumsulfat.

Letzten Endes gelang es durch Kombination der Methoden[4]), gleichzeitige Anwendung von Kaliumsulfat und einem Metallsalz (Quecksilber- oder Kupferoxyd), sehr schwer aufschließbare Körper in der Hälfte der Zeit als früher zu oxydieren.

Aber all diese Modifikationen liefern bei unseren Brennstoffen stets zu niedrige Werte für den Stickstoff. Allgemein gilt[5]), daß beim Kjeldahlisieren um so mehr Stickstoff gefunden wird, je langsamer die Oxydation mit dem Schwefelsäure-Kaliumsulfatgemisch erfolgt, d. h. je niedriger die Aufschließtemperatur gehalten wird. Zusätze kürzen nicht nur die Oxydationsdauer wesentlich ab, sondern erhöhen auch das Ausbringen an Stickstoff. Jedoch wirken die Zusätze bei den einzelnen Brennstoffen verschieden, aber immer bleiben die gefundenen Zahlen hinter den Dumas-Werten zurück.

Die vielfach übliche Arbeitsweise nach Kjeldahl-Gunning, nur mit Kaliumsulfatzusatz ohne Katalysator, ist folgende[6]):

In einem Wägeröhrchen wird annähernd 1 g der zu untersuchenden lufttrocknen Kohle abgewogen und vorsichtig, um ein Verstauben zu vermeiden, in einen 300 ccm fassenden Kjeldahl-Kolben gegeben (Aufschlußkolben aus schwer schmelzbarem Glas). Das Wägeröhrchen wird nach dem Entleeren zurückgewogen. Die am Hals des Kolbens hängen

1) Chem. Ztg. 1917, 684. — Journ. f. Gasbel. 1919, 173, 192.
2) Brennstoff-Chemie 1921, 366.
3) Gunning, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1889, 188.
4) Wedemeyer, Chem. Ztg. 1898, 21. — Chem. Centralblatt 1898, I, 416. — Arnold, Zeitschr. f. analyt. Chemie 1892, 525.
5) Terres, Journ. f. Gasbel. 1919, 197.
6) Nach Terres, l. c., 192.

gebliebenen Substanzmengen werden mit konzentrierter Schwefelsäure in den Kolben gespült. Zur Oxydation von 1 g Kohle werden 50 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 10 g Kaliumsulfat verwendet.

Ist die Gesamtmenge der Kohle durch genügendes Durchschütteln in der Schwefelsäure-Kaliumsulfatlösung suspendiert, und sind alle Teilchen von den Glaswänden abgespült, dann wird der Kolben schief gestellt, erst langsam und später bis fast zum Sieden erhitzt. Je nach der Stärke der Erhitzung wird nach 10 Stunden und mehr der Kolbeninhalt klar. Nunmehr werden durch entsprechendes Neigen des Kolbens etwa gebildete Kohlenkrusten noch entfernt, und dann wird der Kolbeninhalt nach dem Erkalten in einen Rundkolben zum Abtreiben des Ammoniaks gespült. Während des Aufschließens ist der Kjeldahl-Kolben mit einem Trichter bedeckt, um ein zu starkes Einengen der Flüssigkeit zu vermeiden.

Als Destillationskolben dient ein Einliter-Rundkolben aus Jenaer Glas. Die Kjeldahl-Lösung wird mit etwa 200 ccm destilliertem Wasser in diesen gespült, mit einigen Körnchen Zink versetzt und darauf der Kolben mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen mit Tropfenfänger mit dem Kühlerrohr und der Vorlage verbunden. Durch die andere Bohrung des Stopfens ist ein Tropftrichter geführt. Bevor mit NaOH (1:2) neutralisiert wird, ist die Vorlage mit 50 ccm $\frac{n}{10}$-H_2SO_4 beschickt worden. Ein Verlust an Ammoniak kann auf diese Weise nicht eintreten. Nachdem die Kolbenflüssigkeit alkalisch ist, werden etwa zwei Drittel des Inhalts abdestilliert. Die in der Vorlage verbrauchte H_2SO_4 wird nach völligem Erkalten durch Zurücktitrieren mit $\frac{n}{10}$-NaOH und Methylorange (wässerige Lösung 1:1000) als Indikator bestimmt. 1 ccm $\frac{n}{10}$-H_2SO_4 = 0,0014 g N. Es ist für genaue Bestimmungen unerläßlich, einen sog. blinden Versuch mit den gleichen Reagenzien anzustellen und die Korrektur, welche sich hierbei ergibt, in Abzug zu bringen.

Zum Schlusse sei die eingangs erwähnte exakte Bestimmungsmethode des Stickstoffs durch Verbrennung der Kohle im Rohr über Kupferoxyd unter gleichzeitigem Durchleiten von Sauerstoff angegeben[1]):

Man verwendet einen Verbrennungsofen mit Gasheizung, möglichst nicht unter 80 cm Länge. Das Verbrennungsrohr wird wie bei der Dumas-Methode gefüllt, mit dem Unterschied, daß die endständige reduzierte Kupferspirale etwas länger (12—15 cm) gewählt und auf die Mischung der Substanz mit Kupferoxyd im Abstand von etwa 3 cm noch eine 2 cm lange reduzierte Kupferspirale folgen gelassen wird. Zwischen dem Kohlensäureentwicklungsapparat[2]) und dem Verbrennungsrohr wird ein 16—18 cm langes, schwer schmelzbares Glasrohr von 15—18 mm lichter Weite eingeschaltet, welches zur Aufnahme eines langen, geräumigen

1) Fritsche, Brennstoff-Chemie 1921, 367.

2) Luftfreie Kohlensäure läßt sich sehr wohl mittels eines gewöhnlichen Kippschen Apparates entwickeln, wenn man den zu verwendenden Marmor zuvor in Wasser auskocht und die Säure im Apparat wiederholt kräftig einwirken und aufbrausen läßt.

Stowarzyszenie Dokumentalistów

Porzellanschiffchens dient, in welchem sich etwa 15—20 g Kaliumchlorat befinden. Das Rohr wird zunächst im kalten Zustande durch Einleiten von Kohlensäure von der Hauptluftmenge befreit.

Alsdann wird der Ofen bis auf die Gegend, in der sich die Substanz befindet, angeheizt. Zugleich wird das $KClO_3$ im Schiffchen bis zum Schmelzen vorgewärmt. Dabei ist jedoch darauf zu achten, daß man die der Substanz benachbarte grobe Kupferoxydschicht nicht so hoch erhitzt, daß bereits eine Entgasung der Kohle eintritt. Sodann läßt man einen sehr starken CO_2-Strom so lange das Rohr durchstreichen, bis in dem Eudiometer nur noch winzige Bläschen aufsteigen. Darauf stellt man den CO_2-Strom ganz ab, erhitzt den vordersten Teil der Substanzschicht und entwickelt durch stärkeres Erhitzen des $KClO_3$ einen schwachen Sauerstoffstrom. Das Erhitzen des Schiffchens mit $KClO_3$ erfolgt am besten mit einem Schmetterlingsbrenner, wie er im Laboratorium zum Biegen von Glasröhren verwendet wird. Durch langsames Vorrücken des Brenners läßt sich eine sehr schöne, gleichmäßige Sauerstoffentwicklung erreichen. Die Substanz verbrennt nun allmählich fortschreitend, ohne daß eine Erhitzung von unten her notwendig ist. Die von beiden Seiten her vordringende Wärme führt bereits vor Verbrennung der Substanz zu ihrer Entgasung. Es ist deshalb das Anheizen nur ganz langsam vorzunehmen, damit insbesondere bei gasreichen Kohlen nicht infolge zu rascher Gasentwicklung unverbranntes Methan in das Eudiometer gelangt. Die Blasengeschwindigkeit in demselben soll während der Entgasungsperiode (der ersten 15—20 Minuten) höchstens 3 Blasen in 2 Sekunden betragen, später kann sie bis zu 2 Blasen in 1 Sekunde gesteigert werden. Bei 1 g Einwage nimmt so die Verbrennung im ganzen etwa $2^1/_2$ bis 3 Stunden in Anspruch. Beginnt sich die kleine Kupferspirale (sogenannte Indikatorspirale) zu schwärzen, so ist die Verbrennung beendet. Man läßt das $KClO_3$ erkalten und spült nun mit einem mäßigen Kohlensäurestrom die noch im Rohr befindliche Gasmenge in das Eudiometer hinüber. Steigen nur noch kleine Blasen in letzterem auf, was nach etwa 5 Minuten festgestellt werden kann, so läßt man noch einen sehr lebhaften Kohlensäurestrom das Rohr durchstreichen, worauf nach kurzer Zeit bei zeitweiligem Eindämmen des Gasstromes nur noch winzige Bläschen in der Kalilauge aufsteigen. Nach mindestens zweistündigem Stehen des Azotometers in einem Raum von konstanter Temperatur wird das Stickstoffvolumen abgelesen und daraus unter Berücksichtigung von Druck und Temperatur in üblicher Weise der Prozentgehalt an Stickstoff berechnet. Will man ganz sicher gehen, daß kein Methan in das Eudiometer gelangt, so kann man eine Schicht Platinasbest, in dessen Gegenwart Methan schon bei etwa 400° zerfällt, auf das grobe Kupferoxyd folgen lassen.

6. Koksausbeute und Backfähigkeit.

Der beim Erhitzen der Kohle unter Luftabschluß verbleibende Rückstand, der Koks, ist sowohl hinsichtlich seiner Menge, als auch seines Aussehens für die Beurteilung der Natur der Kohle, sowie für ihre Verwendungsmöglichkeit von Bedeutung.

Koksausbeute.

Die Ausbeute eines Brennstoffs an Koks läßt sich auf einfache Weise bestimmen. Es sind hierfür mehrere Methoden in Anwendung, die in ihren Ergebnissen allerdings etwas voneinander abweichen[1]). Die üblichen Methoden sind:

a) Die Mucksche Probe[2]).

Man erhitzt 1 g der Probe in einem nicht zu kleinen, mindestens 3 cm hohen Platintiegel[3]) bei fest aufgelegtem Deckel über der nicht unter 18 cm hohen Flamme eines einfachen Bunsenbrenners so lange, bis keine bemerkbaren Mengen brennbarer Gase zwischen Tiegelrand und Deckel mehr entweichen, läßt erkalten und wägt. Der ganze Versuch ist in wenigen Minuten beendet, dabei aber folgendes zu beachten: Die Flammenhöhe von 18 cm darf wohl überschritten, aber nicht geringer gewählt werden; der Platintiegel muß von guter Oberflächenbeschaffenheit sein und während der Erhitzung von einem Dreieck aus dünnem Platindraht (oder Nickel-) getragen werden. Der Boden des Tiegels darf höchstens 3 cm von der Brennermündung entfernt sein.

Die Einhaltung dieser Bedingungen ist durchaus notwendig, weil man nur so bei derselben Kohle übereinstimmende[4]) und somit bei verschiedenen Kohlen vergleichbare[5]) Ergebnisse erhält. Arbeitet man mit kleinerer Flamme, mit einem dicken (viel Wärme absorbierenden) Drahtdreieck, kurz unter Verhältnissen, welche eine nur allmähliche und schwache Erhitzung bedingen, so erzielt man keine normale Verkokung, d. h. die Koksausbeute fällt um mehrere Prozent höher aus als bei rascher, starker Erhitzung, und die erhaltenen Kokskuchen sind dann auch weit stärker aufgebläht, mürber, minder glänzend und schwärzer. Aus demselben Grunde ist die Verkokungsprobe in weniger gut wärmeleitenden Gefäßen (z. B. Porzellantiegel) nicht ausführbar. Nach Hinrichsen und Taczak ist der Grund für die Ungleichheit der Mengen verbleibender Rückstände bei derselben Substanz, aber verschiedenem Erhitzungsgrad darin zu suchen, daß bei schwacher Erhitzung zunächst Wasser entweicht, und zwar unterhalb einer Temperatur, bei welcher dasselbe durch Kohlenstoff unter Bildung von Kohlensäure oder Kohlenoxyd zerlegt

---

1) Hinrichsen und Taczak, 329ff.

2) E. Muck, Steinkohlenchemie 1881, 8. — Hinrichsen und Taczak 213, 326.

3) Der Durchmesser darf nach Constam und Rougeot (Zeitschr. f. angew. Chemie 1904, 738) nicht weniger als 24 mm betragen, da in kleineren Tiegeln die Koksausbeute durchschnittlich 2—3 % höher ist.

4) Bei sorgsamer Ausführung weisen die mit derselben Kohle erhaltenen Resultate meist nur kleine Bruchteile eines Prozentes betragende Unterschiede auf.

5) Vergleichbar sind Resultate natürlich nur, wenn sie auf aschenfreie Kohle oder Koks berechnet sind. Die Berechnung erfolgt nach der Formel $C^1 = \frac{(C - A)\,100}{100 - A}$, wobei C^1 die Koksausbeute der aschenfreien, C die der aschenhaltigen und A den Aschengehalt bedeutet. Unter „Koksausbeute" ist in der Folge immer die der aschenfrei berechneten Kohle verstanden, wenn nicht ausdrücklich angegeben, daß aschenhaltiger Koks gemeint ist.

werden und Kohlenstoff auf Kohlensäure reduzierend wirken kann, was bei höherer Temperatur notwendig stattfinden muß.

b) Die Bochumer oder sogenannte Blähprobe[1]).

Die Probe ist eine Abänderung der oben beschriebenen Probe; man arbeitet genau wie beim Muckschen Verfahren:

Die Tiegel (mittelgroß, von 22—25 mm aufwärts) mit den Proben werden mit übergreifenden Deckeln versehen, die in ihrer Mitte eine Oeffnung von 2 mm Durchmesser besitzen. Das Erhitzen der bedeckten Tiegel nebst Inhalt erfolgt so, daß der Tiegelboden bei einer Gesamt-Flammenhöhe von 18 cm sich ungefähr 6 cm über der Brennerröhre, der Tiegel selbst also sich in der oberen Oxydationszone der Flamme befindet. Man hört mit dem Erhitzen der Probe auf, wenn sich über der Oeffnung des Tiegeldeckels kein Flämmchen mehr zeigt[2]).

Die Bochumer Probe ist zunächst dadurch ausgezeichnet, daß nach diesem Verfahren angestellte Vergleichsversuche untereinander stets gute Uebereinstimmung aufweisen. Die Ergebnisse sind im Durchschnitt um 2—3 % niedriger als bei Anwendung der Muckschen Arbeitsweise.

c) Die amerikanische Probe[3]).

1 g der frischen, gepulverten Kohle wird in einem mit gut schließendem Deckel versehenen Platintiegel von 20—30 g in der vollen Flamme eines Bunsenbrenners 7 Minuten lang erhitzt. Die Flamme soll frei brennend 20 cm hoch sein und das Erhitzen an einem zugfreien Ort geschehen, wobei der Tiegel durch ein Platindreieck getragen wird und sein Boden sich 6—8 cm über der Brennermündung befindet. Von der Oberfläche des Tiegeldeckels soll ein allenfalls entstehender Beschlag abbrennen. Die Innenseite soll mit Kohlenstoff bedeckt bleiben. Der Gewichtsverlust der Probe nach Abzug ihrer Feuchtigkeit gibt den Gehalt an flüchtigen Bestandteilen an.

d) Die Finkenersche Probe[4]).

Diese ist hauptsächlich im Staatlichen Materialprüfungsamt in Berlin-Lichterfelde in Gebrauch. Ihr wesentlicher Unterschied gegenüber den vorstehend geschilderten Methoden besteht darin, daß die Kohle in Gegenwart eines indifferenten Gases — Wasserstoff oder Stickstoff — verkokt wird, wodurch ein Abbrennen infolge Luftzutritts ausgeschlossen ist. Etwa 3—4 g der fein gepulverten Kohle werden in einem geräumigen, unglasierten Rosetiegel (Inhalt etwa 40 ccm, Durchmesser des Bodens 20 mm, Höhe 50 mm, oberer Durchmesser 50 mm) abgewogen. Man leitet zunächst mindestens 10 Minuten lang zur Verdrängung der Luft Wasser-

---

1) Hinrichsen und Taczak 327. — Constam und Rougeot, Zeitschr. f. angew. Chemie **1904**, 738.

2) Constam und Rougeot, a. a. O. S. 738.

3) Hinrichsen und Taczak 329. — Journ. Americ. Chem. Soc. XXI, 1122. — Constam und Schläpfer, Studien über die Entgasung der hauptsächlichsten Steinkohlentypen, Journ. f. Gasbel. **1906**, 741 ff.

4) Hinrichsen und Taczak 329. — Glückauf **1908**, 1325.

stoff hindurch, wärmt hierauf etwa 2 Minuten mit halber Bunsenflamme an und vergrößert diese allmählich, während gleichzeitig der Tiegel von zwei Seiten mit fächelnder Flamme erhitzt wird. Wenn die gelbe Flamme der destillierenden Gase verschwindet, wird der Tiegel an den Seiten stark erhitzt, um etwa gebildeten Ansatz noch flüchtiger Stoffe wegzuglühen. Ueber einem Dreibrenner führt man die Verkokung innerhalb weiterer 10 Minuten zu Ende. Sodann läßt man im Wasserstoffstrom erkalten und wägt.

Die auf diese Weise erhaltenen Zahlen für die Koksausbeute stimmen im allgemeinen gut miteinander überein. Sie sind im Durchschnitt einige Prozent höher als die nach den übrigen Verfahren gefundenen Werte.

Den Gehalt an „fixem Kohlenstoff" erhält man durch Subtraktion des in Prozenten ausgedrückten Gehalts an Asche von dem gleichfalls in Prozenten ermittelten Wert der Koksausbeute. Diese Zahl kann natürlich nur einen Annäherungswert darstellen.

e) Immediatanalyse.

Gleichzeitig mit der Koksausbeute gibt man auch den Gehalt an „flüchtigen Bestandteilen" an. Dieser wird berechnet aus der Differenz der Summe der ermittelten Bestandteile Koksausbeute, Asche und Wasser gegen 100. Das Ergebnis dieser Bestimmungen ist die sogenannte Immediatanalyse, wofür nachstehend ein Beispiel angegeben sei:

1. Direkt ermittelte, allgemeine Zusammensetzung. 100 Teile Kohle enthalten:

Hygroskopisches Wasser	8,55 %,
Asche	9,02 „
Brennbare Substanz	82,43 „
	100,00 %.

2. Koksausbeute 64,3 %.
3. Die Kohle enthält somit:

Fixen Kohlenstoff (64,3 — 9,02) . . .	55,28 %,
Hygroskopisches Wasser	8,55 „
Asche	9,02 „
Flüchtige Bestandteile	27,15 „
	100,00 %.

4. Die brennbare Substanz enthält demnach:

Fixen Kohlenstoff (100 · 55,28 : 82,43) .	67,07 %,
Flüchtige Bestandteile (100 · 27,15 : 82,43)	32,93 „
	100,00 %.

Backfähigkeit.

Von der Eigenschaft der Kohle, beim Erhitzen mehr oder weniger zu schmelzen, d. h. zu backen, hängt die Struktur des Koks ab. Da die Beschaffenheit des Koks letzten Endes ausschlaggebend ist für die größere oder geringere Eignung der betreffenden Kohle für die verschiedenen Verwendungszwecke, so hat die Ermittlung der Backfähigkeit der Kohle neben der Bestimmung der Koksausbeute ihre besondere Bedeutung.

Die Backfähigkeit wird gleichzeitig mit der Koksausbeute nach einer der vorstehend beschriebenen Verkokungsproben ermittelt, indem man den hierbei im Tiegel verbleibenden Koks nach Aussehen und Form beurteilt. Nebenher beobachtet man auch die Größe und Leuchtkraft der Flamme, welche durch die unter dem Tiegeldeckel oder aus dem Loche des Tiegels entweichenden Gase gebildet wird.

Nach dem Grade der Aufblähung, welchen der Koks im Tiegel zeigte, hatte Karsten[1]) schon 1836 die Steinkohlen allgemein als Sand-, Sinter- und Backkohlen unterschieden. Muck[2]) unterscheidet bei westfälischen Kohlen nachstehende Typen:

Koksaussehen:	Kohlenart:
1. pulverig, wie das angewandte Kohlenpulver . .	Sandkohle,
2. etwas gesintert, d. h. zum Teil noch pulverig .	gesinterte Sandkohle,
3. gesintert, aber nicht aufgebläht, einem nicht aufgegangenen Kuchen gleichend	Sinterkohle,
4. gesintert und etwas aufgebläht, einem wohlgeratenen Brotlaib gleichend	backende Sinterkohle,
5. vollkommen geschmolzen und stark aufgebläht, einer Kartoffel ähnlich gestaltet	Backkohle.

1. Sandkohle. 2. Sinterkohle. 3. Magere Kohle. 4. Halbfette Kohle („Eßkohle").

Abb. 1.

5. Fettkohle (Kokskohle). 6. Fettflammkohle. 7. Gaskohle. 8. Gasflammkohle (z. T. Gassandkohle).

Abb. 2.

Śląsk. Dokum. Kultury w Katowicach DKK

1) Hinrichsen und Taczak 211.

2) Muck, Steinkohlenchemie S. 26. — Nach Simmersbach, Grundlagen der Kokschemie, Leipzig, 1914, S. 55.

Die Form der Verkokungsrückstände der westfälischen Kohlen veranschaulicht Muck[1]) durch Abb. 1 u. 2, bei denen die stark ausgezogenen Konturen die Tiegelkoks der Normalprobe (starke Erhitzung) und die punktierten Konturen die der Blähprobe (schwache Erhitzung) darstellen, und zwar in halber natürlicher Größe, bezogen auf 1 g fein gepulverte Kohle. Die mit punktierten Linien verbundenen Zahlen entsprechen den ungefähren Koksausbeuten.

Der verschiedene Aufblähungsgrad der Kokskuchen erklärt sich durch den verschiedenen Schmelzbarkeitsgrad oder Flüssigkeitsgrad der schmelzenden Kohle.

Die Kohlen 1, 2, 3 und 8 schmelzen gar nicht oder nur unvollkommen, blähen daher auch nicht.

Die Kohlen 4 und 5 bilden beim Schmelzen eine zähflüssige Masse und blähen infolgedessen auf.

Die Kohlen 6 und 7 schmelzen zu einer dünnflüssigen Masse, blähen daher weniger.

Gruner[2]) gründete schließlich eine Klassifikation auf die Beschaffenheit der Flamme und auf die chemische Zusammensetzung der Reinkohlensubstanz. Diese Einteilung stellt sich, wie folgt, dar:

Bezeichnung der Typen oder Klassen	Elementare Zusammensetzung			Verhältnis $\frac{O}{H}$	Menge des bei der Destillation erhaltenen Koks	Beschaffenheit und Aussehen des erhaltenen Koks	Spezifisches Gewicht der Kohlen
	C %	H %	O %		%		
1. Trockne Steinkohle mit langer Flamme	75 bis 80	5,5 bis 4,5	19,5 bis 15	4—3	50—60	pulverförmig oder höchstens zus. gefrittet	1,25
2. Fette Steinkohle m. lang. Flamme oder Gaskohle	80 bis 85	5,8 bis 5	14,2 bis 10	3—2	60—68	geschmolzen, aber stark zerklüftet	1,28 bis 1,3
3. Eigentliche fette Kohlen oder Schmiedekohlen	84 bis 89	5 bis 5,5	11 bis 5,5	2—1	68—74	geschmolzen, bis mittelmäßig kompakt	1,3
4. Fette Steinkohle m. kurz. Flamme oder Kokskohlen	88 bis 91	5,5 bis 4,5	6,5 bis 5,5	1	74—82	geschmolzen, sehr kompakt, wenig zerklüftet	1,3 bis 1,35
5. Magere oder anthrazitische Steinkohlen	90 bis 93	4,5 bis 4	5,5 bis 3	1	82—90	Gefrittet oder pulverförmig	1,35 bis 1,4

Die Abhängigkeit der Eigenschaften der Kohle, wie der Schmelzbarkeit, der Koksausbeute, des Aufblähungsgrades und der Flammenbeschaffenheit, von der prozentischen Zusammensetzung ist noch wenig geklärt. Näheres hierüber ist in der einschlägigen Literatur[3]) zu finden.

1) Muck, Steinkohlenchemie S. 26. — Nach Simmersbach, Grundlagen der Kokschemie, Leipzig 1914, S. 55.
2) Hinrichsen und Taczak 219.
3) Hinrichsen und Taczak 228ff. — Simmersbach 53ff.

7. Kohlenstoff und Wasserstoff.

(Elementaranalyse.)

Die Bestimmung der Elemente C und H, als der eigentlichen Wärmeträger der Kohle, hatte von jeher zum Zwecke der Klassifikation und Heizwertberechnung neben der Bestimmung der übrigen Elemente (O, N und S) besondere Bedeutung. Aber obwohl im allgemeinen der prozentische Gehalt der Kohle an diesen Elementen sehr charakteristisch ist, ist es doch nicht angängig, aus der Kenntnis der Elementarzusammensetzung ohne weiteres Schlüsse zu ziehen auf Beschaffenheit und Verhalten der Kohle bei der Verkokung[1]). Ueber dieses für die technische Bewertung wichtige Verhalten gibt die im vorhergehenden Abschnitt geschilderte Verkokungsprobe besseren Aufschluß. Der Heizwert wiederum wird heute ganz allgemein mit größter Genauigkeit kalorimetrisch ermittelt.

Die Gehaltsbestimmung von C und H erfolgt stets gemeinsam durch die sogenannte Elementaranalyse, d. i. Verbrennung der Kohle im Sauerstoffstrom, wobei die Verbrennungsprodukte CO_2 und H_2O durch geeignete Absorptionsmittel aufgefangen werden. In Anwendung ist zumeist die schon von Liebig ausgearbeitete Methode der Verbrennung über Kupferoxyd unter gleichzeitiger Verwendung von Bleichromat zur Zurückhaltung der Verbrennungsprodukte des Schwefels.

Gleich sicher und etwas rascher kann die Verbrennung auch nach der Dennstedtschen Methode, im Sauerstoffstrom mit einem Stern aus dünnem Platinblech ausgeführt werden. Da diese Methoden in vielen Lehr- und Handbüchern[2]) ausführlich beschrieben sind, seien sie hier nicht weiter ausgeführt.

Langbein[3]) hat das schon von Berthelot vorgeschlagene Verfahren zur Bestimmung von C durch Verbrennen der Substanz in Sauerstoff bei 25 Atm. Druck so ausgearbeitet, daß diese Bestimmung mit geringstem Aufwand an Zeit und Kosten und auch sehr genau ausgeführt werden kann. Die exakte Bestimmung des H[4]) nach dieser Methode ist gleichfalls möglich, verlangt allerdings einige umständliche Nebenbestimmungen, worüber auf die Originalabhandlung verwiesen sei.

Vielfach wird außer dem prozentualen Gehalt an Wasserstoff noch der „disponible Wasserstoff" angegeben. Man bezeichnet hiermit diejenige Menge des Wasserstoffs, die übrig bleibt nach der Bindung des sämtlichen in der Kohle vorhandenen Sauerstoffs mit der ihm äquivalenten Menge Wasserstoff zu Wasser (H_2O). Dem disponiblen Wasserstoff wird allerlei Bedeutung beigelegt. Wenn auch die praktische Erfahrung die Tatsache bestätigt, daß ein höherer Gehalt an disponiblem Wasserstoff

---

1) u. 2) Hinrichsen und Taczak, S. 321. — Simmersbach, S. 260. — Lunge-Berl, Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. 6. Aufl., 1911. Springer, Berlin. — Gattermann, Praxis des organischen Chemikers. Leipzig, 1914, S. 96. — Muspratt, Enzyklopädie der technischen Chemie. Braunschweig, Vieweg, 1917. Erg.-Bd. I, 1, S. 263, bearbeitet von Langbein.

3) u. 4) Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, 1230. — Brennstoff-Chemie 1922, 107. — Muspratt, Erg.-Bd. I, 1, 1917, S. 263. — Post. Chemisch-technische Analyse. Braunschweig. Vieweg.

POLITECNICO

einen größeren Heizwert zur Folge hat, so ist doch keineswegs[1]) die Auffassung bewiesen, die annimmt, daß der dem Sauerstoffgehalt entsprechende Anteil Wasserstoff bereits in einer Form vorhanden sei, die bei der Zersetzung der Kohle durch Erhitzung oder Verbrennung keine Wärme mehr liefere[2]).

8. Heizwert.

Die bei der vollständigen Verbrennung eines Brennstoffs entwickelte Wärmemenge nennt man den Heizwert und unterscheidet hierbei einen oberen und unteren Heizwert, je nachdem er auf den flüssigen oder dampfförmigen Zustand des in den Verbrennungsprodukten enthaltenen Wassers bezogen wird. Der Heizwert wird in Wärmeeinheiten (W.-E.) oder Kalorien (Kal.) angegeben und bei festen und flüssigen Brennstoffen auf 1 kg, bei gasförmigen Brennstoffen auf 1 cbm bezogen. Als Wärmeeinheit gilt diejenige Wärmemenge, durch welche die Temperatur von 1 kg Wasser von 14,5 ^{0} C auf 15,5 ^{0} C, also um 1 ^{0} C, erhöht wird[3]).

Von diesen deutschen Maßen für Wärmemenge und Heizwert weichen die englischen und amerikanischen Angaben ab[4]). Dort wird diejenige Wärmemenge als Maßeinheit angenommen, welche ein englisches Pfund (= 0,4536 kg) Wasser von 39,1 ^{0} F (= 3,95 ^{0} C) auf 40,1 ^{0} F (= 4,5 ^{0} C) zu erwärmen vermag. Unter Mitberücksichtigung der abweichenden spezifischen Wärme des Wassers bei 15 ^{0} C (bzw. rund 4 ^{0} C) berechnet sich somit für

1 B.T.U. (British Thermal Unit) = 0,252 W.-E.,
1 W.-E. = 3,968 B.T.U.

Der Heizwert wird in England bei festen und flüssigen Brennstoffen in B.T.U. für 1 engl. Pfund, bei Gasen in B.T.U. für 1 cbf (1 cubicfoot = 0,02831 cbm) ausgedrückt; somit:

1 B.T.U. je pound = 0,252 · 2,205 = rund 0,55 W.-E. je Kilogramm,
1 „ „ cubicfoot = 0,252 · 35,317 = „ 8,9 „ „ Kubikmeter.

Die entsprechenden englischen Bezeichnungen für oberer und unterer Heizwert sind: B.T.U. „gross“ und „net“.

Ein weiterer Wertmesser, insbesondere für die Technik der Dampferzeugung, ist der sogenannte theoretische Verdampfungswert, d. h. die Anzahl Kilogramm Wasser von 0 ^{0} C, welche durch 1 kg des Brennstoffs bei der Verbrennung in Wasserdampf von 100 ^{0} C verwandelt werden kann. Da zur Erhitzung von 1 kg Wasser von 0 ^{0} C auf 100 ^{0} C 100 W.-E. erforderlich sind, und ferner zur Ueberführung dieser Wassermenge von 100 ^{0} C in Dampf von 100 ^{0} C weitere 527 W.-E. aufgewandt werden müssen, so erhält man durch Division des Heizwerts durch die Zahl 637 den theoretischen Verdampfungswert[5]).

---

1) Langbein in Muspratt, Erg.-Bd I, 1, 1917, S. 283.

2) Hierauf gründet sich die Dulongsche Formel zur Berechnung des Heizwerts.

3) Sogenannte 15^0-C-Kalorie. — Streng genommen ist sie der hundertste Teil der Wärmemenge, die 1 kg Wasser von 0^0 bis zum Sieden erhitzt (mittlere Bunsensche Kalorie).

4) Nach Journ. f. Gasbel. 1919, 109, und 1922, 173. Dort und im Kalender für Gas- und Wasserfach (Verlag Oldenbourg, München) ist auch eine praktische Heizwertumrechnungstabelle für gasförmige Brennstoffe enthalten.

5) Siehe 1 im Nachtrag.

Der gegebene Weg zur Ermittlung des Heizwerts eines Brennstoffs ist dessen direkte Verbrennung und die Ueßertragung der hierbei entwickelten Wärme auf eine bekannte Menge Wasser, mit anderen Worten: die kalorimetrische Messung der Verbrennungswärme. Hierfür wurden verschiedene Apparate ausgebildet[1]). Insbesondere ist in der von Kröker verbesserten Berthelot-Mahlerschen Bombe ein Apparat geschaffen worden, wodurch die Heizwertbestimmung nicht nur eine wissenschaftlich völlig exakte, sondern auch für die Zwecke der Technik äußerst brauchbare Methode geworden ist. Das Arbeiten mit der sogenannten kalorimetrischen Bombe erfordert allerdings einige Umsicht und Geschicklichkeit. Die Arbeitsweise ist vielerorts ausführlich beschrieben und soll daher hier nicht weiter ausgeführt werden[2]).

Manchenorts ist an Stelle der zu früheren Zeiten mit einigen Schwierigkeiten verknüpften direkten Bestimmung des Heizwerts noch die sogenannte indirekte Bestimmung des Heizwerts in Anwendung. Man hat zu diesem Zwecke verschiedene Formeln aufgestellt, die gestatten, aus der prozentischen Elementarzusammensetzung der Kohlen den Heizwert zu berechnen. Von den vielen hierfür angegebenen Formeln ist die bekannteste die Formel von Dulong, die sogenannte Verbandsformel[3]):

$$H_w = \frac{8100\,C + 29000\,(H - O/8) + 2500\,S - 600\,W}{100}$$

C bedeutet den Kohlenstoff-, H den Wasserstoff-, O den Sauerstoff-, S den Schwefelgehalt in Prozenten, W das hygroskopische Wasser. Die Formel gibt direkt den Heizwert. Eine solche Berechnung liefert aber nur Annäherungswerte; denn der Heizwert einer chemischen Verbindung — und aus chemischen Verbindungen besteht ja die Kohle — läßt sich nicht ohne weiteres aus der Summe der Verbrennungswärmen ihrer Elemente berechnen[4]). Da außerdem die Ausführung einer Elementaranalyse mindestens ebenso umständlich und dabei noch ungenauer ist als die kalorimetrische Heizwertbestimmung, so hat die indirekte Heizwertbestimmung eigentlich nur noch wenig Interesse.

Ein einfacher Weg, der schnell und ohne besondere Kosten zur Ermittlung des ungefähren Heizwerts beschritten werden kann, ist von Ebel[5]) in einer Mitteilung des Dampfkesselüberwachungsvereins der Zechen im Oberbergamtsbezirk Dortmund angegeben worden. Man ist dabei von der bekannten Beziehung[6]) des Heizwerts zu Asche und Wasser und

---

1) Vgl. die kritische Zusammenstellung von Langbein in Muspratt, Erg.-Bd. I, 1, 1917, S. 271.

2) Hinrichsen und Taczak S. 342. — Simmersbach, 267. — Muspratt, Erg.-Bd. I, 1, S. 270. — Langbein, Chem.-Ztg. 1909, 1055. — Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, 1227 u. 1259.

3) So genannt seit ihrer seinerzeitigen Festlegung durch den Internationalen Verband der Dampfkesselüberwachungs-Vereine.

4) Vgl. die ausführlichen Angaben Langbeins in Muspratt, Erg.-Bd. I, 1, 1917, S. 280. — Ferner F. O. H. Binder, Studien über die Berechnung des Heizwerts aus der Konstitution der Verbindung, Chem.-Ztg. 1921, 141.

5) Glückauf 1921, 619.

6) Vgl. Aufhäuser, Vorlesungen über Brennstoffkunde, S. 48. Hamburg, Boysen & Maasch, 1910.

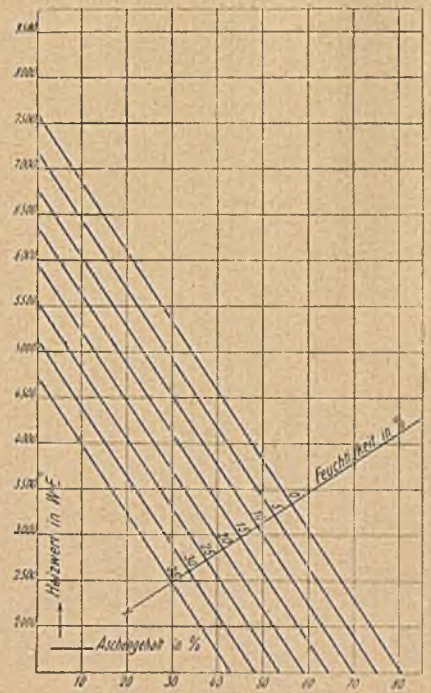

Abb. 3. Gasflammkohle.

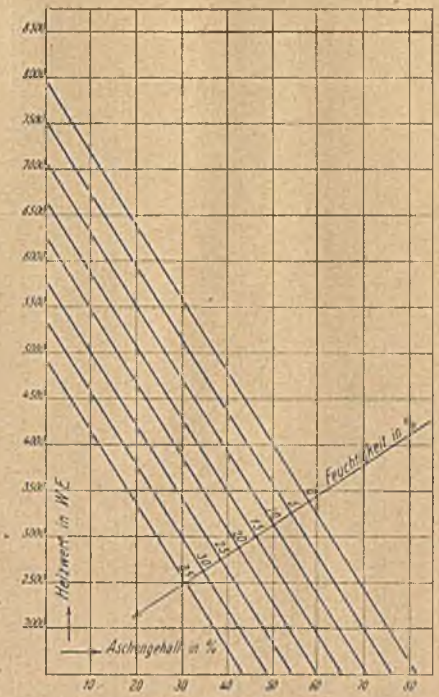

Abb. 4. Gaskohle.

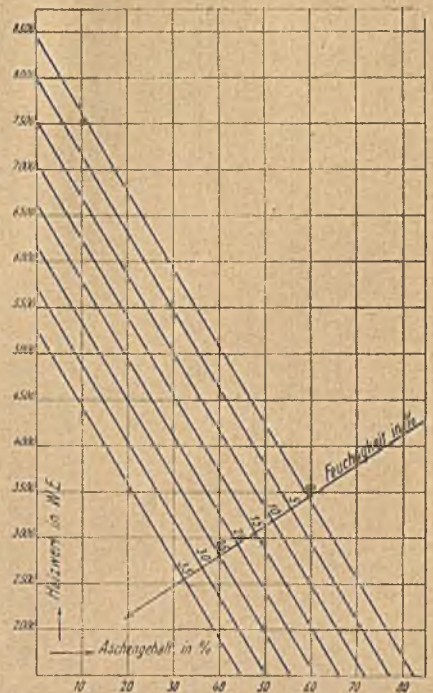

Abb. 5. Fettkohle.

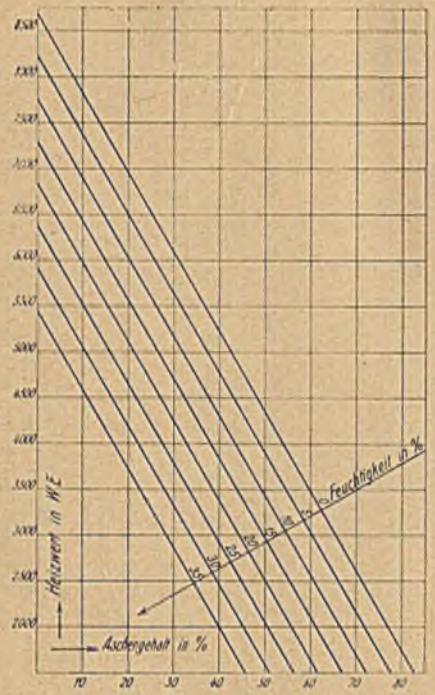

Abb. 6. Magerkohle.

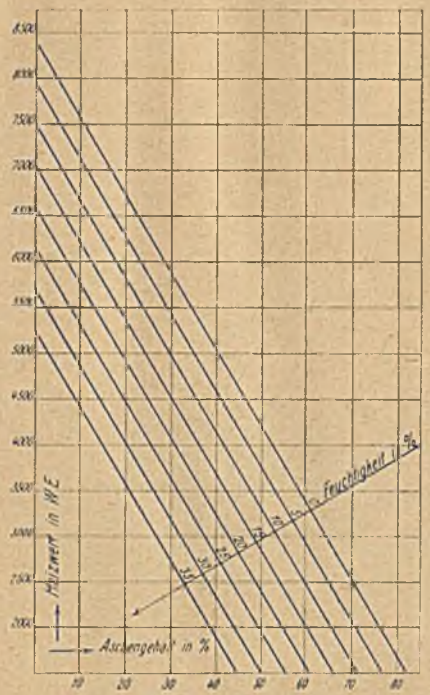

Abb. 7. Anthrazit.

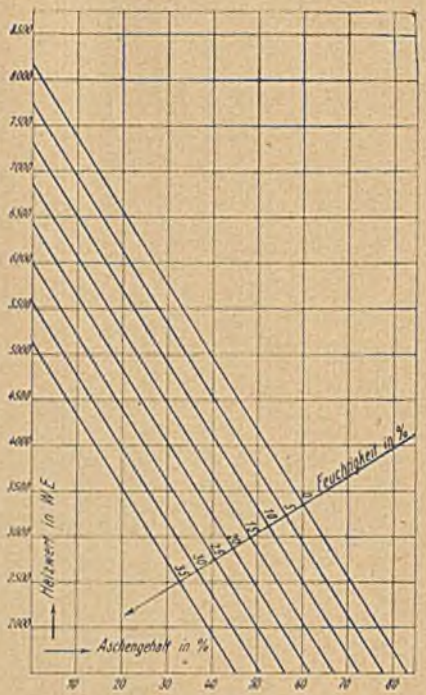

Abb. 8. Koks.

zu brennbarer Substanz ausgegangen. Der Grundgedanke ist hierbei der von der Kohlenchemie vertretene Satz: Kohlen gleicher Herkunft und in erweitertem Sinne Kohlen gleicher Altersstufen ergeben, auf wasser- und aschefreie Substanz (Reinkohle) berechnet, annähernd gleiche Zahlenwerte für die chemische Zusammensetzung, den Heizwert und die Verkokung. Kennt man daher den Gehalt einer Brennstoffgattung an Reinkohle, so läßt sich aus ihm der theoretische Heizwert des betreffenden Brennstoffs berechnen, oder mit anderen Worten, da der Gehalt an Reinkohle abhängig ist vom Asche- und Wassergehalt, so steht auch der Heizwert zum Asche- und Wassergehalt in direkter Beziehung.

Die Zusammensetzung und die Heizwerte der verschiedenen Brennstoffe in wasser- und aschefreiem Zustande sind nachstehend angeführt:

	C %	H %	O %	W.-E. (berechnet)
Gasflammkohle	80	5	15	7600
Gaskohle	84	5	11	8000
Fettkohle	88	4	7	8500
Magerkohle	92	4	4	8700
Anthrazit	96	2	2	8400
Koks	97,5	0,5	2	8150

Nach den darin enthaltenen Heizwerten der Reinkohlen sind für die einzelnen Steinkohlensorten und für Koks die Heizwerte bei verschiedenem Wasser- und Aschegehalt im voraus berechnet und zum Handgebrauch in die Abb. 3—8 eingetragen worden.

9. Flüchtige Bestandteile.

Die bei der Verkokung der Kohle entweichenden Produkte, die sogenannten „flüchtigen Bestandteile", werden in der Regel auf die bereits bei der Bestimmung der Koksausbeute angegebene Weise ermittelt, nämlich durch bloße Feststellung der Differenz der Gewichte zwischen Einwage und Koksausbeute. Vielfach ist jedoch neben dieser indirekten Feststellung eine direkte Ermittlung der aus der Kohle praktisch gewinnbaren Mengen an Destillationsprodukten erwünscht. Obwohl man sich dabei bislang zumeist nur mit der Feststellung der Mengen an Teer, Wasser und Koks begnügte, so besteht doch hierfür keine allgemein angewandte Methode.

Die zuerst von Graefe[1]) in die Laboratoriumspraxis eingeführte Schwelprobe der Braunkohlen ist nicht ohne weiteres auf Steinkohlen anwendbar. Die später von Strache[2]) angegebene, von Hiller[3]) und von Gröppel[4]) verbesserte sogenannte Röhrchenentgasung benutzt zu kleine Proben (0,1—0,2 g) für die Entgasung. Auch die weiterhin

1) Graefe, Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteerindustrie. Wilhelm Knapp, Halle, 1908, S. 20.

2) H. Strache, Gasbeleuchtung und Gasindustrie. Braunschweig, 1913, S. 282.

3) Journ. f. Gasbel. 1916, 129.

4) Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, Bd. 2 (1917), S. 201.

von Mezger und Müller[1]), sowie von Dolch[2]) vorgeschlagenen Methoden, bei welch letzterer zwar Proben von 1 bis 2 g benutzt werden, haben in der Praxis aus dem gleichen Grunde und wegen ihrer Kompliziertheit bislang noch keinen Eingang gefunden.

Die neuerdings von Fischer und Schrader[3]) geschaffene Laboratoriumsmethode der Verschwelung der Kohle in der Aluminiumretorte ermöglicht es, auf einfache Weise die Menge und Beschaffenheit der Destillationsprodukte (Teer, Wasser und Halbkoks), wie sie bei der Urverkokung entstehen, zu ermitteln. Obwohl diese Zahlen nicht direkt mit den Werten vergleichbar sind, welche die technischen Verfahren (Kokerei, Leuchtgasfabrikation) liefern,

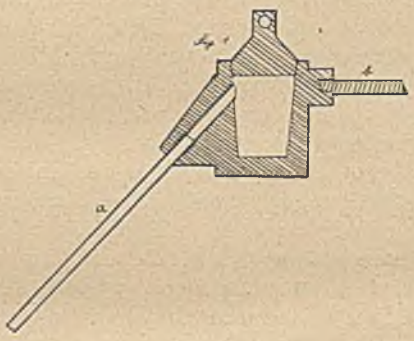

Abb. 9.

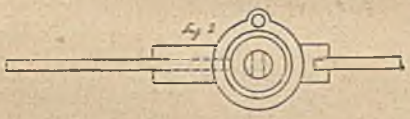

Abb. 10.

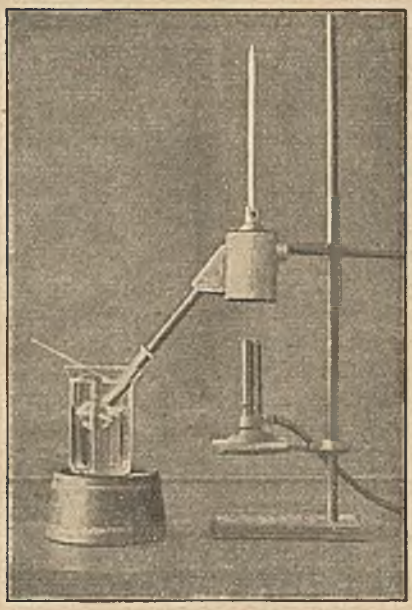

Abb. 11. Aluminiumschwelapparat nach Fischer.

so hat man damit doch ein Mittel an der Hand, welches auf alle Fälle einen sicheren Vergleich der verschiedenen Kohlen hinsichtlich ihrer Natur und ihres Verhaltens bei der Erhitzung gewährleistet.

Der Schwelapparat besteht im wesentlichen aus einem retortenartigen Hauptteil aus Aluminium und einem als Vorlage dienenden Destillationskölbchen. Abb. 9 gibt den Apparat im Durchschnitt, Abb. 10 schematisch in Aufsicht im Maßstab 1 : 3 wieder. *a* ist ein aus Messing gefertigtes Destillationsrohr, *b* ein in einem Ansatz des Retortenkörpers eingeschraubter runder Eisenstab, der es gestattet, die Retorte an jedem

1) Journ. f. Gasbel. 1920, 669. (Siehe 2 im Nachtrag.)

2) Mitteilungen des Instituts für Kohlenversorgung. Wien, 1921, 1. — Brennstoff-Chemie 1921, 121 u. 253.

3) F. Fischer und H. Schrader, Urteerbestimmung mit einem Aluminiumschwelapparat. Zeitschr. f. angew. Chemie 1920, 172. — Brennstoff-Chemie 1920, 87.

beliebigen Stativ zu befestigen. Abb. 11 ist eine Aufnahme des versuchsfertig aufgestellten Apparats[1]).

Die Ausführung einer Bestimmung mit dem Apparat gestaltet sich folgendermaßen:

Die gepulverte Kohle wird in genau gewogener Menge, etwa 20 g, in die Retorte eingefüllt; darauf dreht[2]) man den Deckel mittels eines kurzen Eisenstabes, der in die Bohrung des Deckelknopfes paßt, leicht ein, wodurch ohne weiteres ein genügend dichter Verschluß erzielt wird. Dann steckt man ein bis zu 550° brauchbares Thermometer[3]) in die dazu bestimmte Bohrung in der Retortenwandung und legt als Vorlage das gewogene Kölbchen vor, das bis nahe zu seinem Destillieransatz in das Kühlwasser eintauchen soll. Die Klammer, die sich auf dem Abflußrohr der Retorte befindet, wird derartig verschoben, daß das Ablaufrohr etwa 1 cm in das kugelige Gefäß des Kölbchens hineinragt. Nun wird der Aluminiumblock mittels Dreibrenners derart auf 500 — 520° erhitzt, daß diese Temperatur in etwa 30 Minuten erreicht wird. Die Temperatur von 500° wird so lange gehalten, bis das Abtropfen von Teer in die Vorlage aufgehört hat. Das ist ungefähr 15 Minuten später, also nach 45 Minuten von Beginn des Erhitzens an, geschehen. Zur Gewinnung des in den kälteren Teilen des Ablaufrohrs der Retorte abgesetzten Teers erhitzt man dasselbe mit einer kleinen Flamme gelinde, indem man zugleich das Kölbchen unter die Oeffnung hält. Durch Wägen des Kölbchens[4]) erhält man das Gewicht Wasser + Teer. Das Wasser kann auf verschiedene Weise, z. B. durch Destillation mit Xylol[5]) oder durch Zentrifugieren, ermittelt werden. Als Destillationsrückstand befindet sich im Kölbchen der Teer[6]) mit etwas Xylol vermischt. Der Gehalt des Teers an Phenolen kann auf folgende Weise ermittelt werden: Man wägt den Kolben mit dem nach der Wasserbestimmung verbleibenden Rückstand, nimmt letzteren mit Aether auf, schüttelt die Lösung mit $\frac{n}{4}$-Natronlauge aus, trennt von der Lauge ab und gießt durch ein trocknes Filter; die Lösung wird in ein gewogenes Kölbchen gebracht, der Aether abdestilliert und das Kölbchen nebst Rückstand wieder gewogen. Man hat somit einerseits die Teermenge mit Phenolen, andererseits ohne Phenole bestimmt und findet aus dem Unterschied das Gewicht der Phenole[7]).

---

1) Ausführlicheres über Zweck und Wesen der Konstruktion ist in der Originalabhandlung angegeben.

2) Sollte durch Beschädigung leichterer Art der Deckel nicht mehr dicht schließen, so kann man ihn mit einem Tropfen Oel leicht wieder einschleifen.

3) Natürlich kann die Temperaturmessung ebenso zweckmäßig vermittelst Thermoelements, z. B. Kupfer, Nickel und Millivoltmeter, erfolgen.

4) Aus weiter unten angeführten Gründen genügt es, die Wägung auf einer Handwage mit einer Genauigkeit von 0,01 g auszuführen.

5) Vgl. hierüber den betreffenden Abschnitt „Allgemeine Untersuchungsmethoden für Teeröle". (Siehe 3 im Nachtrag.)

6) Geringe Mengen der leichter flüchtigen Bestandteile des Teers gehen mit dem Xylol über.

7) Diese Art der Phenolbestimmung ist mit einer Ungenauigkeit von 5 % behaftet.

Die Bestimmung des Halbkokses geschieht durch einfache Wägung des bei der Verschwelung in der Retorte zurückbleibenden Kokses. Einzelheiten über Versuchsergebnisse sind im Original nachzusehen.

Die quantitative Erfassung des bei der Verkokung im Aluminiumschwelapparat anfallenden Urgases und die Untersuchung desselben auf seine Zusammensetzung läßt sich nach einem von Wo. Fritsche[1]) ausgearbeiteten und ausführlich beschriebenen Verfahren ermöglichen. Die Einzelheiten dieser Untersuchung, die außerhalb des eigentlichen Gebietes dieses Buches liegt, sind im Original nachzusehen.

Manchenorts werden auch laboratoriumsmäßig die sämtlichen Destillationsprodukte, welche die Kohle bei der gewöhnlichen Destillationskokerei liefern würde, zu bestimmen gesucht. Es kann jedoch als ein vergebliches Bemühen bezeichnet werden, in allen Fällen gültige Untersuchungsmethoden zu schaffen. Denn die Ausbeuten im Betriebe sind bei ein und derselben Kohlensorte bekanntlich weitestgehend von den mannigfaltigen Einflüssen der Ofenanlage abhängig. Immerhin sei für Bedarfsfälle auf eine von A. Bauer[2]) ausgearbeitete Methode verwiesen.

Danach werden 15—20 g Kohle in einem schwer schmelzbaren Glasrohr mit vorgelegter Schicht Schamottekörner unter besonderen Bedingungen verkokt und die Destillationsprodukte Teer, Ammoniak, Kohlensäure mit Schwefelwasserstoff und Blausäure, Benzolkohlenwasserstoffe und zuletzt Gas quantitativ bestimmt. Bis auf den Teergehalt, von dem ein Teil bei der heißen Teerscheidung überdestilliert, und der infolgedessen einige Zehntel Prozent zu niedrig ausfällt, geben die Resultate mit der Praxis ziemlich übereinstimmende Werte.

II. Koks.

Bei der Prüfung des Kokses ist es angebracht, eine chemische Untersuchung und eine physikalische Prüfung zu unterscheiden.

Die chemische Untersuchung umfaßt die Bestimmung des Gehaltes an Wasser, Asche, Schwefel und gelegentlich auch an Stickstoff, sowie die Elementaranalyse. Diese Gehaltsbestimmungen werden im großen und ganzen an Hand derselben Methoden ausgeführt, wie sie bei der Kohle üblich sind.

Die physikalische Prüfung hat zu ermitteln: Heizwert, spezifisches Gewicht, Porosität, Druckfestigkeit und Zerreiblichkeit.

Probenahme.

Grundsätzlich gilt das schon bei der Probenahme der Kohle Gesagte. Allgemein wird die Probenahme von Koks zum Zwecke der

1) Brennstoff-Chemie 1921, 382; 1922, 4 u. 18. — Ueber den großen Wert der sogenannten Schwelproben ist Näheres ausgeführt in einem Aufsatz von H. Strache, Die Bedeutung der Kohlenanalyse für die Kohlenchemie. Zeitschr. f. angew. Chemie 1921, 332.

2) A Bauer, Beiträge zur Chemie der sogenannten trockenen Destillation der Steinkohle. Dissertation, 1908, Rostock. Behandelt von F. Schreiber in Muspratt, Erg.-Bd. I, 2, 1921, S. 553.

Bestimmung des Wasser-, Asche- und Schwefelgehaltes folgendermaßen ausgeführt[1]):

Von den Koksbränden ist eine entsprechende Anzahl Stücke von verschiedenen Stellen des Brandes mit der Gabel zu entnehmen. Bei der Probenahme von den Waggons, bei der die Anwendung der Gabel erschwert ist, sind in regelmäßigen Abständen von jedem Waggon eine genügende Anzahl große und kleine Stücke, wie sie nebeneinander liegen, herauszugreifen. Die so entnommenen Stücke werden auf Hartgußplatten[2]) zunächst auf Faust- bis Eigröße zerkleinert, gut gemischt und gevierteilt. Zwei einander gegenüberliegende Teile werden nun ebenfalls auf Hartgußplatten bis zur Walnußgröße weiter zerkleinert, gut gemischt und abermals gevierteilt. Zwei einander gegenüberliegende Teile werden dann entfernt, und der Rest wird möglichst rasch auf eine Korngröße von etwa 10 mm gebracht. Die so zerkleinerte Menge wird gut gemischt und in vier Teile geteilt. Von diesen vier Teilen erhält zwei gegenüberliegende der Lieferant, einen Teil der Empfänger des Kokses. Der vierte Teil wird als Schiedsprobe versiegelt beiseite gestellt.

Diese Methode ist ziemlich einwandfrei, doch bleibt zu beachten, daß nasse Koksstücke sich mit bloßem Auge durch ihre schwarze Farbe von trocknen hellen Stücken leicht unterscheiden, so daß es also leicht möglich ist, von nassem Koks doch eine relativ trockne Probe zu entnehmen.

Damit der Arbeiter die Probe völlig unparteiisch nimmt, setzt er nach dem Vorschlag von Wagener eine nach den Seiten hin dicht abschließende dunkel gefärbte Brille auf, deren Farbe (grün, blau, rot usw.) innerhalb einer Woche jeden Tag wechselt.

Durch diese dunkel gefärbte Brille sieht man sämtliche Koksstücke in derselben Farbe und kann infolgedessen die hellen, trocknen von den schwarzen, nassen Stücken nicht unterscheiden.

A) Chemische Untersuchung.

1. Wasser bezw. Feuchtigkeit.

Der Wassergehalt des lufttrocknen Kokses beträgt 1 — 2 %; im allgemeinen enthält der Koks auch noch beträchtlich grobe Feuchtigkeit, so daß der gesamte Wassergehalt bei Zechenkoks bis 15 %, bei Gaskoks bis 20 % und höher steigen kann.

Zur Feststellung des Wassergehaltes wird das wie vor beschrieben entnommene — auf etwa 10 mm zerkleinerte — Probegut bei nicht über 150° C Wärme so lange getrocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet. Zweckmäßig werden hierbei 200—500 g des Probegutes in saubere, numerierte Blechkästchen gefüllt.

---

1) Nach Uebereinkommen im Ruhrrevier. — Vgl. auch Simmersbach, S. 245.

2) Nicht Platten aus gewöhnlichem Eisen, da dann leicht aus der Platte beim Zerkleinern des Kokses Eisen aufgenommen werden kann, wodurch der Aschengehalt erheblich anwächst.

2. Asche.

Die Zusammensetzung der Asche ist im großen und ganzen dieselbe wie bei der Steinkohle, aus welcher der Koks gewonnen wurde; demgemäß sind auch die Eigenschaften der Asche die gleichen. Der Schmelzpunkt von leicht schmelzbaren Koksaschen liegt unter 1200 ° C und steigt bei schwer schmelzbaren Aschen bis über 1500 ° C.

Der Aschengehalt beträgt bei Zechenkoks durchschnittlich 7—12 %, bei Gaskoks ist er meist höher, etwa zwischen 10—20 %.

Zur Aschenbestimmung wird das zur Wasserbestimmung entnommene und getrocknete Probegut auf Hartgußplatten weiter zerkleinert, bis es durch ein Sieb getrieben ist, das 15 Maschen auf 1 cm Länge besitzt, und in gut verschlossene Flaschen gefüllt. Alsdann wird dieses Kokspulver im Achatmörser weiter zerrieben, gemischt und geviertelt. Zwei Teile werden in die Pulverflasche zurückgegeben, die beiden anderen in der beschriebenen Weise weiterbehandelt bis zu einem staubfeinen Pulver, dessen Gewicht wenigstens noch 5 g sein soll. Schließlich werden zweimal je 1 g in Porzellanschälchen eingewogen und im Muffelofen so lange verascht, bis eine Gewichtsabnahme nicht mehr zu bemerken ist.

3. Schwefel.

Der Gesamtschwefel schwankt im Gehalt von 0,8—2 %. Weitaus die größte Menge, bis 80 %, des Schwefels ist im Koks als organisch gebundener Schwefel enthalten.

Die Bestimmung des Gesamtschwefels erfolgt nach den Methoden von Eschka oder Brunck, die hierfür verläßliche Werte liefern. 1 g des staubfeinen, getrockneten Probegutes, wie es zur Aschebestimmung bereitet wurde, wird mit dem Reaktionsgemisch in der bei der Kohle eingehend geschilderten Weise umgesetzt.

Wichtiger ist die Bestimmung des sogenannten schädlichen Schwefels, der etwa 70 % des Gesamtschwefels beträgt. Er entweicht bei der Verbrennung als schweflige Säure und muß bei Verwendung des Kokses im Hochofen durch Kalkzuschlag gebunden werden. Zur Bestimmung des schädlichen Schwefels wird 1—2 g des Probegutes in einem schwer schmelzbaren Glasrohr im Sauerstoffstrom verbrannt. Die Verbrennungsprodukte werden durch eine mit Brom-Salzsäure beschickte Absorptionsvorlage geleitet, wobei die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiert und in üblicher Weise mit Bariumchlorid gefällt wird.

4. Stickstoff.

Die Menge des bei Verkokung der Kohle im Koks zurückbleibenden Stickstoffs ist sehr wechselnd und schwankt zwischen 0,5 und 1,5 %. Sie ist insbesondere abhängig von der Art und Temperatur des Verkokungsprozesses[1]).

Der Kokksstickstoff wird ganz allgemein nach der Kjeldahl-Methode bestimmt. Die Umsetzung dauert mit 24—48 Stunden wesentlich länger

---

1) Ueber Einzelheiten vgl. Simmersbach, S. 188.

als bei Kohle; in der Regel kürzt man sie durch Zugabe von kleinen Mengen Kaliumchlorat (insgesamt 0,5—1 g in kleinsten Anteilen) auf etwa die Hälfte dieser Zeit ab.

5. Kohlenstoff und Wasserstoff.

(Elementaranalyse.)

Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs wurde bereits bei der Untersuchung der Kohle behandelt; da wesentlich neue Gesichtspunkte hier nicht in Frage kommen, sei auf den vorhergehenden Abschnitt verwiesen.

B) Physikalische Prüfung.

1. Heizwert.

Vom Heizwert des Kokses gilt das in seiner Gesamtheit hierüber schon bei der Kohle Gesagte.

2. Spezifisches Gewicht.

Man unterscheidet das wirkliche spezifische Gewicht, d. i. die Dichte der Kokssubstanz, und das scheinbare spezifische Gewicht, d. h. die Dichte des porösen Koksstückes. Das wirkliche spezifische Gewicht hängt vom Aschengehalt und von der Dichtigkeit der Kokssubstanz ab, während das scheinbare spezifische Gewicht hauptsächlich von der Anzahl und der Größe der Poren beeinflußt wird. Das wirkliche spezifische Gewicht schwankt zwischen 1,2 und 2,0, während das scheinbare spezifische Gewicht zwischen 0,7 und 1,1 liegt.

Bei sonst gleichen Verhältnissen liefert ein dichter Koks eine höhere Verbrennungstemperatur als ein poröser Koks, er eignet sich also besonders gut für Gießereizwecke. Der poröse Koks dagegen besitzt ein besseres Reduktionsvermögen, denn da er im Verhältnis zu seinem Gewicht einen größeren Raum einnimmt als dichter Koks, stellt er dem Luftsauerstoff eine größere Zahl Kohlenstoffmoleküle zur Verfügung und bildet so leichter das stark reduktionsfähige Kohlenoxydgas. Er eignet sich daher vorwiegend für den Hochofenbetrieb. Näheres über die Porosität findet sich im nächsten Abschnitt.

a) Wirkliches spezifisches Gewicht.

Auf bequeme Weise ermittelt man dasselbe mit dem Volumenometer nach Thörner[1]):

Das Volumenometer (Abb. 12) wird bis zur Marke o zum Ausfüllen der Poren mit einer rasch netzenden Flüssigkeit, wie Alkohol, Benzol oder Toluol, gefüllt, zur Vermeidung von Verdunstungen mit einem Kork geschlossen und dann in einen mit Wasser von 15 °C gefüllten Glaszylinder gestellt, damit alle Ablesungen möglichst bei 15 °C erfolgen. Der Stand der Flüssigkeit im Volumenometer wird nun abgelesen. Hierauf wird durch einen weiten Trichter eine abgewogene Menge (25—50 g)

1) Nach Simmersbach, S. 293.

Kokspulver langsam in das Volumenometer geschüttet, der Trichter durch schwaches Anklopfen von den noch hängengebliebenen Kokspartikelchen befreit und der mit dem Korkstopfen geschlossene Apparat einige Male sanft durchgeschüttelt, wodurch eine sofortige und vollständige Benetzung und Durchdringung des Kokspulvers durch die vorhandene Flüssigkeit erzielt wird. Nun stellt man den Apparat in den Kühlzylinder zurück, läßt einige Minuten absitzen, spült durch langsames Neigen die durch das Schütteln im oberen Teil des kalibrierten Glasrohres hängen gebliebenen Kokspartikelchen zurück und liest, nachdem die Temperatur konstant geworden, den Stand der Flüssigkeit ab. Aus beiden Ablesungen ergibt sich das Volumen, das der porenfreie Koks, d. h. die Kokssubstanz, einnimmt. Dividiert man nun das Gewicht des angewandten Kokspulvers in Gramm durch das so ermittelte Volumen in Kubikzentimetern, so erhält man das wirkliche spezifische Gewicht der Kokssubstanz, z. B.

Angewandt: 25 g Kokspulver,
gefunden: 13,9 ccm Volumen,
folglich wirkliches spezifisches Gewicht des Kokses =

$$\frac{25,0}{13,9} = 1,80.$$

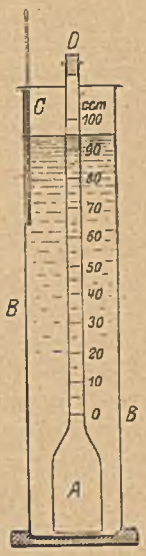

Abb. 12. Volumenometer nach Thörner.

Auch mit Hilfe des Pyknometers läßt sich natürlich das spezifische Gewicht in der für feste Substanzen üblichen Weise bestimmen. Nach Wüst und Ott[1]) verfährt man hierbei zweckmäßig folgendermaßen:

Man verwendet ein Pyknometer von etwa 30 ccm Fassungsraum, dessen Stopfen in eine feine Glasröhre mit Marke ausläuft. Auf diesem Röhrchen befindet sich erst der eigentliche Schlußpfropfen. Bei dieser Pyknometerausführung wird vermieden, daß etwa Kokspulver auf der Oberfläche der Flüssigkeit beim Eindrücken des Stopfens in das Pyknometer Verluste hervorruft.

Die Füllung des Pyknometers geschieht in der Weise, daß erst das vorher getrocknete Kokspulver, etwa 1 g, eingewogen und dann bis zur Hälfte Schwefelkohlenstoff oder absoluter Alkohol zulaufen gelassen wird. Zur Entfernung etwa eingeschlossener Luft wird mit einem in eine feine Spitze ausgezogenen Glasstab kräftig umgerührt, dann der Stopfen aufgesetzt und durch den Hals desselben bis zur Marke Schwefelkohlenstoff oder Alkohol aus einer Bürette zufließen gelassen. Das kleine Stöpfchen wird aufgesetzt und gewogen, nachdem schon vorher das Gewicht des ohne und des mit Schwefelkohlenstoff oder Alkohol gefüllten Pyknometers festgestellt ist. Das Pyknometer wird während des Versuches zweckmäßig nicht mit der Hand angefaßt, sondern in einer Holzform transportiert.

Die Berechnung des spezifischen Gewichts des Kokspulvers gestaltet sich nun folgendermaßen:

---

1) Simmersbach, S. 294.

Wenn P das Gewicht der Koksprobe, p das Gewicht des Pyknometers mit Schwefelkohlenstoff oder Alkohol, p_1 das Gewicht des Pyknometers mit Schwefelkohlenstoff oder Alkohol und Kohle, d das spezifische Gewicht des Schwefelkohlenstoffs oder Alkohol[1]) bedeutet, dann ist das

$$\text{spezifische Gewicht der Probe } S = \frac{P}{P + p - p_1} \cdot d.$$

b) Scheinbares spezifisches Gewicht.

Die Methoden zur Bestimmung des scheinbaren spezifischen Gewichts sind mit einiger Unsicherheit behaftet. Die üblichen Verfahren sind:

Die Bestimmung mit dem Volumenometer nach Thörner[2]). Man wägt Koksstückchen von etwa 10 mm Durchmesser und 25—50 g Gewicht ab, übergießt sie in einem Becherglas zum Ausfüllen der Poren mit einer rasch netzenden Flüssigkeit, wie Alkohol, Benzol oder Toluol, erhitzt auf einem Wasserbad etwa 5 Minuten zum Kochen und stellt dann zum raschen Erkalten auf 15 °C beiseite. Nach dem Erkalten auf 15 °C schüttet man nunmehr die Koksstückchen in einen passenden Trichter, läßt einige Sekunden die überschüssige Flüssigkeit abtropfen und dann die Koksstückchen langsam in das geneigt gehaltene Volumenometer gleiten. Nach etwa 5 Minuten hat im Kühlzylinder Temperaturausgleich stattgefunden. Man liest in der bekannten Weise den jetzigen Stand der Flüssigkeit im Volumenometer ab und erhält durch Abzug der vorletzten Ablesung direkt das Volumen, welches Koks und Poren einnehmen, und hieraus berechnet sich das scheinbare spezifische Gewicht des Kokses:

$$\frac{\text{Gewicht des angewendeten Kokses} = 25 \text{ g}}{\text{Gefundenes Volumen in Kubikzentimeter} = 28{,}75 \text{ ccm}} = \text{spez. Gew. } 0{,}87.$$

Daraus berechnet sich das Gewicht von 1 cbm Koks:

100 g Koks nehmen einen Raum ein von $4 \cdot 28{,}75 = 115$ ccm.

1 cbm = 869,56 kg.

Voraussetzung hierbei ist daß die Koksstückchen tatsächlich gänzlich mit Flüssigkeit vollgesogen sind. Zu bemängeln ist die Kleinheit der Proben; etwaige Einschlüsse von Bergeteilchen müssen das Ergebnis beeinflussen. Letzteren Fehler vermeidet die Methode von Wüst und Ott[3]), wobei ein größeres Koksstück unter Sand gewogen wird:

Benutzt wird ein gußeisernes Gefäß, das aus einem mit Boden versehenen Zylinder von $3^1/_2$ mm Wandstärke, 100 mm lichter Weite und 150 mm Höhe besteht, einen verstärkten, sauber abgehobelten und polierten Rand hat und Koksstücke bis zu 300 g Gewicht faßt. Der Inhalt des Gefäßes wird durch Ausmessen mit Wasser genau ermittelt

1) Das spezifische Gewicht des Schwefelkohlenstoffs und Alkohols wird in bekannter Weise mit dem Aräometer oder Pyknometer bestimmt. Näheres hierüber ist im II. Teil dieses Buches bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts der Teeröle angegeben.

2) Simmersbach, S. 293.

3) Simmersbach, S. 294.

Sodann wird das trockne Gefäß vollständig mit Sand gefüllt, der aus einem Trichter von 150 mm oberer Weite und 100 mm Halsweite zufließt, und zwar befindet sich dabei das Ende des Trichterrohres 50 mm über dem Rand des Gußtopfes.

Die über den Rand des Gefäßes aufgehäufte Sandmenge wird mittels eines eisernen Lineals von rechteckigem Querschnitt, 5 auf 10 mm, mit gehobelten und polierten Flächen vorsichtig abgestrichen, und das Gefäß alsdann gewogen. Das Gewicht des Sandes dividiert durch den Inhalt des Gefäßes ergibt das spezifische Gewicht des Sandes.

Nun wird in dasselbe Gefäß das zu untersuchende, vorher aber bei 120 °C getrocknete und gewogene Koksstück eingebracht, wieder glatt bis zum Rande mit Sand gefüllt und das Ganze gewogen.

Das Gewicht des Koksstückes dividiert durch dessen Volumen ergibt das scheinbare spezifische Gewicht des Kokses.

Das Volumen des Koksstückes findet man, indem man von dem Inhalt des Gefäßes das Volumen des zugelaufenen Sandes abzieht. Das Volumen dieses Sandes wiederum ergibt sich durch Division der Gewichtsmenge des zugelaufenen Sandes durch dessen spezifisches Gewicht.

Man kann schließlich zur schnellen und ungefähren Bestimmung des scheinbaren spezifischen Gewichts auch das Volumen eines Koksstückes direkt ausmessen, indem man es genau würfelförmig oder prismatisch zuschleift[1]). Es ist hierbei natürlich sehr darauf zu achten, daß alle Kanten und Ecken des Kokskörpers unverletzt und scharf bleiben.

Eine Methode von großer Genauigkeit, die sich allerdings nur an mäßig großen Stücken ausführen läßt, beruht darauf, daß man das zu prüfende Material mit einer wasserundurchlässigen Schicht (Paraffin, Wachs) überzieht und alsdann den Auftrieb in Wasser bestimmt[2]). F. Häusser[3]) hat diese Methode auch für Koks empfohlen und verfährt folgendermaßen:

Die Koksprobe von etwa 4 cm Durchmesser wird auf ungefähr kugelige Form mit der Feile sauber abgeraspelt, gut abgewischt und auf gleichbleibendes Gewicht getrocknet, gewogen, hierauf kurz in ein Paraffinbad getaucht, so daß sie an der Oberfläche verschlossen aussieht. Nach Bedarf wird das Eintauchen wiederholt. Das Paraffin soll nicht unnötig über seinen Schmelzpunkt erhitzt sein; das Koksstück überzieht sich dann sofort beim Eintauchen mit einer festen Haut, ohne Paraffin weiter aufzunehmen. Durch Wägung des paraffinierten Stückes ermittelt man das Gewicht der Deckschicht. Dann folgt die Wägung unter Wasser. In einfacher Weise kann man dazu eine Handwage für 50 g Tragkraft benutzen, die unter Belastung noch auf 5 mg anspricht. Die eine Wagschale trägt unten ein Gehänge aus drei dünnen Drähten, die an den Enden verdrillt sind und das Koksstück zwischen sich festklemmen. Ein Senk-

---

1) F. Fischer, Gesammelte Abhandlungen z. Kenntnis d. Kohle, Bd. 3 (1918), S. 103.

2) Auf diese Weise wird z. B. die Dichte gepreßter oder patronierter Sprengstoffe (Pikrinsäure, Ammonsalpetersprengstoff) ermittelt.

3) Berichte der Gesellschaft für Kohlentechnik, 1. Heft, 1921, S. 21. Dortmund-Eving. — Glückauf 1922, 46.

körper, der am unteren Ende des Gehänges eingehängt wird, verhindert das Schwimmen der Koksprobe. Die Einrichtung hat den Vorteil, daß das Koksstück vollständig sichtbar bleibt und anhängende Luftblasen entfernt werden können. Man findet hiernach den Auftrieb (d. i. Volumen oder Gewicht, welches das verdrängte Wasser einnimmt) des paraffinierten Stückes; davon ist der Auftrieb der Deckschicht und des Gehänges mit Senkkörper abzuziehen. Der Auftrieb des Paraffins ergibt sich aus dem absoluten Gewicht und dem spezifischen Gewicht des Paraffins. Dieses wird vorweg für eine Reihe von Bestimmungen nach der gleichen Methode ermittelt. Der Auftrieb des Gewichts mit dem Senkkörper wird direkt durch Auflegen von Gewichten auf die das Gehänge tragende Hornschale ermittelt, wobei das Gehänge mit Senkkörper ohne Koks in Wasser untertaucht.

Beispiel: Das Koksstück wurde auf etwa $3^1/_2$ cm zugeschliffen, gut abgebürstet und getrocknet.

Gewicht des Kokses		16,127 g,
Gewicht des Deckparaffins		1,247 „
Spezifisches Gewicht des Deckparaffins . .		0,900 „
Auftrieb von Koks, Deckparaffin und Gehänge mit Senkkörper		20,702 „
Auftrieb des Gehänges mit Senkkörper	2,590 g	
Auftrieb des Deckparaffins	1,386 „	
	3,976 g	3,976 „
Auftrieb des Kokses		16,726 g,

Scheinbares spezifisches Koksgewicht $\frac{16{,}127 \text{ g}}{16{,}726 \text{ g}} = 0{,}965$.

3. Porosität.

Bereits im vorhergehenden Abschnitt wurde auf die Bedeutung der Porosität zum Zwecke der Qualitätsbewertung des Kokses hingewiesen. Die Porosität wird ausgedrückt als das Verhältnis des Porenraumes zu 100 Teilen des Koksvolumens. Für Ruhrkoks liegt sie zwischen 48 % und 56 %. Die Porosität eines Kokses steht nicht in direktem Zusammenhange mit der Festigkeit oder Härte desselben. Ein poröser Koks kann sehr wohl fest und hart sein, wenn die Kokssubstanz der Porenwände hart ist, umgekehrt kann ein dichter, wenig poröser Koks weich und zerreiblich sein, wenn auch die Beschaffenheit der Porenwände weich ist.

Man kann den Porenraum, sowie den Raum, den die Kokssubstanz in einem gegebenen Koksstück einnimmt, berechnen, wenn man einmal das scheinbare und dann das wirkliche spezifische Gewicht des Stückes bestimmt. Es ist:

$$100 \times \frac{\text{scheinbares spezifisches Gewicht}}{\text{wirkliches spezifisches Gewicht}} = \text{Volumprozent Kokssubstanz,}$$

$$100 - \frac{100 \times \text{scheinbares spezifisches Gewicht}}{\text{wirkliches spezifisches Gewicht}} = \text{Volumprozent Porenraum}$$

(= Porosität), d. h. bei den in den vorstehenden Methoden zur Bestimmung des scheinbaren spezifischen Gewichtes nach Thörner angegebenen Beispielen hat der Koks

$$100 - \frac{100 \times 0{,}875}{1{,}80} = 51{,}6 \text{ Volumprozent Porosität,}$$

oder mit anderen Worten:

50 g Koks, in dem die Poren vorher mit Flüssigkeit angefüllt waren, also Kokssubstanz und Poren, nehmen einen Raum ein von	57,50 ccm,
50 g der porenfreien, gepulverten Kokssubstanz nehmen einen Raum ein von	27,80 „
in 50 g Kokssubstanz sind demnach enthalten Porenraum .	29,70 ccm.

100 g Koks bestehen somit aus 55,60 Volumprozent Kokssubstanz und 59,40 Volumprozent Porenraum und nehmen einen Raum ein von 115 ccm, d. h. in einem Koksvolum von 100 ccm sind

$$\frac{100 \times 59{,}4}{115} = 51{,}6 \text{ ccm Porenraum bzw. Volumprozent Porosität.}$$

Die Porosität wird vielfach ganz einfach so bestimmt, daß man ein genau gewogenes Stück, dessen Volumen auf eine der vorgenannten Arten bestimmt wurde, in heißem Wasser längere Zeit auskocht, bis sämtliche Luft aus den Poren verdrängt ist, und dann erkalten läßt. Das Stück wird nun aus dem Wasser genommen, oberflächlich rasch abgetrocknet und auf einer tarierten Schale gewogen. Grob poröse oder rissige Stücke wird man möglichst schnell unabgetrocknet auf die Schale legen.

Die durch die Wasseraufnahme verursachte Gewichtszunahme entspricht dem Porenraum.

4. Festigkeit.

Man hat zu unterscheiden zwischen der Druckfestigkeit und der Zerreiblichkeit, die in einem gewissen Zusammenhang stehen, und der Sturzfestigkeit.

a) Druckfestigkeit.

Zur Bestimmung der Druckfestigkeit werden mittels eines Hohlbohrers aus mehreren Koksstücken Zylinder von 1,6 cm Durchmesser (entsprechend 2 qcm Querschnitt) und 20 mm Länge hergestellt und auf einer Hebelpresse zerdrückt[1]). Die Druckfestigkeit auf 1 qcm schwankt in weiten Grenzen zwischen 60 kg und 200 kg und beträgt bei Ruhrkoks[2]) im Durchschnitt 124 kg/qcm.

b) Zerreiblichkeit.

Viel wichtiger als die Prüfung auf Druckfestigkeit ist die Untersuchung auf Zerreiblichkeit; sie hat besondere Bedeutung für die Bewertung des Hochofenkokses.

---

1) Simmersbach, S. 298 (Wüst und Ott).
2) Simmersbach, S. 207.

Die Bestimmung der Zerreiblichkeit oder des Abriebes wird gewöhnlich nach der von Simmersbach[1]) angegebenen sogenannten Breslauer Methode vorgenommen:

Man bringt in eine Trommel von 1 m Durchmesser und 50 cm Länge etwa 50 kg Koks, dreht die Trommel 4 Minuten bei 25 Touren in der Minute und läßt dann die Koksprobe durch Siebe von 100, 80, 40, 25 und 10 mm Maschenweite gehen.

Auf solche Weise erhielt Simmersbach bei verschiedenen Koksen folgende Rückstände auf den entsprechenden Sieben:

	Maschensieb in Millimetern						
	100	80	40	Summe 100 b 40	25	10	Summe 25 u. 10
	Rückstand in Prozenten						
Außergewöhnlich harter Koks	45	20	25	90	3	7	10
Harter Koks	35	20	25	80	10	10	20
Hinreichend harter Koks . . .	30	20	25	75	15	10	25

c) Sturzfestigkeit.

Voraussetzung für die Verwendung jeglichen Kokses ist eine beträchtliche Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Beanspruchung. Sehr guter Koks zerbricht nicht und wird nicht rissig bei einem Fall aus 3 m Höhe auf eine harte Unterlage. Koks mittlerer Güte wird beim Fall aus 1,5 m Höhe rissig, ohne zu brechen.

Die Sturzfestigkeit bestimmt man[2]), indem man etwa 20 normal große, trockne und möglichst ganze Koksstücke von je einem Koksbrande nimmt, sie auf eine Koksgabel legt und in eine reine Kokskarre wirft, nachdem man vorher das Gewicht der Koksstücke auf einer guten Dezimalwage festgestellt hat. Darauf kippt man den Koks unter Einhaltung der gewöhnlichen Verladeverhältnisse, z. B. 2,5 m, von der Verladebühne der betreffenden Kokerei in einen leeren und sauberen Eisenbahnwagen. Sämtlicher durch das Verladen in die Karre und den Eisenbahnwagen entstandene Koksgrus, sowie alle Stücke, deren größter Durchmesser unter 90 mm liegt, werden gewogen und in Prozente der gesamten Koksprobe umgerechnet. Je nasser der Koks ist, desto höher ist der Prozentsatz an Kleinkoks und Koksgrus.

III. Halbkoks.

Der Vollständigkeit halber sei noch kurz der sogenannte Halbkoks angeführt. Es ist dies der Koks, der bei der Verkokung der Kohle bei niedriger Temperatur entsteht, wobei gleichzeitig der sogenannte Urteer oder Tieftemperaturteer gewonnen wird[3]). Der Halbkoks enthält zufolge seiner Entstehungsweise noch beträchtliche Mengen flüchtiger brennbarer

1) Simmersbach, S. 299. — Stahl und Eisen **1913**, 515.
2) Nach der sogenannten westfälischen Methode; vgl. Simmersbach, S. 298.
3) Siehe später den betreffenden Abschnitt Urteer.

Bestandteile und unterscheidet sich so auch chemisch vom gewöhnlichen Koks. Der Halbkoks ist leicht entzündlich und verbrennt ruß- und rauchfrei mit langer Flamme [1]).

Nach Fischer und Gluud [2]) ist die Zusammensetzung eines Halbkokses und der Kohle, aus der er gewonnen, beispielsweise folgende:

	Wasser %	flüchtige Bestandteile %	Koks %	Asche %
Kohle	2,5	37,5	62,5	9,3
Halbkoks	—	15—16	84—85	12,8

Zusammensetzung der Reinkohlensubstanz:

	C %	H_2 %	O_2 %	N_2 %	S %
Kohle	82,2	5,2	8,7	2,1	1,8
Halbkoks	84,9	3,9	7,5	1,9	1,8

Rein äußerlich unterscheidet sich der Halbkoks vom gewöhnlichen Koks durch seine weit geringere Festigkeit; zumeist ist er sehr mürbe und zerreiblich. Durch Druck während der Entgasung kann der Halbkoks etwas verfestigt werden. So stieg bei einem Halbkoks das spezifische Gewicht auf 0,85, während es bei der Entgasung ohne Druck 0,45 betrug [3]).

IV. Gas und Gasbestandteile.

Von der überreichen Fülle der Stoffe, die bei der trocknen Destillation der Steinkohle entstehen [4]), hat eine verhältnismäßig geringe Anzahl direkte Bedeutung für den Kokereibetrieb. Zumeist sind es dann nicht einzelne Stoffe, sondern ganze Gruppen oder Körperklassen, die gemeinsam auftreten und gewonnen werden. Drei Hauptquellen — Gas, Gaswasser und Teer — kann man praktisch unterscheiden, aus denen die Nebenprodukte fließen. Das praktische Ausbringen an Nebenprodukten schwankt unter sonst gleichen Bedingungen, wie bereits früher erwähnt, je nach der Natur der verkokten Kohle. Diese durch die Verschiedenartigkeit der Kohlensorten verursachte Ausbeute an den hauptsächlichsten Nebenprodukten Koks, Teer, Ammoniak, Benzolkohlenwasserstoffen und Gas, möge folgendes erläutern [5]):

1) Daher setzte man große Hoffnungen in den englischen Coalite-Koks.
2) Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, Bd. 3 (1918), S. 217/218.
3) Ebenda S. 102.
4) Vgl. die Uebersicht der aus den Destillationsprodukten der Steinkohle gewonnenen Grundstoffe in Muspratt, Enzyklopädisches Handbuch der technischen Chemie, 4. Aufl., 1905, Bd. 8, S. 75. — Lunge-Köhler, Steinkohlenteer und Ammoniak, 5. Aufl., 1912. Vieweg & Sohn, Braunschweig. — A. Spilker, O. Dittmer, R. Weißgerber, Kokerei- und Teerprodukte der Steinkohle, 3. Aufl., 1920. Verlag von Wilhelm Knapp in Halle (Saale).
5) Spilker, 3. Aufl., S. 43.

Es schwankt das praktische Ausbringen an

Koks	zwischen	68 %	und	85 %,
Teer	„	1,2	„	4 „
Ammoniak	„	0,15	„	0,35 %,
Benzolkohlenwasserstoffe .	„	0,45	„	1,4 „
Gas bei 760 mm und 15° C	„	250	„	360 cbm.

Die Destillationsergebnisse verschiedener Kohlensorten (auf wasserfreie Kohle berechnet), übersichtlich geordnet, stellen sich, wie folgt, dar:

	Grube Heinitz %	Grube Rheinelbe %	Grube Germania %	Grube Admiral %
Koks, wasserfrei	73,95	76,83	81,71	85,12
Flüchtige Kohlenwasserstoffe	26,05	23,17	18,29	14,88
Zusammen	100,00	100,00	100,00	100,00

Die flüchtigen Bestandteile sind:

	Grube Heinitz %	Grube Rheinelbe %	Grube Germania %	Grube Admiral %
Ammoniak (NH_3)	0,280	0,37[2]	0,30[1]	0,28[6]
Teer	1,93	2,54	1,89	1,21
Gaswasser	6,77	5,77[8]	3,79[9]	2,86[4]
Kohlensäure (CO_2)	1,76	1,13	1,08	0,63
Schwefelwasserstoff (H_2S) .	0,23	0,25	0,35	0,49
Rohbenzole	1,43	1,30	0,85	0,59
Koksofengas	13,65	11,80	10,02	8,81
Zusammen	26,05	23,17	18,29	14,88

Die Gasmenge beträgt bei 760 mm Druck (auf 1 t Kohle):

	Grube Heinitz cbm	Grube Rheinelbe cbm	Grube Germania cbm	Grube Admiral cbm
0° trocken	300,6	273,3	274,6	261,9
15° feucht	322,5	292,9	294,6	281,0
Einschl. CO_2, H_2S, C_6H_6 .	337,9	304,7	305,4	289,8

Zusammensetzung der Gase:

	Grube Heinitz %	Grube Rheinelbe %	Grube Germania %	Grube Admiral %
Schwere Kohlenwasserstoffe	3,9	3,6	2,9	2,5
Kohlenoxyd	9,2	8,1	4,7	3,9
Wasserstoff	54,5	53,4	60,7	65,4
Methan	30,6	34,0	30,0	25,5
Stickstoff	1,8	0,9	1,7	2,7
Zusammen	100,00	100,00	100,00	100,00

1. Gasanalyse.

Obwohl im Kokereibetrieb der Hauptzweck die Prüfung des Roh- und Endgases auf seinen Gehalt an Nebenerzeugnissen (Teer, Ammoniak

und Benzol) ist, so besteht über den Wert der vollständigen Gasanalyse doch kein Zweifel. Denn die genaue Kenntnis des Gehalts an Einzelbestandteilen gestattet, Schlüsse zu ziehen auf den Ofengang und ermöglicht eine Bewertung des Gases. Sie gibt ferner ein Mittel an die Hand, den Luftbedarf bei der Verbrennung sowie den Luftüberschuß in den Verbrennungsgasen zu berechnen. Des weiteren gewinnt die Bestimmung des Heizwertes und Berechnung der Verbrennungstemperatur auf Grund der Gasanalyse mehr an Bedeutung, seit man in der Lage ist, durch die sog. „höhere Gasanalyse“ [1]) auf genaueste Weise die Einzelbestandteile des Gases, die zu einwandfreien Berechnungen erforderlich sind, zu ermitteln.

Die Gasanalyse ist als umfangreiches Sondergebiet schon an vielen Stellen [2]) eingehend behandelt, so daß hier nicht näher darauf eingegangen zu werden braucht.

2. Heizwert.

Man unterscheidet wie bei den festen Brennstoffen auch bei den gasförmigen Brennstoffen einen oberen Heizwert (= Verbrennungswärme) und unteren Heizwert (= Heizwert kurzweg). Bei technischen Gasfeuerungen kommt ausnahmslos der untere Heizwert zur Wirkung, da das bei der Verbrennung entstehende Wasser dampfförmig entweicht. Hingegen wird bei der Bestimmung des Heizwertes im Kalorimeter der obere Heizwert (die Verbrennungswärme) erhalten, indem der bei der Verbrennung entstehende Wasserdampf zu flüssigem Wasser kondensiert und so die latente Verdampfungswärme des Wassers, sowie die Abkühlung desselben vollständig auf das Kalorimeter übertragen wird.

Die Heizwertbestimmung kann ganz allgemein, entsprechend den schon bei der Kohle gemachten Angaben, entweder rein rechnerisch aus der Analyse oder experimentell mit dem Kalorimeter ausgeführt werden.

Die Heizwertbestimmung mit dem Kalorimeter bildet die Regel, sofern nur genügend Gas vorhanden ist. Am meisten eingeführt und am zuverlässigsten ist das Kalorimeter von Junkers [3]). Da die Arbeitsweise mit dem Kalorimeter vielfach beschrieben und als Gebrauchsanweisung dem Instrument beigegeben ist, soll sie hier nicht weiter besprochen werden. Es sei jedoch für Fälle, in denen es sich um absolut genaue Bestimmungen handelt, auf die sehr gründliche Anleitung im „Gaskursus“ bezw. die Anleitung von Bunte und Czakó [4]) hingewiesen. Das Kalorimeter von Junkers wird auch als selbsttätig registrierendes Instrument gebaut und ist als solches vielfach in Gebrauch.

1) Dipl.-Ing. G. Wollers, Essen, Vortrag über die Bestimmung der Kohlenwasserstoffe in technischen Gasen, am 17. November 1921, vor der Chemikerkommission des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute in Düsseldorf. — G. Wollers und V. Ehmke, Der Vergasungsvorgang der Treibmittel, die Oelgasbildung und das Verhalten der Oeldämpfe und Oelgase bei der Verbrennung im Dieselmotor. Kruppsche Monatshefte 1921, S. 1ff.

2) H. Hempel, Gasanalytische Methoden, 4. Auflage, 1913. Vieweg, Braunschweig. — H. Bunte, Zum Gaskursus, 1921. Oldenbourg, München. — Lunge-Berl, 6. Auflage, 1910, Bd. 1, S. 233; Bd. 3, S. 235ff. — Muspratt, Bd. 3, S. 1009. — Muspratt, Erg.-Bd. I, 1, S. 211; Bd. I, 2, S. 767.

3) Bunte, Zum Gaskursus, 1921, S. 126ff. — Lunge-Berl, Bd. 3, 314. — Muspratt, Erg.-Bd. I, 2, S. 771.

4) Journ. f. Gasbel. 1919, 589.

Die Bestimmung des Heizwertes aus der Analyse braucht keinesfalls nur als Notbehelf für Fälle, in denen man kein Kalorimeter zur Verfügung hat, betrachtet zu werden. Sie liefert, wie bereits weiter oben angedeutet und schon lange nachgewiesen[1]), durchaus zuverlässige Resultate. Die Kenntnis des Gehalts an Benzoldampf und Aethylen, und noch besser auch der Homologen derselben ist allerdings erforderlich. Bezeichnet man die prozentischen Anteile der Gasbestandteile mit ihren Symbolen, so sind die Heizwerte, bezogen auf technisches Volum[2]), und je nachdem man den oberen oder unteren Heizwert wünscht:

$$\text{o. H.} = 28{,}53\,H + 28{,}25\,CO + 89{,}15\,CH_4 + 14{,}03\,C_2H_4 + 32{,}79\,C_6H_6,$$
$$\text{u. H.} = 29{,}96\,\text{„} + 22{,}25\,\text{„} + 80{,}00\,\text{„} + 13{,}20\,\text{„} + 31{,}42\,\text{„}$$

Beispielsweise erhielt Pfeiffer folgende Werte durch Berechnung aus der Analyse: oberer Heizwert 4814 und unterer Heizwert 4302 Kal.

Durch das Junkerssche Kalorimeter wurde der obere Heizwert zu 4824 Kal. ermittelt, der untere, mit 11 % Abzug (nach der Analyse 10,9 %), zu 4295 Kal.

3. Spezifisches Gewicht.

Das spezifische Gewicht des Gases ist abhängig von der Summe seiner Bestandteile, somit kann die Kenntnis des spezifischen Gewichts einigen Anhalt geben über Veränderungen in der Gasbeschaffenheit. Allerdings bleibt es dabei unentschieden, ob z. B. eine Erhöhung des spezifischen Gewichts durch eine Vermehrung des Aethylen- oder N-Gehalts verursacht wurde, infolge der großen Uebereinstimmung der betreffenden Gewichte. Nichtsdestoweniger ist die Bestimmung des spezifischen Gewichts zu einer der häufiger ausgeführten Untersuchungen zu rechnen.

Die genaue experimentelle Ermittlung des spezifischen Gewichts kann durch direkte Auswägung des Gases im Glasballon von bekanntem Gewicht erfolgen[3]).

In der Betriebspraxis bedient man sich des einfacheren Ausströmungsverfahrens mittels des Bunsen-Schillingschen Apparates (Abb. 13). Die Grundlage des Verfahrens bildet das Gesetz, daß sich die spezifischen Gewichte zweier Gase verhalten wie die Quadrate der Ausströmungszeiten, wenn die Gase unter gleichen Bedingungen aus einer engen Oeffnung in einer dünnen Platte ausströmen.

Zur Vornahme des Versuchs wird das Gefäß *W* bei eingesenktem Zylinder *e* und geöffnetem seitlichen Hahn *a* bis zur Marke *m* am äußeren

---

1) Pfeiffer, Journ. f. Gasbel. 1901, 684. — Lunge-Berl, Bd. 3, 318.

2) Unter „technischem Gasvolum" versteht man die Raummenge, die das Gas in feuchtem Zustand bei 15° C und 760 mm einnimmt. Bezeichnet man mit V_1 das beobachtete Gasvolum, mit t die beobachtete Temperatur, mit b den Barometerstand, mit e die der beobachteten Temperatur entsprechende Wasserdampfspannung, so ist das technische Volumen

$$V = V_1 \cdot \frac{288}{273+t} \cdot \frac{b + 12{,}7 - e}{760}.$$

Vgl. Pfeiffer, Journ. f. Gasbel. 1907, 67, woselbst logarithmische Tafeln zur gegenseitigen Umrechnung des Gasvolum auf Normalvolum und technisches Volum mitgeteilt sind.

3) Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 12. Aufl., 1914. Teubner, Leipzig. — Slaby, Journ. f. Gasbel. 1890, 157.

Gefäß mit Wasser von der Temperatur des Versuchsraums gefüllt. Der innere Zylinder wird durch Anheben mit Luft gefüllt, der seitliche Hahn geschlossen und der Zylinder wieder eingesenkt. Durch Oeffnen des Dreiweghahns *b* (in der |-Stellung) wird nunmehr die Luft aus der feinen Oeffnung des bei *c* eingespannten Platinblättchens ausströmen gelassen. Das Wasser steigt im Zylinder hoch, und man beobachtet mit einer $^1/_{10}$ Sekunden anzeigenden Steckuhr die Zeit, innerhalb welcher der Wasserspiegel von der am inneren Zylinder angebrachten unteren Marke *u* zur oberen Marke *o* steigt. Nachdem man den Zylinder gründlich mit Gas durchgespült und auf die gleiche Weise mit Gas gefüllt hat, wird die Ausströmungszeit wie bei Luft ermittelt.

Die Temperatur soll während des Versuchs konstant bleiben; die Zeitbeobachtungen sollen nicht mehr als 0,2 Sekunden voneinander abweichen. Für genauere Bestimmungen ist eine Wiederholung des Versuchs angezeigt.

Wird das spezifische Gewicht der Luft = 1 gesetzt und ist Z_1 die Ausströmungszeit der Luft, Z_2 die des Gases, so ist das spezifische Gewicht des Gases[1]) $= \frac{Z_2^2}{Z_1^2}$.

Auf dem gleichen Prinzip beruht der Apparat von Hofsäß[2]):

Die Luft oder das Gas wird in einem Glasgefäß besonderer Konstruktion durch Quecksilberdruck zusammengepreßt und der Druckabfall nach Oeffnen der Ausströmungsdüse an einem Manometer beobachtet. Die mittels Steckuhr zu bestimmende Fallzeit der Manometerflüssigkeit ist das Maß der Dichte.

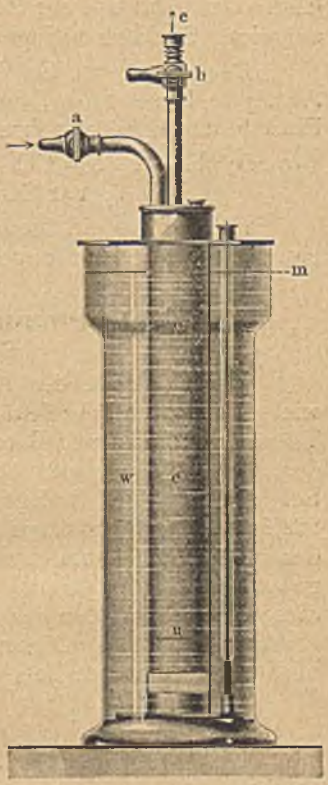

Abb. 13. Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Gasen nach Bunsen-Schilling.

Da der Apparat mit Quecksilber als Sperrflüssigkeit arbeitet, so ist ein Fehler ausgeschaltet, der beim Bunsen-Schillingschen Apparat auftreten kann, indem die Möglichkeit besteht, daß einzelne Bestandteile des Gases vom Sperrwasser in verschiedenem Grade absorbiert werden. Außerdem gestattet der Apparat nach Hofsäß, das spezifische Gewicht des Gases sowohl in absolut trocknem als auch in feuchtem Zustand zu bestimmen

1) Zur Ersparung der Ausrechnung hat P. Krug auf Vorschlag von O. Pfeiffer eine Koordinatentafel für Kohlengas aufgestellt, aus der man durch Ablesen der Ausströmungszeiten auf Ordinate und Abzisse direkt das spezifische Gewicht erfährt. Journ. f. Gasbel. 1903, 451. — Lunge-Berl, Bd. 3, 310. — Muspratt, Erg.-Bd. I, 2, S. 771.

2) Journ. f. Gasbel. 1913, 841; 1915, 49.

durch Vorschalten von Trockenmitteln oder einer mit Wasser gefüllten Waschflasche bei Entnahme der Gasprobe.

Ein häufig in Anwendung befindlicher Apparat ist die Luxsche Gaswage, die das spezifische Gewicht des Gases direkt angibt. Der Apparat beruht auf dem einfachen Prinzip der Auswägung gleicher Raummengen Luft und Gas, deren Gewichtsunterschied als spezifisches Gewicht (Luft = 1) mittels einer Reiterteilung des Wagebalkens und des Ausschlags auf einer Skala der Wage angezeigt wird[1]).

Das spezifische Gewicht eines Gasgemenges kann man auch aus der Analyse berechnen, durch Multiplikation des prozentischen Gehalts der Einzelbestandteile mit ihren spezifischen Gewichten[2]):

$$(0{,}0696\ H + 0{,}9645\ CO + 0{,}5522\ CH_4 + 1{,}0\ C_nH_{2n} + 2{,}8\ C_nH_{2n-6} + 1{,}5191\ CO_2 + 1{,}1053\ O + 0{,}9673\ N)\ {}^1/_{100}.$$

Hierbei ist ein Mengenverhältnis von Acthylen und Benzol zu den Homologen wie 4 : 1 angenommen[3]).

4. Bestimmung einzelner Bestandteile des Roh- und Endgases.

Zur Kontrolle der Ausbeute an Nebenerzeugnissen wird man nicht, wie es mitunter geschieht, nur das Endgas auf einen Mindestgehalt an Teer, Ammoniak und Benzol prüfen, d. h. nur die Anlage zur Gewinnung der Nebenerzeugnisse überwachen, vielmehr wird man auch diese Bestimmungen im Rohgas vornehmen und auf diese Weise die Regelmäßigkeit der Ofenanlage kontrollieren. Denn es ist klar, daß selbst mit den besten Einrichtungen nur die Menge an Nebenerzeugnissen aus dem Gas gewonnen werden kann, die tatsächlich darin enthalten ist. Aber daß diese Menge von den mannigfachen, beabsichtigten oder unbeabsichtigten Einwirkungen des Ofengangs beeinflußt wird, ist eine bekannte und wiederholt erwähnte Tatsache.

a) Teer.

Das Vorhandensein von Teerdämpfen im Gas weist man nach, indem man vor den aus einer engen Hahnöffnung austretenden Gasstrom ein Blatt weißes Papier hält. Das vor dem Teerwäscher entnommene Gas färbt hierbei das Papier an der getroffenen Stelle sofort braun bis schwarz; hinter dem Wäscher entnommenes Gas färbt das Papier erst nach längerem Ausströmen.

Zur quantitativen Bestimmung des Teergehalts wird der Teer entweder auf nassem Wege ausgewaschen oder mechanisch durch ein trocknes Filtermaterial (Watte, Asbest) zurückgehalten. Die erstere, von Tieftrunk[4]) angegebene Methode bestimmt den Teer durch Waschung

1) Lunge-Berl, Bd. 3, S. 312.
2) Lunge-Berl, Bd. 3, S. 309.
3) Ueber ein Verfahren, an Hand dieser Formel und dem experimentell festgestellten Gewicht des Gases das spezifische Gewicht der gesamten „schweren Kohlenwasserstoffe" zu bestimmen, vgl. O. Pfeiffer in Lunge-Berl, Bd. 3, S. 309.
4) Winkler, Industriegase, Bd. 2, S. 51. — Lunge-Berl, Bd. 3, S. 307.

des Gases mit Alkohol und Wägen des von dem Alkohol durch Filtration und sorgfältige Trocknung befreiten Teers. Da eine derartige Bestimmung zu viel Zeit in Anspruch nimmt (bis 24 Stunden), spült man vielfach den Inhalt der Waschflasche in eine Schale und dampft den Alkohol ab. Man erhält so etwas niedrigere Resultate, kommt aber in der halben Zeit zum Ziele.

Zur schnellen Betriebskontrolle kommt die Methode nicht in Frage, insbesondere auch, weil sie nicht die gleichzeitige Bestimmung von Ammoniak erlaubt.

In der Praxis wird die Teerbestimmung zumeist mit dem Wattefilterrohr ausgeführt. Nach Clayton[1]) benutzt man ein 6 mm weites und auf 300 mm Länge mit entfetteter Watte gefülltes Glasrohr. Das Rohr wird nach einem Vorschlag von Pfeiffer[2]) zur Entnahme der Probe in das Betriebsrohr eingeschoben, in das man es durch einen $^3/_4$ zölligen Hahn, der mit einem durchbohrten Gummistopfen versehen ist, so weit einschiebt, daß das Wattefilter vollkommen im Gasstrom liegt. Das Filter bekommt auf diese Weise die Temperatur des Gases. Die Einlaßöffnung des Hahnes soll gegen den Gasstrom gerichtet sein und an die Stelle der mittleren Gasgeschwindigkeit, nämlich in $^1/_3$ Querschnittslänge von der Rohrwand, zu liegen kommen. Nachdem 500—1000 Liter Rohgas durch die Watte gestrichen sind, zieht man diese mittels CS_2 im Soxhletapparat aus, destilliert das Lösungsmittel ganz ab und trocknet das erkaltete Kölbchen durch einen hindurchgeblasenen Luftstrom. Man erhält auf diese Weise die Menge des kohlenstofffreien Teers.

Im Kokereibetrieb ist vielfach ein einfacheres Verfahren gebräuchlich: Man hält den Teer in einem mit Watte gefüllten gewogenen U-Rohr zurück und trocknet ihn im Rohr durch Ueberleiten eines warmen, trocknen Luftstroms bis zum konstanten Gewicht. Die Gewichtskonstanz ist jedoch nur sehr langsam zu erreichen, und die Resultate sind nicht ganz zuverlässig. Der hauptsächlichste Fehler wird dadurch verursacht, daß sich die zum Trocknen benutzte Luft mit den Teerbestandteilen sättigt, entsprechend ihrem Verdampfungsbestreben. Je nach Dauer der Trocknung wird daher der Verlust an Teerbestandteilen größer oder kleiner sein, und der Fehler fällt um so mehr ins Gewicht, wenn es sich um Bestimmung geringer Teermengen handelt.

W. Felds Methode zur Teerbestimmung[3]) vermeidet diesen Fehler. Von dem Gedanken ausgehend, daß ein mit Flüssigkeitsdämpfen gesättigtes Gas bei der Sättigungstemperatur weitere Dampfmengen der gleichen Flüssigkeiten nicht mehr aufnehmen kann, trocknet Feld den Teer nicht mit Luft, sondern mit Hilfe eines von Teer und Feuchtigkeit völlig befreiten Gasstroms.

Zu diesem Zweck wird das Gas, in welchem der Teer bestimmt werden soll, durch ein mit Watte gefülltes trocknes U-Rohr geführt. Das U-Rohr wird aber während des Durchleitens des Gases in einem Wasser-

1) Journ. f. Gasbel. 1907, 969. — Lunge-Berl, Bd. 3, S. 308.
2) Lunge-Berl, Bd. 3, S. 305.
3) Journ. f. Gasbel. 1911, 33.

bad auf derselben Temperatur gehalten wie das Gas, damit sich mit dem Teer möglichst wenig Wasser auf der Watte niederschlägt. Zum Trocknen des Teers im U-Rohr benutzt man darauf bei derselben oder bei etwas niedrigerer Temperatur das gleiche Gas, welches man jedoch zuvor mittels je eines besonderen, gleichfalls im Wasserbad stehenden, mit Watte und Chlorkalzium gefüllten U-Rohrs von Teernebeln und Wasserdämpfen völlig befreit hatte. Da dieses Gas mit den Dämpfen der Teerbestandteile gesättigt, aber wasserfrei ist, so kann es wohl Wasserdämpfe, aber keine Dämpfe der Teerbestandteile aufnehmen [1]).

Vergleichende Versuche von Feld ergaben:

Teer im Leuchtgas, Probe vor dem Pelouze entnommen:

1. Neue Methode, mit Gas getrocknet . . 1,98 g/cbm,
2. mit Luft getrocknet . . . . . 1,85 „
3. nach Tieftrunk, Alkohol verdampft . 1,129 „

Zwei Analysen mit der Feldschen Methode in einem Kokereibetrieb ergaben:

Gastemperatur	Teer im Gas je Kubikmeter vor dem Wäscher	hinter dem Wäscher
90° C	30,04 g	0,206 g
60° C	23,30 g	0,100 g

Die Methode von E. Jenker [2]) vermeidet von vornherein die Kondensation von Wasser im Wattefilter und ermöglicht so die gleichzeitige Bestimmung von Teer, Ammoniak und Benzol.

In der Abb. 14 ist die Anordnung der an sich einfachen Apparate klar ersichtlich. Das Wattefilter liegt in einem Oelbade, dessen Temperatur zur Vermeidung einer Teerverflüchtigung dadurch wesentlich geringer gehalten werden kann, daß ein trockner, in dem gleichen Oelbade erhitzter Luftstrom dem zur Untersuchung kommenden Rohgas beim Eintritt in das Filter beigemengt wird. Anstatt des Oelbades kann man auch einen mit Asbest bekleideten Blechkasten verwenden, der durch eine innen angebrachte Glühlampe oder noch zweckmäßiger durch einstellbare elektrische Widerstände die erforderliche Temperatur erhält.

In dem Heizkasten *a* befindet sich ein der Form des mit Watte gefüllten Glasrohrs angepaßtes Blechrohr, in welches das Wattefilter während des Versuchs eingeschoben wird; darunter liegt ein Rohr *b* zur Erwärmung der Luft. Bei *c* tritt das zu untersuchende Rohgas durch ein enges Glasröhrchen *d*, das in einem weiteren Rohr *e* steckt, in das Wattefilter, während die vorher in einer Gasuhr gemessene und mit Schwefelsäure getrocknete Luft das Rohr *b* durchstreicht, hier auf die erforderliche Temperatur gebracht wird und sodann das gasführende enge Röhrchen *d* umspült. Eine Kondensation von Wasserdampf aus dem Rohgas wird dadurch vor Eintritt in das warme Wattefilter vollkommen vermieden. Bei *f* vereinigt sich die warme trockne Luft mit dem ebenfalls warmen Rohgas und sättigt sich begierig mit dessen Feuchtigkeit. Gas und Luft gehen nun gemeinsam durch das auf etwa 65—70° C erwärmte Watte-

1) Weitere Einzelheiten enthält die Originalarbeit von Feld.
2) Stahl und Eisen 1912, 1129.

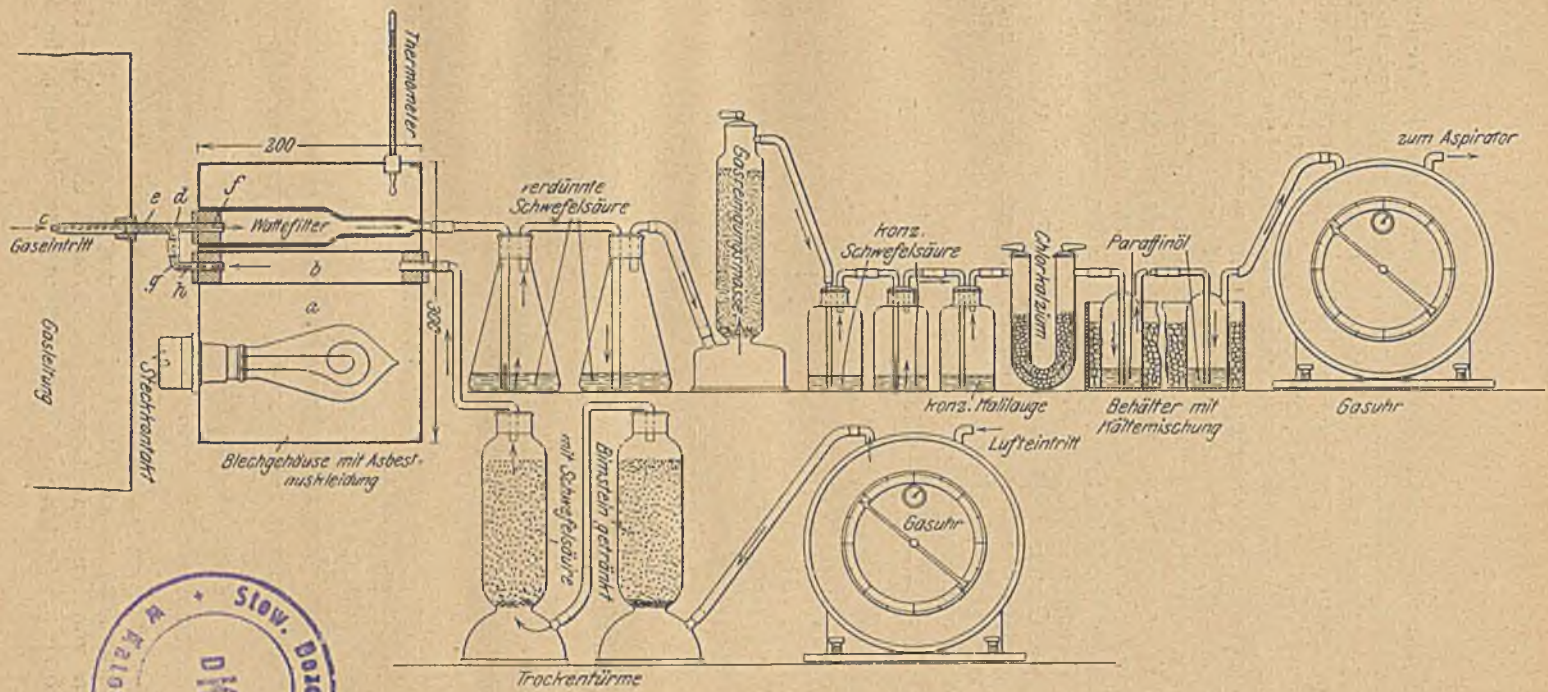

Abb. 24. Apparatur zur Bestimmung der Einzelbestandteile des Rohgases nach Jenker.

Slow. Doktor Kolow Malovlach DKK

filter, in dem der Teer vollständig zurückgehalten wird. Die Verflüchtigung von leichten Teerbestandteilen kann als äußerst gering unberücksichtigt bleiben; eine Ammoniakwasserabscheidung findet in dem Wattefilter nicht statt. Die Erwärmung von Gas und Luft auf die erwähnte Temperatur von 65—70° C hat sich als die zweckmäßigste erwiesen; darunter scheidet sich Wasser ab, und darüber verflüchtigen sich die leichten Teeröle.

Abb. 15 zeigt in größerem Maßstab den zwischen der Gasentnahmestelle und dem Wattefilter angeordneten, möglichst kurz gebauten Glaskörper *e* mit dem zum Ansaugen des Rohgases dienenden schwachen Röhrchen *d*, sowie das zur Verbindung mit dem Rohr *b* erforderliche gläserne Bogenstück *g*, in dem die warme Luft ein enges, durch den äußeren Mantel vor Abkühlung geschütztes Röhrchen *h* durchstreicht.

Das Verhältnis zwischen Rohgas und erwärmter Luft läßt sich mit Hilfe von zwei Gasuhren beliebig regeln; gegen Ende des Versuchs wird der Gaszutritt unterbrochen und der trockne, warme Luftstrom noch einige Minuten lang durch die Apparatur geleitet, so daß das Teerfilter ohne weiteres Nachtrocknen gewogen werden kann.

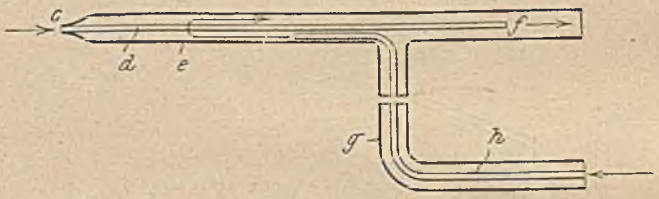

Abb. 15. Zubehör zur Apparatur Abb. 14.

Hat man das Rohgas von seinem Teergehalt befreit, so macht die Bestimmung von Ammoniak durch Absorption mit verdünnter Schwefelsäure und von Benzol durch Absorption keine Schwierigkeiten mehr. Zu bemerken ist nur noch, daß nach der Absorption des Ammoniaks die Schwefelsäure wegen der fixen Ammoniakverbindungen nicht ohne weiteres titriert werden kann, sondern nochmals destilliert werden muß.

b) Ammoniak.

Die Bestimmung des Ammoniaks im Rohgas und Endgas erfolgt allgemein durch Absorption und Messung mittels Säure von bekanntem Gehalt. Als Indikator verwendet man am besten Methylorange 1:1000. Je nachdem man im Rohgas oder Endgas den Ammoniakgehalt zu ermitteln hat, benutzt man als Absorptions- oder Titrierflüssigkeit $\frac{n}{1}$- oder $\frac{n}{10}$-Lösungen. Für 50 Liter Rohgas genügen in der Regel 25 ccm $\frac{n}{1}$-Säure; vom Endgas leitet man etwa das doppelte Volum durch 10 ccm $\frac{n}{10}$-Säure.

Die Ausführung der Bestimmung gestaltet sich einfach:

Rohgas, das mittels eines auf die Temperatur des Gases gehaltenen Wattefilters von Teer befreit wurde, wird durch die in einer Gaswaschflasche befindliche normale Säure geleitet und zur Schonung des am Ende

befindlichen Gasmessers noch von Schwefelwasserstoff durch Natronlauge oder Bleiazetatlösung befreit, die sich in einer zweiten Waschflasche befinden. Durch Zurücktitrieren mit $\frac{n}{1}$-Lauge findet man ohne weiteres die verbrauchte Menge Säure; ein Auskochen des Schwefelwasserstoffs und der Kohlensäure ist nicht erforderlich, da Methylorange gegen diese unempfindlich ist. Der Durchgang des Gases wird auf 30—40 Liter stündlich eingerichtet. 1 ccm $\frac{n}{1}$-Säure = 0,017 g NH_3.

Endgas wird mit 30—40 Liter stündlich ohne weiteres durch die mit $\frac{n}{10}$-Säure beschickte Waschflasche und den Gasmesser geleitet.

Bei Prüfung von 100 Liter Endgas geben die verbrauchten Kubikzentimenter $\frac{n}{10}$-Säure, mit 1,7 multipliziert, die Anzahl Gramm in 100 cbm Gas an. Diese dürfen höchstens noch 5—10 g Ammoniak enthalten, bzw. höchstens 3—6 ccm $\frac{n}{10}$-Säure verbrauchen.

c) Benzol.

Die Bestimmung des Benzolgehalts ist eine der schwierigsten Untersuchungen des Kokereibetriebs. Dies erhellt schon daraus, daß eine ganze Anzahl von Bestimmungsmethoden vorhanden und in Anwendung ist[1]). In eingehenden Abhandlungen haben Berthold[2]) und A. Thau[3]) die bestehenden Benzolbestimmungsverfahren einer kritischen Betrachtung unterzogen. Hier sollen nur einige gangbare Methoden näher behandelt werden, nämlich die Bestimmung:

1. durch Ausfrieren; 2. durch Absorption mittels Paraffinöls in besonderer Waschflasche und nachherige Wägung; 3. durch Auswaschen mit Waschöl und Ausdestillieren; 4. durch Absorption mit aktiver Kohle.

Im Prinzip wird man zu unterscheiden haben, ob man die Bestimmung ausführt zur Betriebskontrolle, d. h. zur Ueberwachung der Absorptionswirkung der Benzolwäscher oder für Neubauzwecke. Im ersteren Falle wird man sich mit der Ermittlung der gesamten Ausbeute an Benzolkohlenwasserstoffen nach der ersten, zweiten oder vierten Methode begnügen, im letzteren Falle hat man auch die qualitative Beschaffenheit des Rohleichtöls nach der dritten und allenfalls auch vierten Methode zu prüfen.

1. Bestimmung durch Ausfrieren[4]).

Das zuerst von St. Claire-Deville angegebene Verfahren, nach dem das Benzol durch Abkühlung des Gases beim Durchleiten durch eine

1) Vgl. die Diskussion anschließend an den Vortrag von E. Jenker: Ueber die Prüfung des Kokereirohgases auf seinen Gehalt an Nebenerzeugnissen. Stahl und Eisen 1912, 1129.

2) Berthold, Bestimmung der Benzolkohlenwasserstoffe im Steinkohlengas. Journ. f. Gasbel. 1916, 321.

3) A. Thau, Die Benzolbestimmung im Koksofengas. Glückauf 1921, 505, 529, 559.

4) Nach A. Thau, Glückauf 1921, 510.

Abb. 16. Apparat zur Bestimmung des Benzolgehalts in Gasen nach Neubeck.

auf —22° gekühlte Glasspirale ausgefroren wird, ist in seiner ursprünglichen Form mit allerlei Mängeln behaftet. Es ist aber von Neubeck[1]) weiter ausgearbeitet und praktisch anwendbar gemacht worden.

Er gab der Ausfrierröhre zunächst die aus Abb. 16 erkennbare Form. Der senkrechte Schenkel erhielt dabei die Form eines weiten Rohres von 22 cm Länge bei 2 cm lichter Weite, dessen Bodenstück etwa 6,5 cm hoch eine Ausbauchung auf 2,5 cm lichte Weite zeigt. Am oberen Rande des Bodenstücks ist die dreifach gewundene Spirale von 0,5 cm lichter Weite angeschmolzen, die zugleich als Gasaustrittsrohr dient. Das Gaseintrittsrohr wird mit Hilfe eines durchbohrten Stopfens in den senkrechten Schenkel eingesetzt. Eine dicke, zweiteilige Korkplatte hält die ganze Vorrichtung in einem Dewar-Gefäß, das ein aus Papiermasse gefertigter, dicker Zylinder umgibt.

Zum Gebrauch wird das Dewar-Gefäß mit Kohlensäureschnee unter Aetherzusatz gefüllt, wobei man den Schnee so um die Ausfrierröhre packt, daß diese ganz eingeschlossen ist. Man bedient sich dazu am besten einer leeren Thermometerhülle oder eines ähnlichen weichen Gegenstandes. Durch eine besondere Oeffnung in dem Korkdeckel des Gefäßes wird ein Alkoholthermometer eingeschoben, das bis zu halber Höhe in die Kältemischung hineinreicht.

Die Herstellung des Kohlensäureschnees erfolgt in der Weise, daß man ein Leinensäckchen mit dem oberen Rande um den Hals des Austrittsventils einer Kohlensäurebombe bindet und durch entsprechendes Oeffnen des Ventils die Kohlensäure austreten läßt, die als Schnee in dem Säckchen zurückgehalten wird. Zu beachten ist dabei, daß das Ventil der liegenden Bombe um ein geringes tiefer liegt als der Bombenboden, damit die flüssige Kohlensäure austritt, weil sonst, namentlich bei senkrecht stehender Bombe, keine Schneebildung eintritt. Eine Berührung der Kältemischung mit der Haut ist wegen der davon zu erwartenden Verbrennung zu vermeiden.

Die Gefrierröhre wird in eine Reihe zugehöriger Vorrichtungen eingebaut. Es empfiehlt sich jedoch bei der Anwendung dieses Verfahrens, die Gasuhr vor die übrigen Vorrichtungen zu schalten, um die zu waschende Gasmenge bei normaler Temperatur messen zu können, da bei Anschluß der Gasuhr hinter der Gefrierröhre eine Umrechnung erforderlich wird, die bei so großen, sich auf das Wasser der Gasuhr verhältnismäßig langsam übertragenden Temperaturunterschieden leicht zu einer Fehlerquelle werden kann.

Bei richtiger Füllung des Dewar-Gefäßes zeigt das in die Kältemischung tauchende Alkoholthermometer eine Temperatur von —78° an, so daß die Dampfspannung des Benzols bei Eintritt des Gases in die

1) Journ. f. Gasbel. 1915, 616.

Gefrierröhre vollständig aufgehoben wird. Neubeck empfiehlt, zur Bestimmung 400 Liter Gas durchzuleiten und in der Gasgeschwindigkeit 50 Liter in 1 Stunde nicht zu überschreiten.

An das Austrittsrohr der Gefrierspirale wird noch ein mit Paraffinöl beschickter Kaliapparat angeschlossen, damit nach Beendigung der Bestimmung etwaige Benzoldämpfe zurückgehalten werden, die durch die Ausdehnung bei der Erwärmung der Spirale entweichen könnten. Nachdem die zur Bestimmung erforderliche Gasmenge durch die Vorrichtung geleitet worden ist, baut man die Spirale mit dem Kaliapparat aus und bringt beide gesondert zur Wägung.

Die Vorrichtung von Neubeck wird vielfach in einem tragbaren, leicht handlichen Kasten geliefert, den man an Ort und Stelle anschließt. Dabei ist aber eine Eispackung der Chlorkalziumröhren nicht berücksichtigt und kaum durchzuführen. Da ferner auch kurz vorher sorgfältig geglühtes Chlorkalzium bei normaler Temperatur nicht genügt, um das Gas vollständig zu trocknen, so fallen die Ergebnisse fast immer zu hoch aus und beziehen sich zum Teil auf gefrorenes Wasser. Bei Bestimmungen, die mit der tragbaren Vorrichtung ausgeführt werden, muß deshalb das in der Rohrspirale ausgefrorene Benzol der Destillation unterworfen werden, damit man das Wasser bestimmen und es von dem Gesamtergebnis in Abzug bringen kann.

2. Durch Absorption mit Paraffinöl, nach Berthold.

Berthold[1]) hat die ursprünglich von Bauer angegebene Methode der Benzolbestimmung durch Absorption mit Paraffinöl, die mit allerlei mehr oder weniger guten Abänderungen noch sehr viel in Anwendung ist, durch erhebliche Vereinfachung für die Betriebspraxis einwandfrei brauchbar gemacht. Wesentlich ist, daß bei dieser Methode nur eine Benzolwaschflasche benötigt wird, die von Berthold nach folgenden Grundsätzen konstruiert wurde:

1. Je öfter das Gas durch Paraffinöl streicht, um so sicherer ist die Absorption, und um so größer darf die Gasgeschwindigkeit sein. Die Flasche muß möglichst eine vier- bis fünffache Waschung des Gases ermöglichen.

2. Jede einzelne Gasblase wird in den einzelnen Gaseinleitungsrohren in etwa zehn kleinere, einzelne Gasblasen zerlegt, wodurch ebenfalls die Gasgeschwindigkeit gesteigert werden kann.

3. Die Flasche besteht nur aus Glas ohne Gummistopfen und ohne Glasschliff; sie ist von außen sehr leicht zu reinigen.

4. Der Druckverlust durch die Absorptionsflasche muß auch bei vier- bis fünffacher Waschung sehr gering sein.

5. Das Mitreißen von Oel aus der Flasche muß durch eine Oelfangvorrichtung unmöglich gemacht werden.

Die Apparatur zur Benzolbestimmung im Gase nach Berthold ist folgende (siehe Abb. 17):

---

1) Journ. f. Gasbel. 1916, 324.

1. Waschflasche mit kalt gesättigter Pikrinsäure.

2. Drei U-Rohre mit granuliertem Chlorkalzium in einem isolierten Blechkasten, mit Eis gekühlt.

3. Eine Benzolwaschflasche mit vier- bis fünffacher Waschung, mit Paraffinöl gefüllt[1]), die in einem isolierten Blechkasten mit zerkleinertem Eis und Kochsalz auf etwa —10° C gekühlt wird.

4. Gasuhr oder noch besser eine Gasuhr mit Druckregler.

5. Bei zu schwachem Gasdruck eine Wasserstrahlpumpe oder besser ein Aspirator.

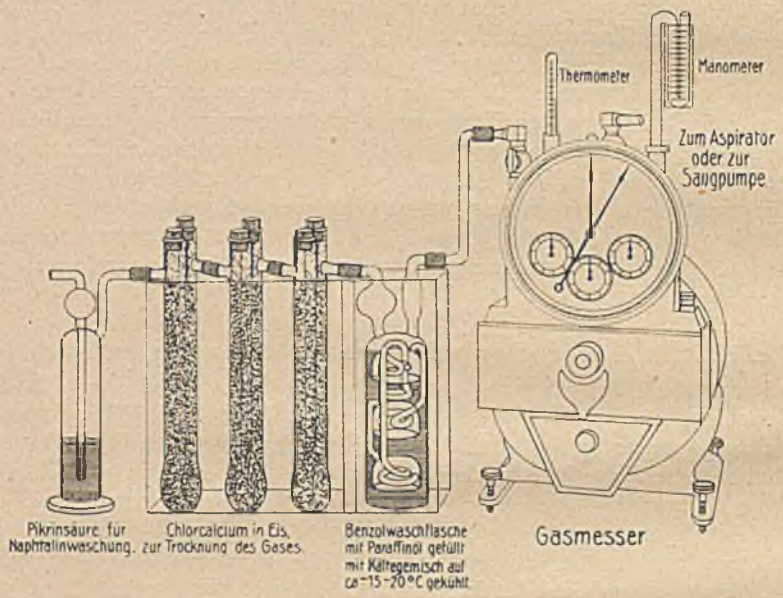

Abb. 17. Apparatur zur Bestimmung des Benzolgehalts im Gas nach Berthold.

Die Geschwindigkeit darf in der Stunde 40—50 Liter betragen. Die Naphthalinwaschung ist nach den Benzolwäschern nicht unbedingt nötig, da die Bestimmung dadurch nur sehr wenig erhöht wird, zumal das Naphthalin vom gekühlten Chlorkalzium zurückgehalten wird. Bei einer Bestimmung vor den Benzolwäschern genügen 50 Liter Gas bei einem Gehalt von 20 g im Kubikmeter; nach dem Waschen empfiehlt es sich, nicht unter 100 Liter Gas zu verwenden. Die Benzolwaschflasche braucht nicht entleert und mit frischem Paraffinöl gefüllt zu werden; sie kann durch Erhitzen auf 120° und Durchleiten von trockner Luft in kurzer Zeit regeneriert werden. Die Regeneration wird durch Wägen der Waschflasche kontrolliert.

---

1) Lieferant der Waschflasche und der ganzen Apparatur: Rob. Müller, Essen-Ruhr.

3. Durch Auswaschen mit Waschöl und Ausdestillieren des absorbierten Benzols.

Man arbeitet genau wie im Großbetrieb, mit dem Unterschied, daß man ein möglichst gut (mit Eiswasser) gekühltes[1]), frisch destilliertes Waschöl benutzt. Ein selbst bereitetes Waschöl oder Teeröl ist, wie auch Krieger[2]) nachgewiesen hat, dem Paraffinöl in bezug auf Absorptionsfähigkeit völlig gleichwertig.

Als Wäscher verwendet man einen aus Zinkblech oder Weißblech gefertigten Zylinder von etwa 1 m Höhe und 50 mm Durchmesser, der mit Glasperlen oder besser mit Raschig-Ringen von etwa 10 mm Länge beschickt ist. Bei einem stündlichen Durchgang von etwa 150 Liter Gas werden mindestens 150 ccm Waschöl gleichzeitig zulaufen gelassen. Die Anreicherung des Waschöls wird durch Wägung ermittelt und durch Erhitzen des Waschöls auf 120° C das Rohbenzol abdestilliert.

4. Mit aktiver Kohle.

Die sogenannten aktiven Kohlen[3]) besitzen in ganz hervorragendem Maße die bereits technisch ausgenutzte Eigenschaft, Kohlenwasserstoff- und andere Dämpfe (Alkohol, Aether, Azeton) zu adsorbieren[4]). Berl, Andress und Müller[5]) haben auf Grund dieser Fähigkeit der aktiven Kohle eine Methode geschaffen, die es ermöglicht, den Gehalt an Benzolkohlenwasserstoffen im rohen und auch in dem mit Waschöl bereits gewaschenen Gase in bequemer[6]) und genauer[7]) Weise zu bestimmen. Das von den Genannten angewandte Verfahren wird, wie folgt, ausgeführt:

Ein mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenes U-Rohr, dessen Schenkel von etwa 10 mm Durchmesser auf der unteren, etwa 150 mm betragenden Hälfte auf 30 mm erweitert sind, wird mit 30—40 g trockner, aktiver Kohle gefüllt. Durch das U-Rohr wird der Gasstrom mit einer Geschwindigkeit von etwa 250 Liter je Stunde durchgeleitet. Bei einem Gehalt von rund 20—25 ccm Benzolkohlenwasserstoffen je Kubikmeter leitet man mit nachgeschalteter Gasuhr etwa 200—300 Liter durch, so daß das Durchleiten ungefähr 1 Stunde in Anspruch nimmt. Man kann

1) Vgl. hierzu die Untersuchung über die Benzoldampfspannungen von Benzol in Paraffinöl nach Berl und Andress „Zur Bestimmung des Benzolkohlenwasserstoffgehalts im Leucht- und Kokereigas", Zeitschr. f. angew. Chemie **1921**, 278. (Siehe 4 im Nachtrag.)

2) Journ. f. Gasbel. **1915**, 62. Es genügt ein Waschöl, das den üblichen Anforderungen entspricht: höchstens 10 % bis 200° C und mindestens 90 % bis 300° C siedende Bestandteile. Am besten wäre ein zwischen 240° und 260° C siedendes Waschöl.

3) Nach dem D. R. P. 290695, Oesterr. Verein f. chem. u. metallurg. Produktion, Aussig. — D. R. P. 310092, Farbenfabr. vorm. Fr. Bayer & Co., Leverkusen. — Blutkohle von Merck.

4) H. Karstens, Die Wiedergewinnung flüchtiger Lösungsmittel nach dem „Bayer-Verfahren", Zeitschr. f. angew. Chemie **1921**, 389.

5) Bestimmung des Benzolkohlenwasserstoffgehalts im Leuchtgas, Zeitschr. f. angew. Chemie **1921**, 125, 278; **1922**, 189, 332.

6) Ueber die Vorteile der Methode mit a-Kohle gegenüber der Methode mit gekühltem Paraffinöl vgl. A. Krieger, Chem.-Ztg. **1922**, 468. — Zeitschr. f. angew. Chemie **1921**, 192.

7) Ueber die vergleichende Aufnahmefähigkeit von aktiver Kohle u. Paraffinöl siehe die Arbeit von Berl und Andress, Zeitschr. f. angew. Chemie **1921**, 278.

aber auch mit noch größerer Geschwindigkeit arbeiten, wenn man Vorsorge trägt, die aktive Kohle in längerer Schicht zur Anwendung zu bringen. Bei an Benzolkohlenwasserstoffen armen Gasen wird entsprechend mehr Gas durchgesetzt. Nach beendeter Absorption wird das U-Rohr mit der aktiven Kohle auf der Gasaustrittsseite mit einem Dampftopf, auf der Gaseintrittsseite mit einem Kühler verbunden. Das Kondensat fließt in eine Bürette mit Abflußhahn. Das U-Rohr wird durch ein Salzbad auf ungefähr 110—120° erhitzt und gleichzeitig Wasserdampf durchgeblasen. Man setzt das Durchblasen des Wasserdampfes so lange fort (etwa 30 Minuten), bis in der Bürette das Volumen der Benzolkohlenwasserstoffe sich nicht mehr vermehrt. Von Zeit zu Zeit läßt man einen Teil des kondensierten Wassers ab, um die Benzolkohlenwasserstoffschicht in dem eingeteilten Meßbereich der Bürette zu erhalten. Da an der Apparatur immer etwas Benzolkohlenwasserstoffe anhaften, empfiehlt es sich, in einem Leerversuch die aktive Kohle mit einer gemessenen Menge von Benzol zu versetzen, das Benzol durch Wasserdampf auf die beschriebene Weise überzudestillieren und als konstante, der jeweiligen Ablesung zuzufügende Menge diejenige festzustellen, welche sich aus der Differenz des angewendeten und des wiedergefundenen Benzolvolumens ergibt. Die Differenz wird 0,2 ccm nicht wesentlich überschreiten. Nach beendeter Wasserdampfdestillation wird das U-Rohr mit der Wasserstrahlpumpe verbunden und unter Aufrechterhaltung der äußeren Heizung nach Abschaltung vom Dampftopf und Schließen des der Pumpe entfernter stehenden Hahnes das Wasser durch Evakuieren und Erhitzen entfernt[1]).

Zweckmäßigerweise senkt man an Stelle des der Wasserstrahlpumpe benachbarten Glashahnes ein durch einen Gummistopfen gestecktes Thermometer in die aktive Kohle und setzt den Trocknungsprozeß so lange fort, bis das Thermometer fast die gleiche Temperatur wie das Heizbad aufweist. Die Dauer des Trocknens beträgt ungefähr 30 Minuten. Nach erfolgter Abkühlung ist das Absorptionsrohr nach Einsetzen des Glashahnes für eine nächste Bestimmung bereit.

Die Methode gibt recht gute Resultate und läßt sich in kurzer Zeit ausführen. Die durch Wasserdampf abgetriebenen und nachträglich wieder verdichteten Kohlenwasserstoffe können einer Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure und mit Lauge, sowie einer Siedeanalyse unterzogen werden, und es kann aus den erhaltenen Resultaten auf die Qualität und das Ausbringen der einzelnen Fraktionen ein unmittelbarer Rückschluß gezogen werden. So erhielten die Bearbeiter aus Leuchtgas ein Rohleichtöl vom spezifischen Gewicht 0,866—0,872. Dieses ergab beim Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure eine Kontraktion von 11,3—11,9 % und beim Behandeln mit Aetznatron eine neuerliche Kontraktion von rund 4,3 %. Eine Destillation einer Probe des erhaltenen, nicht mit Schwefelsäure und Aetznatron gewaschenen Leichtöls ergab folgendes Bild:

von	40—80 °/₀,	15,5 %	des Gesamtdestillats,	spezifisches	Gewicht	0,847,
„	80—90 „	64,5 „	„	„	„	0,884,
„	90—115 °/₀,	20,0 „	„	„	„	0,883.

1) Siehe 5 im Nachtrag.

d) Schwefel.

Weitaus die größte Menge des im Gase enthaltenen Schwefels tritt als Schwefelwasserstoff auf, ein erheblich kleinerer Teil stammt aus organischen Schwefelverbindungen. Von diesen bildet der Schwefelkohlenstoff den Hauptbestandteil, und nur in fast verschwindend kleiner Menge sind Thiophen, Merkaptan und Kohlenoxysulfid vorhanden. Alle gasförmigen Schwefelverbindungen sind auf jeden Fall als unerwünschte und schädliche Bestandteile des Gases zu betrachten. Abgesehen davon, daß der Schwefelwasserstoff im Rohgas, insbesondere bei gleichzeitiger Gegenwart von Blausäure, Rohrleitungen und Behälter angreift, ist es auch das Verbrennungsprodukt sämtlicher Schwefelverbindungen, die schweflige Säure, welche eine Verwendung des Gases bei übermäßigem Schwefelgehalt, selbst nach erfolgter Reinigung, erschweren kann.

1. Schwefelwasserstoff.

Im gereinigten Gas (Leuchtgas) soll Schwefelwasserstoff überhaupt nicht mehr vorkommen. Zum Nachweis von Spuren, in denen er mitunter doch noch auftreten kann, begnügt man sich gewöhnlich mit der empfindlichen Bleipapierprobe: Etwa 1000 Liter Gas werden durch eine Waschflasche geleitet, in der sich angefeuchtetes Bleipapier befindet. Dieses darf sich nur spurenhaft bräunen.

Zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs im Rohgas bedient man sich oft mit Vorteil der titrimetrischen Methode nach Bunte-Czakó[1]).

Erforderliche Maßflüssigkeiten:

$\frac{n}{10}$-gasnormale Jodlösung: 1,056 g Jod im Liter, 1 ccm der Lösung = 0,1 ccm H_2S bei 15° C, 760 mm Druck, feucht. Bei einem H_2S-Gehalt von etwa 0,1—3,0 Volumprozent wird $\frac{n}{10}$-gasnormale, bei höheren oder niedrigeren H_2S-Mengen $\frac{n}{1}$- oder $\frac{n}{2}$- oder $\frac{n}{100}$-gasnormale Lösung verwendet. Mit Rücksicht auf den größeren Verbrauch bei stets wiederkehrenden Untersuchungen werden konzentriertere Vorratslösungen bereitet und daraus die $\frac{n}{10}$-gasnormale Gebrauchslösung durch Verdünnung hergestellt. 10,561 g reinstes Jod werden in einer Auflösung von 15 g Jodkalium in 25 ccm destilliertem Wasser gelöst und im Maßkolben auf 2 Liter aufgefüllt. Jeweils 400 ccm dieser $\frac{n}{2}$-gasnormalen Flüssigkeit werden im Maßkolben mit destilliertem Wasser auf 2 Liter verdünnt und so die $\frac{n}{10}$-gasnormale Gebrauchslösung erhalten. Aufbewahrung der Jodlösung in braunen Glasflaschen.

1) Journ. f. Gasbel. 1919, 483. — Bunte, Zum Gaskursus 1921, S. 116, dem diese Vorschrift entnommen ist.

$\frac{n}{10}$-gasnormale Natriumthiosulfatlösung: 2,068 g $Na_2S_2O_3$ im Liter. 1 ccm der Lösung = 1 ccm $\frac{n}{10}$-gasnormale Jodlösung = $\frac{n}{10}$-H_2S, 15° C, 760 mm, feucht.

Bei der Veränderlichkeit des Titers der Jodlösung ist dieser öfters, jedenfalls vor jeder größeren Untersuchungsreihe, nachzuprüfen. Wurden für je 25 ccm einer Jodlösung, z. B. 23,95 und 23,85, im Mittel 23,9 ccm, $\frac{n}{10}$-gasnormale Thiosulfatlösung verbraucht, so entspricht 1 ccm der Jodlösung $\frac{23,9}{25,0}$ = 0,956 ccm $\frac{n}{10}$-gasnormaler Thiosulfatlösung. Die bei der H_2S-Bestimmung angewendete Menge Jodlösung ist daher mit ihrem jeweiligen Faktor zu multiplizieren, um sie als $\frac{n}{10}$-gasnormale Lösung zur Berechnung des H_2S-Gehaltes verwenden zu können.

Die Bürette wird bis zum oberen Hahnkörper mit der Jodlösung gefüllt und mit der Gasentnahmestelle verbunden[1]). Nach Ausspülung der Verbindungsleitung werden durch Oeffnen des unteren und entsprechende Stellung des oberen Hahnes gegen 100 ccm der Gasprobe in die Bürette übergeführt. Nach erfolgter Probenahme werden die Hähne in umgekehrter Reihenfolge geschlossen (erst der obere, dann der untere Hahn), damit in der Bürette Unterdruck herrscht. Die bei der Probenahme am unteren Hahn ausfließende Jodlösung wird in einem Glaskolben aufgefangen. Da sie sonst ungebraucht ist, kann die so aufgesammelte Jodlösung gelegentlich wieder verwendet werden, wobei natürlich die Neubestimmung ihres Titers unerläßlich ist.

Kurzes, kräftiges Schütteln genügt, um die Reaktion zwischen H_2S und Jodlösung vor sich gehen zu lassen. Die Anzahl Kubikzentimeter der angewandten Jodlösung wird nach einiger Zeit an der Teilung abgelesen, wobei darauf zu achten ist, daß in der oberen Bürettenkapillare und an den Wandungen von der Jodlösung nichts haften bleibt. Nun wird der Trichteraufsatz mit destilliertem Wasser gefüllt, durch kurze Verbindung zwischen Trichteraufsatz und Auslaufkapillare die in der Bohrung des Hahnes befindliche, noch von der Probeentnahme herrührende Gasmenge durch destilliertes Wasser verdrängt, darauf die Verbindung zwischen Trichteraufsatz und Bürette hergestellt.

Nach in üblicher Weise erfolgter Druckeinstellung und Zusammenfließen der Sperrflüssigkeit wird das Volumen des nunmehr H_2S-freien Gasrestes an der Teilung abgelesen. Der Inhalt der Bürette wird nun in einen Kolben gespült, durch den Trichteraufsatz mit destilliertem Wasser nachgewaschen und der Jodüberschuß mit Thiosulfatlösung zurücktitriert. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{n}{10}$-gasnormaler Jodlösung zeigt das vorhanden gewesene H_2S-Volumen an. Letzteres

1) Bei der Entnahme von Rohgasproben, z. B. am Steigrohr, ist in die Verbindungsleitung eine mit Glaswolle gefüllte Glasröhre einzuschalten, um Teerdämpfe zurückzuhalten und die Beschmutzung der Bürettenwandungen zu vermeiden.

zu dem Volumen des Gasrestes addiert ergibt das Gesamtvolumen des ursprünglich eingemessenen Gasgemisches, woraus der H_2S-Gehalt in Volumprozent berechnet wird.

Im Kokereibetrieb bedient man sich zur Bestimmung des H_2S mit Vorliebe der sogenannten Fällungsmethode, die es gestattet, den H_2S-Gehalt aus einem größeren Gasvolumen zu ermitteln. Man vermeidet dadurch die Unsicherheit, die bei der Entnahme kleiner Gasproben mit der Bürette entstehen könnte.

Zu diesem Zwecke leitet man mindestens 10 Liter Rohgas im Verlauf von etwa 1 Stunde durch zwei hintereinandergeschaltete Waschflaschen, die mit je 50 ccm einer ammoniakalischen Zinksalzlösung[1]) beschickt sind. In der Regel wird aller H_2S in der ersten Waschflasche festgehalten, und die zweite Flasche trübt sich nur spurenhaft. Der Inhalt beider Flaschen wird zusammen durch ein Filter filtriert, das Zinksulfid auf dem Filter mit ammonazetat- oder ammonchloridhaltigem Wasser einige Male nachgewaschen und sodann mitsamt dem Filter in einen 1 Liter-Meßkolben gegeben. Der Kolben wird etwa zur Hälfte mit ausgekochtem (luftfreiem) Wasser gefüllt und das Filter mit Niederschlag durch kräftiges Schütteln fein verteilt. Nachdem man den Inhalt noch weiter mit Wasser verdünnt hat, bringt man das Zinksulfid durch mäßig verdünnte Salzsäure in Lösung und füllt zur Marke auf.

Von dem H_2S-Wasser werden 100 ccm mit der Pipette direkt aus dem Meßkolben entnommen und je nach dem H_2S-Gehalt in etwa 20 bis 30 ccm $\frac{n}{2}$-gasnormaler oder $\frac{n}{10}$-Jodlösung einfließen gelassen. Der Ueberschuß an Jodlösung wird, wie bei der vorstehenden Methode angegeben, mit Natriumthiosulfat zurücktitriert.

2. Organische Schwefelverbindungen.

Die Bestimmung erfolgt in dem durch Waschen mit alkalischer Blei- oder Zinksalzlösung von H_2S befreiten Gase mittels des von Drehschmidt[2]) angegebenen Apparates. Das gereinigte und nun mit dem Messer kontrollierte Gas wird aus einem Bunsenbrenner, der von der Außenluft abgeschlossen ist, unter Zuführung von gewaschener Verbrennungsluft verbrannt. Die mit einer Wasserstrahlpumpe abgesaugten Verbrennungsgase werden durch Waschflaschen mit Bromlauge geleitet, in welchen aller Schwefel als H_2SO_4 gebunden und in bekannter Weise als $BaSO_4$ gefällt wird.

Nach Pfeiffer[3]) kann man die Waschflaschen auch mit 25 ccm $\frac{n}{10}$-Lauge, etwas Wasser und 1 ccm Perhydrol beschicken und alsdann die gebildete H_2SO_4 durch Rücktitration des Laugenüberschusses bestimmen. 1 ccm Laugenverbrauch, bezogen auf 100 cbm Gas, bedeutet dann rund 160 g S.

---

1) Vorratslösung: 30 g Zinkazetat in überschüssigem Ammoniak mit Wasser auf 1 Liter verdünnt.

2) Muspratt, 3, S. 1157. — Lunge-Berl, Bd. 3, S. 294.

3) Lunge-Berl, Bd. 3, S. 296.

3. Gesamtschwefel.

Die Ermittlung des Gesamtschwefels geschieht in der Regel nach der für die Bestimmung der organischen Schwefelverbindungen üblichen Methode durch Verbrennung des gemessenen Gases, Absorption der Verbrennungsprodukte und Fällung der gebildeten H_2SO_4.

Wesentlich einfacher und in gewissem Sinne auch genauer ist die von A. Klemmer[1]) angegebene Methode, die gesamten Schwefelverbindungen durch einfaches Waschen des Gases mit hochprozentigem Wasserstoffsuperoxyd (Perhydrol) in stark alkalischer Lösung zu oxydieren:

Wenn man hochprozentiges Wasserstoffsuperoxyd mit ziemlich konzentrierter Natronlauge mischt, so entsteht ein dicker, kristallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung $Na_2O_2 + 8H_2O$. Dieser Körper wirkt stark oxydierend. Schwefelwasserstoff, ebenso Kohlenstoffoxysulfid ($COS + 2NaOH = Na_2CO_3 + H_2S$), werden zu H_2SO_4 oxydiert, Schwefelkohlenstoff sowie Merkaptan geben ebenfalls quantitativ Schwefelsäure. Thiophen dagegen entzieht sich der Oxydation, doch ist seine Menge im Gas so gering, daß diese nichts ausmacht. Nimmt man 10 ccm Perhydrol und 80 ccm NaOH, so entsteht ein dicker Brei. Durch diesen Brei wird in der Drehschmidtschen Waschflasche das zu untersuchende Gas geleitet. Bei Anwendung nur einer Waschflasche kann man 100 Liter Gas in der Stunde ohne Gefahr durchleiten. Nach beendetem Durchleiten spült man den Inhalt in ein 500 ccm-Becherglas, säuert mit Salzsäure zur Zerstörung des Natriumsuperoxyds an, kocht zwecks Vertreibung des entstandenen Wasserstoffsuperoxyds und fällt die Schwefelsäure mit heißer Chlorbariumlösung als $BaSO_4$.

e) Zyanwasserstoff.

Nur ein sehr kleiner Teil des Stickstoffgehaltes der Kohle kommt in Form von freiem Zyan, als Zyanwasserstoff und als Verbindungen desselben im Gas vor. Obwohl die Zyanverbindungen alle leicht in Wasser löslich sind, wird nur wenig Zyan, das denselben entstammt, im Teerwasser und in den Wäschern zurückgehalten, denn die Kohlensäure des Gases treibt stets wieder die flüchtige Blausäure aus diesen Verbindungen aus, soweit sie nicht schon in Rhodanwasserstoff- und Ferrozyanwasserstoffverbindungen übergeführt sind. Letzterer Vorgang kann allerdings bei geringer Gasgeschwindigkeit und unter dem Einfluß größerer Eisen-, insbesondere Oxydoberflächen, dem Gas erhebliche Mengen Zyanverbindungen entziehen.

Im Kokereibetrieb ist die Kenntnis des Zyangehalts im Gas im allgemeinen nur dann von Bedeutung, wenn eine Reinigeranlage zur Abgabe von Leuchtgas betrieben wird. Aus dem Leuchtgas muß der Zyanwasserstoff wegen seiner großen Giftigkeit und der schädlichen Einwirkung auf alle Metallteile (Gasmesser) entfernt werden.

Die Bestimmung des gesamten Zyans erfolgt im Rohgas und im gereinigten Gas auf dieselbe Weise, indem man das Zyan oder die Blausäure durch Waschen mit alkalischer Eisenoxydul-Aufschlämmung in Ferro-

1) Chem.-Ztg. 1922, 79.

zyanwasserstoffverbindungen überführt und ihren Gehalt in der Waschflüssigkeit ermittelt. Zweckmäßig benutzt man hierfür die Kombination der Methoden nach Drehschmidt und Feld.

1. Absorption der Zyanverbindungen nach Drehschmidt[1]).

Die Versuchsanordnung zur Absorption des Zyans besteht aus zwei hintereinander geschalteten Absorptionszylindern von besonderer Gestalt (sogenannte Drehschmidtsche Waschflaschen) mit dahinter angeschlossener Gasuhr. Wenn der Gasdruck allein zur Ueberwindung der Widerstände nicht genügt, so wird das Gas mittels Wasserstrahlpumpe durchgesaugt. In den ersten Zylinder bringt man 15 ccm Ferrosulfatlösung (1 : 10) und 15 ccm Kalilauge (1 : 3), in den zweiten 5 ccm Ferrosulfat, 5 ccm Kalilauge und 20 ccm Wasser. Das zu untersuchende Gas wird mit einer Geschwindigkeit von etwa 70 Liter in der Stunde durchgeleitet; im ganzen verwendet man 100 Liter zur Absorption.

2. Zyanbestimmung in der Absorptionsflüssigkeit nach Feld[2]).

Diese gründet sich auf der Zersetzung der Eisenzyanverbindungen durch lösliche Quecksilbersalze und folgende Destillation des Quecksilberzyanids durch Säure. Die übergehende Blausäure wird in Kalilauge aufgefangen und mit Silbernitratlösung titriert.

Erforderliche Reagentien: 8 n-Natronlauge = 320 g $NaOH$ im Liter. — 8 n-Schwefelsäure = 392 g H_2SO_4 im Liter. — 8 n-Chlormagnesiumlösung = 815 g $MgCl_2$ im Liter. — 2 n-Sublimatlösung = 271 g $HgCl_2$ (+ 815 g $MgCl_2$) im Liter. — $\frac{n}{10}$-Silbernitratlösung = 17 g $AgNO_3$ im Liter. — $\frac{n}{4}$-Jodkaliumlösung = rund 40 g KJ im Liter.

Die Absorptionsflüssigkeit wird mit wenig Wasser in den zur Destillation bestimmten, etwa $1^1/_2$ Liter fassenden Rundkolben gespült und mit Salzsäure oder Schwefelsäure verläßlich neutralisiert. Hierauf setzt man 5 ccm 8 n-$NaOH$ und 75 ccm 8 n-$MgCl_2$ langsam zu und hält etwa $^1/_4$ Stunde im Kochen. Zur kochenden Flüssigkeit gibt man nun 35 ccm der kochenden 5 n-Sublimatlösung und läßt noch 10—25 Minuten kochen. Der Kolben wird hierauf, mit Tropfenfänger und Tropftrichter versehen, an den Destillationsapparat angeschlossen. Durch den Trichter werden 30—35 ccm 8 n-H_2SO_4 zugesetzt und $^1/_2$ Stunde in eine Vorlage destilliert, welche 5 ccm 8 n-$NaOH$ und 20 ccm Wasser enthält. Das Destillat wird mit $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$ titriert unter Zusatz von 5 ccm der $\frac{n}{4}$-Jodkaliumlösung als Indikator. 1 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$-Lösung entspricht = 0,0052 g CN.

1) Bunte, Zum Gaskursus, 1921, S. 120. — Lunge-Berl, Bd. 3, S. 303.
2) Bunte, ebenda. — Journ. f. Gasbel. 1903, 561 ff.

V. Ammoniakwasser und Ammonsulfat.

A) Ammoniakwasser.

Das Ammoniakwasser, oder kurzweg „Gaswasser" genannt, bildet die Gesamtheit der Wässer, die durch Kondensation bei der Kühlung und gegebenenfalls bei der direkten Waschung mit Wasser anfallen. Das Gaswasser enthält im letzteren Falle so gut wie alles Ammoniak des Rohgases. Der größte Teil des Ammoniaks ist im Gaswasser an die im Gas vorkommenden Säuren CO_2, H_2S und HCl gebunden. Außer in Verbindung mit diesen Säuren kommen noch in geringen Mengen vor die Ammoniaksalze der Schwefelsäure, Thioschwefelsäure, Zyan-, Rhodan- und Ferrozyanwasserstoffsäure.

Auf Grund des verschiedenen Verhaltens der Ammoniaksalze beim Erhitzen des Gaswassers macht man bezüglich des gesamten Ammoniakgehalts des Gaswassers einen Unterschied zwischen schwach gebundenem oder flüchtigem Ammoniak und fixem Ammoniak. Die flüchtigen Ammoniakverbindungen kohlensaures Ammoniak $[(NH_4)_2CO_3]$, saures kohlensaures Ammoniak $[NH_4 \cdot HCO_3]$, Schwefelammonium $[(NH_4)_2S]$, Ammoniumsulfhydrat $[NH_4 \cdot HS]$, Ammoniumzyanid $[NH_4 \cdot CN]$ können durch bloße Destillation des Wassers völlig abgetrieben werden und ihr Anteil an Ammoniak in der Vorlage an Mineralsäure gebunden werden. Aus den fixen Ammoniakverbindungen Ammoniumchlorid $[NH_4 \cdot Cl]$, Ammoniumsulfat $[(NH_4)_2 \cdot SO_4]$, Ammoniumsulfit $[(NH_4)_2SO_3]$, Ammoniumthiosulfat $[(NH_4)_2S_2O_3]$, Ammoniumrhodanid $[NH_4 \cdot CNS]$, Ammoniumferrozyanid $[(NH_4)_4Fe(CN)_6]$ kann das Ammoniak nur durch Einwirkung von Alkalien (Kali, Natron, Kalk) abgetrieben werden.

Es erscheint überflüssig, hier zahlenmäßige Angaben zu machen über den Gehalt des Ammoniakwassers an den einzelnen, darin enthaltenen Verbindungen; denn es ist bekannt, daß fast auf jeder Anlage je nach der Beschaffenheit der Kohle, der Temperatur der Oefen und sonstigen Einflüssen andere Bedingungen herrschen, welche natürlich die Zusammensetzung des Gaswassers beeinflussen[1]).

1. Gesamtammoniak.

Die Bestimmung des Gesamtammoniaks bietet das Hauptinteresse. Diese Bestimmung wird ausgeführt im Rohwasser, wie es zur Destillation gelangt, im Abwasser des Abtreibeapparates, im angereicherten Wasser des vom ersten Wäscher ablaufenden Wassers und im konzentrierten oder verdichteten Ammoniakwasser.

Sie erfolgt allgemein durch Auskochen der mit Wasser verdünnten und mit Natronlauge versetzten Probe, Auffangen der Ammoniakdämpfe in titrierter Säure und Zurückmessen des Ueberschusses der letzteren. Je nach dem Gehalt des zu untersuchenden Wassers mißt man 10 bis 25 ccm desselben mit der Pipette zu 200—300 ccm Wasser in einen $^1/_2$ Liter-Rundkolben, gibt vorsichtig 2—3 ccm konzentrierte Natronlauge

1) Lunge-Köhler, Steinkohlenteer und Ammoniak, Bd. 2, 5. Aufl., 1912, S. 177 ff., gibt eine umfangreiche Zusammenstellung eingehender Untersuchungen über die Zusammensetzung von Gaswasser verschiedener Herkunft.

hinzu und verbindet den Kolben sofort mittels eines Tropfenfängers mit einem Kühler, dessen Rohr bereits in einen mit 50 ccm normaler Schwefelsäure gefüllten Erlenmeyerkolben taucht. Der Kolbeninhalt mit Lauge wird nunmehr durch Schütteln gemischt, langsam angeheizt und schließlich bis auf etwa 100 ccm abdestilliert.

Der kalte Inhalt der Vorlage wird unter Verwendung von Methylorange als Indikator (wässerige Lösung 1 : 1000) mit $\frac{n}{1}$-NaOH zurücktitriert. 1 ccm $\frac{n}{1}$-H_2SO_4 = 0,017 g NH_3.

Vom abgetriebenen Wasser der Abtreibeapparate werden 100 ccm, wie vorher angegeben, in eine mit 20 ccm $\frac{n}{10}$-H_2SO_4 beschickte Vorlage destilliert und die Säure mit $\frac{n}{10}$-Lauge zurücktitriert. Ein einwandfreies Abwasser soll nicht mehr als 50 g NH_3 in 1 cbm enthalten, d. h. nicht mehr als 3 ccm $\frac{n}{10}$-H_2SO_4 verbrauchen.

Die Untersuchung des konzentrierten oder verdichteten Wassers erfordert besondere Vorsicht wegen des bei der hohen Konzentration besonders flüchtigen Ammoniaks. Die hierfür bei der Deutschen Ammoniak-Verkaufsvereinigung maßgebende Bestimmung lautet:

Ein Meßkölbchen von 100 ccm Inhalt mit Glasstöpsel wird zu etwa zwei Drittel mit destilliertem Wasser gefüllt und genau gewogen. Darauf wird es mit dem zu untersuchenden verdichteten Ammoniakwasser, welches vorher gut durchgeschüttelt ist, aufgefüllt, mit dem Glasstopfen verschlossen und wieder gewogen. Sein Inhalt wird sodann in einen Litermeßkolben gespült, der ungefähr zur Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllt ist, das Kölbchen sorgfältig ausgespült und der Literkolben bis zur Marke mit destilliertem Wasser gefüllt. 50 ccm der durch Schütteln gut gemischten Flüssigkeit werden in einen Destillierkolben pipettiert, mit etwa 100 ccm destilliertem Wasser verdünnt und mit etwa 50 ccm Kalilauge (1 : 3) versetzt. Der Kolben wird, ohne den Inhalt zu schütteln, möglichst schnell mit einem Tropfenfänger und Kühlrohr verbunden. Erst nach Herstellung der Verbindungen wird der Inhalt des Kolbens durch Umschwenken gemischt. Es ist darauf zu achten, daß die zur Verwendung kommenden Gummistopfen gut schließen. Die entweichenden Ammoniakdämpfe werden in einer Vorlage, welche 50 ccm $\frac{n}{1}$-H_2SO_4 enthält, aufgefangen. Die Destillation wird fortgesetzt, bis etwa drei Viertel der Flüssigkeit überdestilliert ist. Als Indikator dient Methylorange. Die überschüssige Säure wird mit $\frac{n}{1}$-NaOH zurücktitriert. Der Prozentgehalt des Ammoniakwassers an Ammoniak wird berechnet nach der Formel:

$$x = \frac{N \cdot 0{,}017 \cdot 20 \cdot 100}{g} \text{ oder abgekürzt } \frac{N \cdot 34}{g},$$

wobei x den Prozentgehalt des Wassers an Ammoniak, N die Zahl der

verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{n}{1}$-Säure und g das Gewicht der eingewogenen Menge Ammoniakwassers bedeuten.

Die Bestimmung des Ammoniaks ohne Destillation[1]) auf Grund der Umsetzung von Ammoniak und Formaldehyd zu Hexamethylentetramin, die nach folgender Gleichung verläuft:

$$6\,CH_2O + 4\,NH_3 = (CH_2)_6N_4 + 6\,H_2O,$$

hat vieles für sich und ist nach einer von der Deutschen Ammoniak-Verkaufsvereinigung für verdichtetes Ammoniakwasser aufgestellten Anweisung mancherorts in Anwendung. Diese Vorschrift lautet:

Es werden etwa 10 g Ammoniakwasser gewogen und auf 250 ccm aufgefüllt. 50 ccm dieser Lösung läßt man in 30 ccm normale Schwefelsäure einfließen und kocht bis zur Hälfte ein, verdünnt mit Wasser, setzt möglichst wenig (3 Tropfen) Methylorange zu und titriert mit normaler Natronlauge auf gelb. Hierauf setzt man 10 ccm Formalin (40 prozentig) und 5 Tropfen Phenolphthalein zu und titriert mit normaler Natronlauge, die auf Phenolphthalein eingestellt ist, auf rot. Auf Grund dieser zuletzt gebrauchten Anzahl Kubikzentimeter Lauge berechnet man den Prozentgehalt an NH_3 nach der Gleichung:

$$\text{Prozentgehalt} = \frac{8{\cdot}517 \cdot \text{Kubikzentimeter Natronlauge}}{\text{abgewogene Gramm Ammoniakwasser}}.$$

Die erzielten Resultate stimmen gut mit den durch Destillation erhaltenen überein.

2. Schwach gebundenes oder flüchtiges und freies Ammoniak.

Die sehr einfache Bestimmung erfolgt durch direkte Titration mit Hilfe von Methylorange als Indikator. In etwa 100 ccm destilliertem Wasser, das mit 2 Tropfen Methylorange versetzt ist, läßt man mittels Pipette auf den Boden des Gefäßes 10 ccm des Gaswassers — oder auch weniger — einlaufen und titriert sofort mit $\frac{n}{1}$-Säure. Gegen Ende gibt man die Säure langsam, tropfenweise hinzu, da der Inhalt bei stark H_2S-haltigem Wasser verblaßt, sobald saure Reaktion eintritt.

3. Eingehendere Analyse des Ammoniakwassers.

Vom technischen Standpunkt aus ist im wesentlichen nur der Gesamtgehalt an flüchtigem und gebundenem Ammoniak von Interesse, und man wird nur in Ausnahmefällen eine eingehendere oder gar vollständige Analyse des Ammoniakwassers auszuführen haben. Immerhin kann eine solche erwünscht sein, besonders mit Rücksicht auf die weitere Verarbeitung des Wassers auf Ammoniaksalze oder Salmiakgeist und hinsichtlich der neuerdings Bedeutung gewinnenden Verfahren der Entfernung des H_2S und der CO_2 aus dem Gas mit Hilfe des Ammoniakwassers.

---

1) Vgl. hierüber A. Sander, Die Bestimmung des Ammoniaks ohne Destillation. Journ. f. Gasbel. 1921, 770.

Einen verhältnismäßig abgeschlossenen Gang einer vollständigen Gaswasseranalyse gab zuerst Dyson[1]) an. Von Pfeiffer[2]), Linder[3]) und Feld[4]) wurden die Methoden weiter ausgearbeitet und schließlich von M. Mayer und H. Hempel[5]) in einer ausführlichen Arbeit einer genauen kritischen Durchsicht unterzogen.

Im folgenden ist die Bestimmung einiger Bestandteile des Gaswassers nach der Ueberarbeitung von Mayer u. Hempel angegeben; wegen der Ausführung einer vollständigen Gaswasseranalyse sei auf die Untersuchungen von Mayer und Hempel und auf den betreffenden von O. Pfeiffer bearbeiteten Abschnitt in Lunge-Berl (1911, 6. Aufl., Bd. 3, S. 357) verwiesen.

a) Kohlensäure.

50 ccm Gaswasser werden in überschüssige ammoniakalische Chlorkalziumlösung gegeben, die auf etwa 200 ccm verdünnt ist und sich in einem Kolben mit Bunsenventil befindet. Die Mischung wird 2 Stunden auf einem lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt[6]). Nach dem Erkalten der Lösung wird der Niederschlag unter mäßiger Saugung durch einen Goochtiegel filtriert. Vollkommene Undurchlässigkeit erzielt man, wenn man sowohl Boden wie Plättchen des Tiegels mit je einem kleinen angefeuchteten Filterscheibchen belegt. Der Niederschlag wird mit nicht zu heißem Wasser drei- bis viermal gewaschen. Darauf gibt man den Goochtiegel in ein Becherglas mit überschüssiger $\frac{n}{2}$-Salzsäure; ebenso löst man am Reaktionsgefäß anhaftende Teile, die beim Filtrieren nicht zu entfernen waren. Nach der Lösung wird mit $\frac{n}{2}$-Natronlauge und Methylorange als Indikator zurücktitriert.

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{2}\text{-HCl} = 0{,}011 \text{ g } CO_2.$$

b) Schwefelwasserstoff.

10 ccm Gaswasser oder mehr werden in kalte überschüssige Zinkazetat- und Ammonazetatlösung, die auf 100 ccm verdünnt und mit Essigsäure angesäuert ist, eingetragen. Nach dem Absitzen wird der Niederschlag filtriert und drei- bis viermal mit kaltem, reichlich ammonsalzhaltigem Wasser (sonst trübes Filtrat) gewaschen, darauf vom Filter

1) Journ. of the Soc. of Chem. Ind. 1883, 229. — Jahresber. f. Chem. 1884, 1811. — Lunge-Köhler, Steinkohlenteer u. Ammoniak, Bd. 2, 5. Aufl., 1912, S. 193.

2) Journ. f. Gasbel. 1898, 69.

3) 40th Annual Report on Alkali etc. Works, by the Chief Inspector for 1903. London, Juli 1904, S. 31 ff. — Lunge-Köhler, Bd. 2, S. 195.

4) Journ. f. Gasbel. 1903, 61, 603, 629, 642, 660.

5) Journ. f. Gasbel. 1908, 381, 403, 425.

6) Man kann die Mischung zur schnelleren kristallinen Abscheidung des Kalziumkarbonats in einem Erlenmeyerkolben auch auf dem Asbestdrahtnetz gelinde kochen. Hierbei ist der Kolben mit einem sogenannten Sicherheitsaufsatz, wie er zur Ammoniakdestillation benutzt wird, versehen; der Aufsatz ist seinerseits mit einer Drechselschen Waschflasche verbunden, welche etwas Kalilauge enthält.

abgespritzt und in einen Standzylinder mit Glasstopfen gegeben (etwa 250 ccm Inhalt). Die Flüssigkeit wird mit abgemessener $\frac{n}{10}$-Jodlösung versetzt. Darauf werden die am Filter etwa haftenden Reste des Niederschlages mit angesäuertem, möglichst luftfreiem Wasser abgelöst und die Lösung zur Hauptmenge gegeben. Man säuert mit 10—20 ccm H_2SO_4 (1 : 3) an und bewirkt durch kräftiges Schütteln des dicht verschlossenen Gefäßes die vollständige Lösung des Niederschlages. Das überschüssige Jod wird mit $\frac{n}{10}$-Thiosulfatlösung zurücktitriert.

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{10}\text{-Jodlösung} = 0{,}0017 \text{ g } H_2S.$$

c) Gesamtschwefel.

50 ccm Gaswasser werden aus einer Bürette tropfenweise unter ständigem, vorsichtigem Umrühren in mäßig angesäuertes Bromwasser fließen gelassen. Die Lösung wird auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand wiederholt mit kochendem Wasser extrahiert. Die wässerigen Auszüge werden vereinigt und zur Sulfatbestimmung mit $BaCl_2$ gefällt.

Gaswässer von Koks- und Hochofenteeren geben bei der Oxydation mit Bromwasser zufolge eines Phenolgehaltes oft einen Niederschlag von bromierten Phenolen, welcher Schwefel einschließt. Dieser Niederschlag muß daher mit Kaliumnitrat und Natriumkarbonat aufgeschlossen werden. Hierbei ist möglichst wenig von der Mischung beim Aufschließen zu verwenden, um bei der Fällung des Sulfats aus der Lösung Einschlüsse von Kaliumsalzen im Bariumsulfat zu vermeiden.

d) Sulfatgehalt.

250 ccm Gaswasser werden auf dem Wasserbade auf etwa 10 ccm eingeengt und schließlich mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Salzsäure zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit heißem Wasser extrahiert und abfiltriert. Im angesäuerten Filtrat wird in üblicher Weise das Sulfat mit $BaCl_2$ gefällt

B) Ammonsulfat.

Das Salz enthält fast immer etwas Feuchtigkeit und ist meist schwach gefärbt durch geringe Mengen organischer Substanzen. Die Untersuchung erstreckt sich auf Ermittlung des Gehaltes an Feuchtigkeit, Ammoniak und freier Säure.

Auf den Werken der Gesellschafter der Deutschen Ammoniak-Verkaufsvereinigung sind hierfür folgende Vorschriften maßgebend:

1. Probenahme.

Bei der Verladung gesackten Salzes ist jedem Sacke eine gleich große Probe vermittelst eines Löffels oder Probestechers zu entnehmen, so zwar, daß eine Durchschnittsprobe des verladenen Salzes gewährleistet wird. Wird das Salz lose verladen, so sind die Proben in gleicher Weise jedem gefüllten, dem Wagen zugeführten Fördergefäß zu entnehmen.

Die so gewonnenen Proben werden in einem mit verschließbarem Deckel versehenen Steintopf gesammelt und in einem hinreichend großen Porzellanmörser zerrieben und gut gemischt. Es ist besonders zu beachten, daß die Verarbeitung der Proben möglichst rasch vorgenommen wird, damit keine Austrocknung stattfindet. Der Mischung ist ein Durchschnittsmuster zu entnehmen, und hiervon sind vier sogenannte Pulvergläser von etwa 250 ccm Inhalt zu füllen.

Von den auf solche Weise erhaltenen vier Durchschnittsproben hat eine zur sofortigen Untersuchung auf dem Werk zu dienen, während die übrigen drei Probegläser luftdicht zu verschließen, zu versiegeln, mit Petschaft und Aufklebeschild, welches die genaue Bezeichnung des Lieferanten, der Anlage, der Wagennummer, des Gewichts und des Abgangstages enthält, zu versehen und für eine etwa erforderliche Schiedsuntersuchung 4 Wochen aufzubewahren sind.

2. Gehaltsfeststellung.

25 g Salz werden auf einer guten Feinwage rasch abgewogen, mit destilliertem Wasser in einen Meßkolben gespült und mit destilliertem Wasser auf 500 ccm aufgefüllt. Aus der gut durchgeschüttelten Lösung werden zur:

a) Ammoniakbestimmung 50 ccm in einem Destillierkolben mit 150 ccm destilliertem Wasser und 20 ccm ausgekochter kalter Natronlauge (etwa 120 g im Liter) versetzt und in der üblichen Weise abdestilliert. Das Destillat wird in 40—43 ccm normaler Schwefelsäure, je nach dem Ammoniakgehalt der Probe, aufgefangen und die nicht neutralisierte Säure in der Kälte mit normaler Natronlauge zurücktitriert. Als Indikator verwendet man Methylorange (2 Tropfen einer 1 : 1000-Lösung), das sofort der normalen Säure zugesetzt werden kann.

b) Bestimmung der freien Säure 100 ccm mit $\frac{n}{10}$-Natronlauge in der Kälte titriert. Indikator, Methylorange wie oben.

c) Wasserbestimmung 50 g Salz auf einer guten Feinwage gewogen und im Trockenschrank bei etwa 100 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Bei allen Proben ist der Ammoniak-, Säure- und Wassergehalt anzugeben.

3. Bestimmung des Ammoniak- bzw. Stickstoffgehalts mit Hilfe von Formaldehyd.

Analog der bei der Bestimmung des Ammoniaks angegebenen Reaktion erfolgt auch die Umsetzung eines Ammonsalzes mit Formaldehyd:

$$6\,CH_2O + 2\,(NH_4)_2SO_4 = (CH_2)_6N_4 + 2\,H_2SO_4 + 6\,H_2O.$$

Der Formaldehyd entzieht also dem Ammonsalz das zur Bildung von Hexamethylentetramin nötige Ammoniak, während die in dem Salz enthaltene Säure in Freiheit gesetzt wird und folglich durch Titration mit Alkali bestimmt werden kann [1]).

1) A. Sander, Journ. f. Gasbel. 1921, 770.

Die hierfür von der Deutschen Ammoniak-Verkaufsvereinigung angegebene Methode wird, wie folgt, ausgeführt:

20 g der gut gemischten Probe werden in einem 500 ccm-Maßkolben mit destilliertem Wasser gelöst und zur Marke aufgefüllt. Man pipettiert 25 ccm = 1 g in einen 200 ccm-Erlenmeyerkolben, setzt 5 — 10 ccm einer 30 — 40 prozentigen, vorher mit Phenolphthalein genau neutralisierten Formaldehydlösung und 5 — 10 Tropfen Phenolphthalein als Indikator zu und titriert mit $\frac{n}{2}$-NaOH, die mit Phenolphthalein als Indikator (statt Methylorange) einzustellen ist, bis zur ersten deutlichen bestehenden Rotfärbung. Die letzten Kubikzentimeter sind tropfenweise zuzugeben, da die Reaktion am Ende langsamer verläuft. Reagieren die Salze sauer, so ist in 25 ccm der Lösung die Säure mit $\frac{n}{2}$-NaOH und Methylorange als Indikator zu titrieren. Die verbrauchten Kubikzentimeter sind von der Titration mit Formaldehyd abzuziehen.

Verbrauchte Kubikzentimeter $\frac{n}{2}$-NaOH · 0,7 = % N.

Verbrauchte Kubikzentimeter $\frac{n}{2}$-NaOH · 0,8515 = % NH_3.

VI. Teer.

A) Allgemeine Eigenschaften und Untersuchungsmethoden.

a) Allgemeine Eigenschaften.

Die Teere weisen sehr große Unterschiede in den Eigenschaften und in der Zusammensetzung auf, die bedingt sind in der Verschiedenheit der zur Vergasung gelangenden Kohlen, in den Zwecken, zu denen die Vergasung vorgenommen, und in den Mitteln, mit denen sie ausgeführt wird. Die Hauptmenge des Teers wird heute im Kokereibetrieb als Zechen- oder Kokereiteer und in zweiter Linie bei der Leuchtgasfabrikation als Gasteer gewonnen. Gegenüber diesen Mengen bildet der Teer aus der Roheisenindustrie, der Hochofenteer, oder aus dem Generatorbetrieb, der Generatorteer, und bei der Bereitung des Oelgases, der Oel- oder Fettgasteer, eine untergeordnete Rolle. Auch der Urteer oder Tieftemperaturteer, wie er entweder als Hauptprodukt in besonderen Anlagen oder als Nebenerzeugnis in Generatoren gewonnen wird, bildet zur Zeit noch einen recht geringen Anteil des im Handel befindlichen Teers.

Im allgemeinen bildet der Teer eine schwarze, mehr oder weniger zähflüssige Masse von charakteristischem, in der Hauptsache von Karbolsäure und Naphthalin herrührendem Geruch. Normale Teere reagieren alkalisch, infolge des darin stets enthaltenen Ammoniakwassers.

Das spezifische Gewicht der Steinkohlenteere ist abhängig von der Natur der Bestandteile oder von den Bedingungen der Erzeugung und liegt immer über 1,0.

Zur Charakterisierung der Teere und übrigens auch der aus ihnen gewonnenen Peche zieht man häufig ihren „Gehalt an freiem Kohlenstoff“ heran. Hierbei werden unter „freiem Kohlenstoff“ die schwarzen, unlöslichen Bestandteile verstanden, welche bei der Behandlung des Teers mit Lösungsmitteln, wie Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig, Pyridin, Anilin usw. zurückbleiben. Aus der Entstehungsweise und der Natur der Teere geht ohne weiteres hervor, daß diese unlöslichen Rückstände keineswegs aus reinem Kohlenstoff bestehen, vielmehr sind zu unterscheiden:

1. In Lösungsmitteln unlösliche, hochmolekulare Kohlenwasserstoffe:
2. Ruß, zerstäubte Kohle und zerstäubter Koks;
3. Asche.

Die Art und Menge des sogenannten „freien Kohlenstoffs“ ist schließlich in weitestgehendem Maße von der Wirkung des angewandten Extraktionsmittels abhängig.

Die Bestandteile der eigentlichen Steinkohlenteere sind in der Hauptsache leicht und schwer (bzw. niedrig und hoch) siedende Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe vom Benzol und Naphthalin mit ihren Homologen bis hinauf zum Anthrazen mit seinen Begleitern, und das Pech. Wesentliche Bestandteile sind ferner das Phenol und dessen Homologe, sowie stickstoffhaltige Körper, wie Anilin-, Pyridin- und Chinolinbasen, Nitrile, Karbazole und schwefelhaltige Verbindungen, wie Schwefelkohlenstoff, Thiophen usw.

Etwas eingehender ist das Vorkommen verschiedener Bestandteile in der später folgenden Beschreibung der Destillate des Teers bzw. bei den Roh- und Reinprodukten behandelt. Obgleich die Anzahl der aus Steinkohlenteer isolierten oder mit Bestimmtheit darin nachgewiesenen Körper ganz gewaltig ist[1]), wissen wir dennoch über die nähere Zusammensetzung seines Hauptanteils (schwere Oele und Pech) äußerst wenig.

b) Allgemeine Untersuchungsmethoden.

Die Untersuchung des Teers erstreckt sich naturgemäß nur auf einige einfache Bestimmungen, nämlich: Ermittlung des spezifischen Gewichts, des Wassergehalts, Ausführung einer Probedestillation und die Bestimmung des „freien Kohlenstoffs“. Wichtig ist bei dem mehr oder weniger großen Wassergehalt eine einwandfreie

1. Probenahme.

a) Beim Verladen[2]). Von mehreren Seiten wird in der in- und ausländischen Literatur empfohlen, an die Verladeleitung eine dünnere Zweigleitung mit weit gebohrtem Hahn am Ende zur laufenden Entnahme einer Durchschnittsprobe anzubringen und diese Probe auf 8—10 Liter zu bemessen. Nach guter Durchmischung wird hieraus die Untersuchungsprobe abgenommen. Das Verfahren kann empfohlen werden; es ist darauf

1) Vgl. die Uebersichten in Muspratt, 4. Aufl., S. 76. — Spilker, 3. Aufl. S. 136. — Lunge-Köhler, Bd. 1, S. 221 ff.

2) Nach Journ. f. Gasbel. 1921, 72 (Mitteilung des Gasinstituts Karlsruhe).

zu achten, daß die Zweigleitung nicht zu lang und nicht zu eng ist (nicht unter $^1/_2$ Zoll) und senkrecht nach unten oder mit starker Neigung abgeht. Die Abzweigung soll nicht zu nahe dem Ausfluß sein, um bei wechselnder Zähflüssigkeit ungefähr gleiche Widerstände in der Verladeleitung und Probeleitung zu haben.

β) Aus Kesselwagen und Fässern. Schöpfgefäße haben sich nicht bewährt. Zur Probenahme bedient man sich ziemlich allgemein des von E. Senger[1]) beschriebenen Senkhebers, der mit einer kleinen Aenderung auch vom Karlsruher Gasinstitut zur zollamtlichen Probenahme empfohlen wird. Der Heber besteht aus einem 4—5 cm weiten, beiderseits offenen Rohr aus Weißblech von entsprechender Länge, das durch einen an einer Führung befestigten Pfropfen am unteren Ende verschließbar ist (vgl. Abb. 18). Man taucht den Heber, zweckmäßig an verschiedenen Stellen des den Teer enthaltenden Gefäßes, bei geöffnetem Pfropfen bis auf den Grund und zieht ihn dann am Griff des Verschlusses wieder heraus, wobei sich das untere Ende des Hebers wieder schließt. Das Rohr wird dann jedesmal außen von anhaftendem Teer und Wasser gereinigt, und der Inhalt in ein Sammelgefäß entleert, aus welchem nach kräftigem Rühren und Schütteln die Probe für die Untersuchungen gewonnen wird.

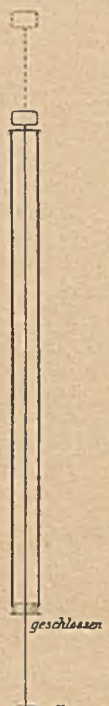

Abb. 18. Senkheber nach Senger.

Aber auch diese Probenahme ist nicht ohne weiteres anwendbar bei Teerwagen, die von einem längeren Bahntransport kommen[2]), weil sich dann in den meisten Fällen auf dem Teer eine Wasserschicht abgeschieden hat, von der nun durch den Stechheber bei Entnahme aus der Mitte des Kesselwagens oder Kastenwagens mit gewölbter Decke verhältnismäßig zu viel Wasser entnommen wird. Des weiteren ist es besonders bei dickflüssigen Teeren fast unmöglich, abgeschiedenes Wasser und Teer zu einer einwandfreien gleichmäßigen Probe zu verrühren. Diesen Fällen trägt auch die zollamtliche Anweisung zur Bestimmung des Wassergehalts im Teer (Reichszollblatt 1920, 15. Jahrg., Nr. 34) Rechnung, die besagt: „Vor Entnahme einer Probe aus einem Kesselwagen oder sonstigen Behälter ist zunächst zu prüfen, ob sich freies Wasser auf der Teerschicht oder am Boden des Behälters abgesetzt hat. Ist dies der Fall, so ist das Wasser durch Messung und Berechnung (1 Liter = 1 kg) seiner Menge nach festzustellen und von der Gesamtschicht von vornherein abzuziehen."

Zur Messung der Wasserschicht benutzt man[3]) $1^1/_2$—2 cm weite Glasrohre. Diese werden langsam bis etwa 5—10 cm unter die Wasserschicht eingetaucht, dann mit dem Handballen verschlossen und herausgezogen. Mittels eines Kalibers kann dann die Wasserhöhe gemessen werden. Zwecks genauer Feststellung nimmt man das Mittel aus mehreren

1) Journ. f. Gasbel. 1902, 841, und Lunge-Berl, 6. Aufl., Bd. 3, S. 383.
2) Vgl. hierzu die Ausführungen von K. Kißkalt, Journ. f. Gasbel. 1921, 736, und Steding, ebenda, 215.
3) Kißkalt, a. a. O.

Versuchen, wobei es empfehlenswert ist, für jeden Versuch ein frisches Rohr zu benutzen.

Aus der Höhe der Wassersäule und den Abmessungen des Wagens oder Behälters berechnet man nun die Menge des abgeschiedenen Wassers.

Die Probenahme des unter der Wasserschicht befindlichen Teers erfolgt mittels des vorbeschriebenen Senkhebers, den man verschlossen durch die Wasserschicht hindurchstößt, dann öffnet, langsam senkrecht durch die ganze Teerschicht bis zum Boden des Behälters hindurchführt und wieder verschließt. Das Entleeren und Ansammeln der Probenahme geschieht auf die eingangs geschilderte Weise.

Weit schwieriger ist die Probenahme aus Fässern[1]), wenn sie, wie die meisten Teerfässer, nur ein Spundloch am gewölbten Bauch haben. Mit dem Stechheber wird dann natürlich zu viel abgeschiedenes Wasser entnommen, und eine Berechnung der abgeschiedenen Wassermenge ist wegen der Form der Fässer recht umständlich und ungenau.

Um auch bei Fässern eine genaue Probenahme zu ermöglichen, wäre nach Kißkalt vor allem der Vorschlag zu machen, in Zukunft bei Teerfässern auch am Boden ein Spundloch zur Probenahme anzubringen und die Fässer vor der Probenahme einige Zeit hochkant zu stellen.

2. Bestimmung des spezifischen Gewichts.

Zur Bestimmung des spezifischen Gewichts des Rohteers ist zuvor das mechanisch beigemengte Wasser zu entfernen. Man erreicht dies, indem man den Teer in einem großen bedeckten Becherglas während 24 Stunden in warmes Wasser (nicht über 50°) stellt und das sich an der Oberfläche ansammelnde Wasser durch Abgießen und Abtupfen mit Filtrierpapier entfernt.

Vorteilhaft benutzt man auch die folgende, von Köhler[2]) angegebene Vorrichtung: Eine hohe, möglichst dünnwandige Flasche mit engem Hals ist mit doppelt durchbohrtem Korkstopfen versehen, durch dessen eine Bohrung ein mit einem Glashahn versehenes Heberrohr und durch dessen andere Bohrung ein Luftrohr führt, das mit einem Stückchen Kautschukschlauch verschlossen werden kann (siehe Abb. 19). Die Flasche wird häufig durch gelinden Stoß erschüttert, um das Aufsteigen des Wassers zu fördern. Sobald alle Wasserbläschen an der unteren Gefäßwandung verschwunden sind, kann man den Teer herausheben, indem man die ersten Anteile, als noch wasserhaltig, verwirft. Den wasserfreien Teer läßt man auf 15° abkühlen.

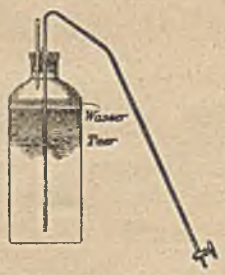

Abb. 19. Klärflasche zur Entwässerung des Teers nach Köhler.

Im allgemeinen wird zur raschen Unterrichtung das spezifische Gewicht mit dem Aräometer in bekannter Weise ermittelt. Allerdings werden hiermit, wenigstens bei einer Temperatur von 15° C, keine ganz zuverlässigen Resultate erhalten. Näheres über das Arbeiten mit dem Aräometer und

1) Kißkalt, a. a. O.
2) Lunge-Berl, 6. Aufl., Bd. 3, S. 383.

das Anbringen einer Korrektur an Werten, die ober- oder unterhalb der Normaltemperatur von 15° C gefunden wurden, ist im späteren Kapitel: „Allgemeine Untersuchungsmethoden der Teerprodukte" gesagt.

Zur genaueren Bestimmung des spezifischen Gewichts stellt man das Gewicht eines bekannten Volumens Rohteer fest. Da diese Bestimmung naturgemäß mit einer sehr empfindlichen Wage ausgeführt werden muß, wird man zweckmäßig so verfahren, daß man die Wägungen mit der analytischen Wage ausführen kann. Es genügt somit ein enghalsiges 100-ccm-Kölbchen, das mit dem Rohteer durch einen Tropftrichter genau zur Marke gefüllt wird.

G. Lunge[1]) hat auch ein kleines Instrument konstruiert, das absolut genaue Resultate gibt und sich leicht aus dem im Handel befindlichen Wägegläschen herstellen läßt, indem man in den Glasstopfen des Gläschens *A* (siehe Abb. 20) einfach einen von oben nach unten durchgehenden Kerb von etwa 2 mm Breite und Tiefe einfeilt. Bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts des Teers mit diesem Instrument verfährt man wie bei der Bestimmung des spezifischen Gewichts fester Substanzen. Erst bestimmt man ein für allemal das Eigengewicht des Gläschens (*a*) und dessen Gewicht nach Füllung mit Wasser von 15° (*b*). Dann trocknet man es aus, gießt beliebig viel Teer hinein, etwa bis zu zwei Dritteln der Höhe, und stellt das Glas mit abgenommenem Stopfen 1 Stunde in heißes Wasser, bis alle Luftblasen aus dem dann ganz dünnen Teer entwichen sind. Nun läßt man erkalten und wägt das Glas + Teer (*c*). Hierauf füllt man mit Wasser auf, setzt den Stopfen auf, entfernt das aus dem Kerb des letzteren austretende Wasser, läßt in einem größeren Wassergefäß stehen, dessen Temperatur man kennt, trocknet außen ab und wägt wieder (*d*). Das gesuchte spezifische Gewicht des Teers ist dann:

Abb. 20. Wägeglas zur Bestimmung des spez. Gew. von Teer nach Lunge.

$$\frac{c - a}{b + c - (a + d)}.$$

3. Bestimmung des freien Kohlenstoffs (Koksgehalt).

Die Gehaltsbestimmung des freien Kohlenstoffs, über die das Wesentliche bereits im einleitenden Abschnitt gesagt ist, wird in der Regel nach der folgenden, allgemein handelsüblichen Methode von Kraemer und Spilker[2]) ausgeführt:

Man wägt in einem kleinen Porzellanschälchen etwa 1 g des Teers genau ab, fügt 5 ccm Anilin hinzu und erwärmt das Ganze ½ Stunde auf siedendem Wasserbad. Die Mischung gießt man auf ein Tellerchen aus porösem Porzellan (Ton) von 65 mm Durchmesser. Nachdem das Anilin vollkommen eingezogen ist, wäscht man das im Schälchen verbliebene mit 2 ccm Pyridin (Denaturierungsbasen alter Test) sorgfältig nach und trocknet das Tellerchen nach dem Einziehen des Pyridins im Trocken-

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1894, 449. — Lunge-Berl, 6. Aufl., Bd. 3, S. 384.
2) Spilker, 3. Aufl., S. 87.

schrank bei 120—150°. Der trockne Rückstand, sogenannter freier Kohlenstoff, wird mit einem Holzspatel vom Tellerchen abgenommen und gewogen.

An manchen Stellen wird auch noch das folgende von Köhler[1]) empfohlene Verfahren angewandt:

10 g Teer werden mit einer Mischung aus je 25 g Eisessig und Toluol am Rückflußkühler im Erlenmeyerkölbchen zum Sieden erhitzt, die Flüssigkeit durch zwei ineinander geschobene, gewogene Filter gegossen und der Rückstand auf dem Filter so lange mit heißem Toluol nachgewaschen, bis es farblos abläuft. Die Gewichtsdifferenz der bei 120° bis zum konstanten Gewicht getrockneten Filter ergibt die Menge des sogenannten freien Kohlenstoffs in der untersuchten Probe.

Da von der Menge des Kohlenstoffgehalts nicht nur die Ausbeute an Pech, sondern auch die Qualität des letzteren nach Aussehen (ob glänzend oder matt) und seine Bindekraft abhängig ist, ferner auch die Zähflüssigkeit des Teers, seine Neigung zum Uebersteigen bei der Destillation und seine Verwendbarkeit zur Lackerzeugung beeinflußt wird, sind mancherlei Versuche unternommen und andere Vorschläge gemacht worden zur Erlangung einer Methode, die den tatsächlichen Gehalt an „freiem Kohlenstoff" angibt[2]). Bislang sind jedoch die beiden oben angeführten Verfahren als brauchbare Konventionsmethoden beibehalten worden.

4. Bestimmung des Wassergehaltes.

Der Wassergehalt des Teers wird durch Destillation bestimmt und kann mit der für die fraktionierte Destillation des Teers üblichen Apparatur ausgeführt werden, indem man nach Kraemer und Spilker[3]) oder nach E. Senger[4]) aus einer etwa 2 Liter fassenden eisernen oder kupfernen Blase von 12 cm Höhe und 13 cm Durchmesser 1 kg Teer vorsichtig abdestilliert, bis die Temperatur der übergehenden Dämpfe 200° beträgt. Das hierbei oft auftretende überaus lästige Schäumen kann man durch vorsichtiges Beheizen des Blasendeckels oder durch Zusatz einiger hundert Kubikzentimeter (etwa 10 %) Xylol zum Teer verhindern.

In der Praxis hat sich folgendes Schnellverfahren gut bewährt[5]): 100 g des zu untersuchenden Rohteers werden in eine etwa 400 ccm fassende tubulierte Glasretorte unter Zuhilfenahme eines Glastrichters eingewogen und weiter 50 ccm eines Gemisches, aus gleichen Teilen Benzol und Xylol bestehend, dem Inhalt der Retorte hinzugefügt. Nach Einsetzen eines Thermometers in den Tubus der Retorte und Anschließen eines etwa 400 mm langen Liebigschen Kühlers wird mit der Destillation begonnen, die auf einem mit Asbesteinlage versehenen Drahtnetz durchzuführen ist. Das Destillat bis 180° wird in einem graduierten Meß-

1) Dingl. Polyt. Journ. 270, 233, und Lunge-Berl, 6. Aufl., Bd. 3, S. 385.
2) Vgl. die neuerliche Arbeit von R. Hodurek, Untersuchungen über den freien Kohlenstoff in Steinkohlenteer und Pechen. Mitteilungen des Instituts für Kohlenvergasung und Nebenproduktengewinnung, Wien, 1. Jahrg., 1919, Heft 2ff.
3) Chem. Ind. 1877, 337. — Spilker, 3. Aufl., S. 87.
4) Journ. f. Gasbel. 1902, 841. — Lunge-Berl, 6. Aufl., Bd. 3, S. 388.
5) Spilker, 3. Aufl., S. 87.

zylinder aufgefangen. Bei zähflüssigen oder besonders kalten Teeren sind diese vor dem Abwägen auf etwa 30—40° anzuwärmen. Die Wasserbestimmung im Teer hat insofern noch besondere Bedeutung, als Betriebe, denen ein Teil der Kohlensteuer auf die Gewinnung von Teer zurückvergütet wird, diesen nach der Ausführungsnachweisung zum § 11, Abs. 2, der Kohlensteuerausführungsbestimmungen zu untersuchen haben.

Die Vorschrift der Steuerbehörden für das zollamtliche Verfahren lautet[1]:

100 g der Durchschnittsprobe werden unter Nachspülen mit 50 ccm Xylol in einen Fraktionierkolben (von 300—400 ccm) gebracht und nach Zugabe einiger Stückchen von gebranntem Ton oder Bimsstein über einem Drahtnetz mit dem Bunsenbrenner unter Verwendung eines Kühlers abdestilliert, bis das Thermometer im Dampfraum 180° zeigt. Als Vorlage ist ein Meßglas zu verwenden, dessen unterster, etwa 10 ccm fassender Teil verengt und in 0,1 ccm oder 0,2 ccm geteilt ist. Das bei der Destillation übergehende Wasser setzt sich am Boden des Meßglases ab. Nach Beendigung der Destillation sind etwaige im Kühlrohr verbliebene Wassertropfen mit einigen Kubikzentimeter Xylol in das Meßglas zu spülen. Wassertropfen, welche sich an der Wandung des Meßglases abgesetzt haben, lassen sich leicht mit einem Glasstäbchen abstoßen. Die am unteren Ende des Meßglases auf 0,1 ccm genau abgelesene Wassermenge ergibt den Wassergehalt in 100 Teilen des untersuchten Teers.

Für den allgemeinen Gebrauch im praktischen Betrieb der Gaswerke hält das Gasinstitut[2]) aus verschiedenen Gründen die zollamtliche Methode nicht für geeignet; es empfiehlt nach eingehender Nachprüfung das oben beschriebene Verfahren von E. Senger oder das nachfolgende von H. Beck. Bestimmend hierfür war natürlich, daß es sich bei der Wasserbestimmung im Teer nicht um eine sogenannte Konventionsmethode handelt, deren zahlenmäßiges Ergebnis von der Art der Versuchsanordnung abhängig ist, (etwa wie die Viskositätsbestimmung von Oelen nach Engler-Graden, oder die Verkokungsprobe), sondern um die richtige Feststellung eines an sich eindeutigen Gehalts an Wasser.

Die Methode von H. Beck[3]) beruht darauf, daß man den Rohteer (200 g) langsam in auf 250—270° erhitztes, wasserfreies Anthrazenöl (500 g), das sich in einer eisernen Blase von 2 Liter Inhalt mit Tropfgefäß und angeschlossenem Kühler befindet, eintropfen läßt. Jeder Tropfen gibt, ohne daß bei richtiger Regulierung ein Ueberschäumen zu befürchten ist, mit großer Heftigkeit sein Wasser ab, das im Kühler kondensiert und in einem Meßzylinder aufgefangen wird.

Bei der Bestimmung gehen Wasser und Leichtöle über. Um eine vollkommen scharfe Trennung im Meßzylinder zu erreichen, werden nötigenfalls einige Kubikzentimeter Xylol zugesetzt und kräftig umgeschüttelt. Nach kurzem Stehen zeigt sich eine scharfe Trennungslinie zwischen Oel und Wasser, so daß die Wassermenge mit großer Genauigkeit abgelesen werden kann. Zahlreiche Vergleichsbestimmungen mit Teeren

1) Reichszollblatt 1920, 469. Journ. f. Gasbel. 1921, 93.
2) Journ. f. Gasbel. 1921, 73.
3) Chem.-Ztg. 1909, 951.

verschiedensten Wassergehalts zwischen der fraktionierten Destillation und der Beckschen Bestimmungsweise und Doppelbestimmungen mit dieser Methode haben gezeigt, daß im Durchschnitt bis auf 0,2 % übereinstimmende Werte erhalten werden, und daß Befürchtungen, es könne eine Wasserbildung aus Phenolen oder anderen Teerbestandteilen bei der plötzlichen Erhitzung eintreten, nicht zutreffend sind.

Besonders ist darauf hinzuweisen, daß die Wasserbestimmung selbst bei Teeren mit sehr hohem Wassergehalt nach Beck auch von Ungeübten anstandslos durchgeführt werden kann. Nach den Erfahrungen des Gasinstituts ist die Methode nach H. Beck für die Wasserbestimmung weitaus die empfehlenswerteste. Sie erfordert den kleinsten Zeitaufwand und ist leicht durchführbar, wobei die mit ihr ermittelten Resultate an Genauigkeit den anderen Bestimmungsmethoden nicht nachstehen.

5. Gehalt an festen und flüssigen Destillationsprodukten (Probedestillation).

Durch eine Probedestillation nach folgendem Verfahren [1]), die zweckmäßig mit der Wasserbestimmung verbunden wird, kann man sich rasch Aufschluß verschaffen über den Gehalt des Teers an einzelnen Fraktionen, sowie an Pech:

In einer gußeisernen, 2 Liter fassenden Blase wird 1 kg des Teers mit gläsernem T-Stück und eingesetztem Thermometer unter gewöhnlichem Druck destilliert, wobei die einzelnen Destillate in ausgewogenen Glasflaschen aufgefangen werden. Man nimmt ab:

Wasser und Leichtöl	bis 170°,
Mittelöl	„ 230°,
Schweröl	„ 270°,
Anthrazenöl	„ 340°.

Der verbleibende Rest, dessen Menge sich am einfachsten aus der Differenz der Gewichte der Destillate und der Füllung ergibt, ist in den meisten Fällen ein mittelweiches Pech von einem zwischen 60 und 75° liegenden Erweichungspunkt. Man ermittelt seinen Erweichungspunkt nach dem im folgenden Abschnitt angegebenen Verfahren und ist, falls dieser über 75° oder unter 60° liegt, gezwungen, die Destillation zu wiederholen oder den Rückstand in der Blase erneut zu destillieren, indem man, im ersten Fall die Endtemperatur unter 340°, im letzteren entsprechend über 340° wählt. Auf keinen Fall dürfen jedoch bei Beendigung der Destillation Dämpfe auftreten, die immer ein Zeichen für eintretende Verkokung sein würden.

Um eine Untersuchung der einzelnen Fraktionen zwecks Beurteilung ihres Wertes vornehmen zu können, muß man eine größere Menge Teer, etwa 5 kg, aus einer 8-Literblase destillieren. Aber auch in diesem Falle sind die erhaltenen Mengen an Leicht- und Mittelöl zu gering, um eine eingehende weitere Untersuchung nach den später zu beschreibenden Verfahren ausführen zu können. Man wird sich auf die Destillationsprobe

---

1) Spilker, 3. Aufl., S. 88. — Lunge-Berl, 6. Aufl., S. 389.

(Siedepunktsbestimmung), sowie die Bestimmung des Gehalts an Phenolen und nicht nitrierbaren Kohlenwasserstoffen beschränken.

Zur Abscheidung des Naphthalins läßt man das Mittelöl mehrere Tage stehen und kühlt es gegebenenfalls noch künstlich ab. Durch Filtrieren und Pressen wird das ausgeschiedene Naphthalin entfernt; das Filtrat wird, wie später beschrieben, behandelt.

Das Schweröl wird wie das Mittelöl behandelt; die aus diesen beiden Fraktionen erhaltenen Mengen Naphthalin werden vereinigt und zusammen als „Rohnaphthalin" in Rechnung gestellt.

Das Anthrazenöl bleibt gleichfalls längere Zeit (3—4 Tage) zur Abscheidung des nur langsam auskristallisierenden Anthrazens stehen; es wird durch Leinwand filtriert, das Rohanthrazen kalt gepreßt, eventuell auf porösem Tonteller auf 30—40° erwärmt, abermals gepreßt und gewogen. Die Ermittlung seines Gehalts an Reinanthrazen geschieht nach der später zu beschreibenden Methode.

B) Herkunft und Eigenschaften der Steinkohlenteere.

Wie bereits im vorstehenden Abschnitt erwähnt, zeigen die Teere je nach ihrer Herkunft oder Entstehungsweise große Unterschiede in der Zusammensetzung. Die wesentlichen Merkmale der verschiedenen Steinkohlenteere seien im folgenden dargelegt.

1. Gasteer.

Der Gasteer bildete noch vor etwa 20 Jahren eine genau bestimmte Teersorte[1]). Heute stellt jedoch jeder Gasteer etwas anderes dar, je nach dem gerade verwendeten Ofensystem (Retorten-, Schräg-, Vertikal- und Kammerofen) oder den Umständen, unter denen die Kohle entgast wird. Immerhin sind noch einige charakteristische Merkmale des Gasteers festzustellen.

Der gewöhnliche Gasteer ist meist zähflüssiger als Kokereiteer, das spezifische Gewicht ist im allgemeinen höher als bei den übrigen Teeren und ist besonders hoch, bis 1,25, bei Teer aus Horizontalretorten. Das gleiche gilt vom Gehalt an freiem Kohlenstoff und der Ausbeute an Pech für Teer aus Oefen älteren Systems. Der Gehalt an ersterem beträgt selten unter 16 % und steigt häufig sogar auf 30—35 %, an Pech werden im allgemeinen 50—80 % erhalten.

Gasteere aus Vertikalöfen[2]) haben den Charakter eines dünnen, braunen Oels vom spez. Gew. 1,10 und einen Gehalt an freiem Kohlenstoff von nur 2—4 %. Der Gehalt an Naphthalin ist um 50 % und der an Pech wesentlich geringer, dagegen ist der Anteil an leichteren Kohlenwasserstoffen viel höher als der gewöhnlicher Gasteere.

Die Gasteere aus Kammeröfen nähern sich hinsichtlich ihrer Zusammensetzung ganz dem Kokereiteer.

---

1) Lunge-Köhler, 5. Aufl., Bd. 1, S. 218.

2) Lunge-Berl, 6. Aufl., Bd. 3, S. 378. — Bueb, Journ. f. Gasbel. 1905, 835, u. 1906, 955.

2. Kokereiteer.

Im allgemeinen läßt sich sagen[1]), daß die Kokereiteere aus den heute üblichen Ofensystemen unter sich, abgesehen von der verschiedenen Beschaffenheit der verkokten Kohlen, nur eine geringe Abweichung zeigen. Sie unterscheiden sich im großen und ganzen nur durch das Mischungsverhältnis ihrer Bestandteile und einen geringeren Gehalt an freiem Kohlenstoff vom gewöhnlichen Gasteer. Entsprechend diesem geringeren Gehalt an freiem Kohlenstoff, der nicht über 10—12 % steigt und häufig nur 2—6 % beträgt, sind die Kokereiteere zumeist dünnflüssiger als gewöhnlicher Gasteer, und das spezifische Gewicht ist niedriger. Die Ausbeute an Pech ist kleiner, die Menge der Oeldestillate ist größer als beim Gasteer. Letztere betragen 38—42 %, sie enthalten aber weit weniger Leicht- und Mittelöle, dagegen mehr Anthrazenöle.

Nach Spilker[2]) lieferte eine längere Betriebsperiode der Destillation von Teeren verschiedener Koksofenanlagen des Ruhrgebiets folgendes Ergebnis:

Spezifisches Gewicht	1,145—1,191,
Wasser	2,7 %,
Leichtöl	1,4 „
Mittelöl	3,5 „
Schweröl	9,9 „
Anthrazenöl	24,7 „
Pech	56,4 „
Verlust	1,4 „
	100,0 %.

Stow. Dozoru Kotł. DKK Katowice

3. Hochofenteer.

Der Hochofenteer[3]) wird nur dort, wo die Hochöfen nicht wie bei uns mit Koks, sondern mit einer geeigneten Steinkohle geblasen werden, gewonnen. Da dieser Teer infolge seiner Entstehung im oberen Teil des Ofens augenscheinlich bei niedrigerer Temperatur als Gas- oder Kokereiteer gebildet wurde, so ist von vornherein zu erwarten, daß er seiner Natur nach von letzteren Teeren sehr verschieden ist.

Der aus Hochofengas gewonnene Teer ist leichter als Wasser, er enthält beträchtlich mehr an sauren Oelen (aber sehr wenig Karbolsäure), viel weniger Benzole und aromatische Kohlenwasserstoffe als gewöhnliche Teere. Charakteristisch ist die Abwesenheit von Naphthalin und Anthrazen und das Vorhandensein erheblicher Mengen von Paraffin im Hochofenteer. Das Wasser dieses Teers ist stark ammoniakhaltig, und die basischen Bestandteile der Teeröle ähneln denen des gewöhnlichen Teers. Auffällig ist ferner die meist starke Verunreinigung des Hochofenteers mit Flugasche.

---

1) Lunge-Köhler, 5. Aufl., Bd. 1, S. 176.
2) Spilker, 2. Aufl., S. 87.
3) Vgl. Lunge-Köhler, 5. Aufl., Bd. 1, S. 186 ff.

4. Generatorteer.

In seiner ursprünglichen Form, die keine Rücksicht nimmt auf die Gewinnung von Teer, liefert der Generator einen Teer, der in manchen Fällen einem sehr dicken Gas- oder Kokereiteer ähnelt. Charakteristisch ist auch beim Generatorgasteer der geringe Gehalt an Naphthalin und der äußerst geringe Gehalt an Anthrazen und Benzolkohlenwasserstoffen und das Auftreten von Paraffin. Mit der fortschreitenden Entwicklung des Generators und dem Einbau von Schwelvorrichtungen wird ein Teer gewonnen, der von gewöhnlichem Steinkohlenteer ganz wesentlich verschieden ist und anzusprechen ist als

5. Urteer.

Der Urteer[1]) entsteht bei einer um etwa 500 —600 ⁰ C durchgeführten Verkokung der Steinkohle und bildet das primäre Destillationsprodukt der Kohle, während der gewöhnliche Teer nichts anderes als ein Ueberhitzungsprodukt des Urteers darstellt. Rein äußerlich unterscheiden sich Urteer und gewöhnlicher Teer schon durch verschiedene Merkmale.

Ein guter Urteer muß folgende Eigenschaften haben:

1. Er muß bei Zimmertemperatur flüssig sein und keine oder nur geringe Paraffinausscheidungen zeigen.
2. Sein spezifisches Gewicht bei 25 ⁰ C muß 0,95—1,06 betragen.
3. Es ist in dünner Schicht ein goldrotes bis portweinfarbenes Oel.
4. In frischem Zustand riecht er fast stets nach Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium. Keinesfalls darf er nach Naphthalin riechen.

Neben diesen äußeren, nicht immer beweisenden Umständen ist es aber vor allem die chemische Natur der Bestandteile, die den Hauptunterschied zwischen Urteer und gewöhnlichem Steinkohlenteer bedingt.

Bestandteile.

Urteer ist ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen und Phenolen. Sein Kohlenwasserstoffanteil besteht aus Paraffinkohlenwasserstoffen, Olefinen, Naphthenen, partiell hydrierten aromatischen und kernsubstituierten (wohl überwiegend methylierten) aromatischen Kohlenwasserstoffen. Gerade die typischen nicht substituierten aromatischen Kohlenwasserstoffe, Benzol, Naphthalin und Anthrazen, fehlen dagegen im Urteer, während diese dem gewöhnlichen Teer bekanntlich das Gepräge geben. Die Kohlenwasserstoffe (Benzin, Solaröl, Putzöl, Schmieröl, Paraffin usw.) verteilen sich, soweit die Kenntnis hierüber gediehen ist[2]), etwa folgendermaßen im Urteer:

Die von 20—60 ⁰ C übergehenden gereinigten Verbindungen sind vorwiegend Paraffinkohlenwasserstoffe der allgemeinen Zusammensetzung C_nH_{2n+2} (Hexane, Pentane).

Die von 60—100 ⁰ C übergehende Fraktion, bei welcher im gewöhnlichen Teer das Benzol enthalten ist, besteht jedenfalls aus einer

---

1) Nach W. Gluud, Die Tieftemperaturverkokung der Steinkohle, 1921, 2. Aufl., S. 61 ff.

2) Vgl. Gluud, a. a. O., S. 70.

Mischung von Paraffinkohlenwasserstoffen, Naphthenen und geringen Mengen wasserstoffärmerer Produkte. Benzol ist hierin nur in vereinzelten Fällen und in ganz geringer Menge nachgewiesen worden. Der von 100—125 ° C destillierende Anteil enthält der Elementaranalyse zufolge kein Toluol. Seine Zusammensetzung ist jedoch nicht bekannt.

Unsicher ist auch die Zusammensetzung der von 125—190 ° C siedenden Fraktion. Wohl kann die Anwesenheit von Paraffinen als erwiesen gelten und die Gegenwart von substituierten aromatischen Verbindungen bestimmt vermutet werden. In dem Rest der bis 300 ° C siedenden Kohlenwasserstoffe finden sich genau dieselben Bestandteile wie im Braunkohlenteer, nämlich ein „Solaröl", von 150—220 ° C siedend, in der Fraktion 220—250 ° C ein „Putzöl" und schließlich in den folgenden Fraktionen, welche bis 300 ° C und etwas höher sieden, die als Gelböl, Rohöl, Gasöl u. dgl. zu bezeichnenden Oele. In den über 300 ° C siedenden hochviskosen „Schmierölen" sind die festen Paraffine von $C_{24}H_{50}$ bis $C_{29}H_{60}$ nachgewiesen worden.

Im großen ganzen dürften die Paraffinkohlenwasserstoffe in allen Fraktionen rund 10 % ausmachen, und nur in der untersten Fraktion, 20—60 ° C, sind sie in weit höherem Verhältnis vorhanden. Zusammenfassend kann man den Kohlenwasserstoffanteil des Urteers darin charakterisieren, daß er einem Erdöl vergleichbar ist, und zwar einem paraffinarmen (etwa 10—15 % Paraffin) Rohpetroleum.

Einen wesentlichen und bestimmenden Anteil des Urteers bilden die Phenole.

Für die Beziehung, die zwischen Phenolgehalt und Urteerausbeute besteht, gilt für wahre Steinkohle der Satz[1]): Je höher die Teerausbeute, desto höher der Phenolgehalt. Bei Steinkohlen mit 10—12 % Teerausbeute hat man einen Phenolgehalt von 35—50 % im Urteer, und zwar gilt dies für alle Kohlen, seien sie aus Oberschlesien, aus dem Ruhrbezirk oder von der Saar. Kohlen mit 8—10 % Teerausbeute liefern Urteer mit einem Phenolgehalt von rund 25—35 %. Westfälische Fettkohle mit 3 bis $5\frac{1}{2}$ % Teerausbeute liefert einen Teer, der 15—25 % Phenole enthält.

In dem komplizierten Gemisch der Phenole sind bis jetzt nachgewiesen worden: Karbolsäure mit 0,06—0,24 %, die drei isomeren Kresole mit zusammen 1—2 % und Brenzkatechin mit etwa $\frac{1}{4}$ % des Gesamt-Urteers. Die Phenole sind entsprechend ihrem Siedepunkt über sämtliche von 180—300 ° C siedende Fraktionen des Urteers ziemlich gleichmäßig verteilt.

Untersuchung. Sie ist im folgenden nur so weit behandelt, als sie zur Charakterisierung und Unterscheidung des Urteers gegenüber den gewöhnlichen Steinkohlenteeren nötig ist. Ausführlicheres über die Aufarbeitung des Urteers durch Destillation, sowie die Reinigung der Fraktionen und Darstellung verschiedener Produkte kann in der Literatur[2]), insbesondere in der Monographie von W. Gluud, nachgesehen werden, der auch die folgenden Angaben entnommen sind.

---

1) Vgl. Gluud, a. a. O., S. 64.
2) Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle (F. Fischer).

a) Naphthalinprobe.

In richtiger Weise hergestellter Urteer enthält kein Naphthalin. Zur Prüfung verfährt man folgendermaßen:

200 ccm des zu untersuchenden Teers werden in einem 1 1/2 Liter fassenden Rundkolben mit einem nicht zu starken Wasserdampfstrom von 100 °C destilliert. Das gut gekühlte Destillat wird aufgefangen. Letzteres geschieht zweckmäßig in 3 Teilen von je 250 ccm. Alle drei Destillate tragen eine auf dem Kondenswasser schwimmende Oelschicht. Erstarrt die Oelschicht eines der Destillate zu einer kristallinen Masse, so ist Naphthalin vorhanden, und die Destillation kann abgebrochen werden. Bei Teeren mit nur geringem Naphthalingehalt zeigen sich die Naphthalinkristalle erst im letzten der drei Destillate. Tieftemperaturteer liefert bei dieser Behandlung nur ölige Destillate. Mit dieser Probe gelingt es natürlich, auch festzustellen, ob Urteer etwa mit anderen Teeren verschnitten ist. Naphthalinfreier Teer ist jedoch nicht immer Urteer.

Einen weiteren Anhaltspunkt für die Beurteilung des Urteers bildet insbesondere

b) das spezifische Gewicht der Kohlenwasserstoffanteile.

Der Untersuchungsgang ist folgender:

Man schüttelt den Teer mit Petroläther, wodurch die Pech- und Asphaltstoffe abgeschieden werden. Die Petrolätherlösung wird alsdann durch Natronlauge von den sauren Bestandteilen befreit und bis 200 °C abdestilliert. Die von 200 bis 300 °C übergehenden Oele werden für sich aufgefangen; ihr spezifisches Gewicht beträgt bei Urteer 0,95 (20 °C), bei anderen Teeren 1 und darüber. Der bei obiger Behandlung über 300 °C siedende Rückstand schwimmt auf Wasser von 50 °C, falls es sich um Urteer handelte, im anderen Fall sinkt er in 50 °C warmem Wasser unter.

Schließlich bietet noch

c) die Bestimmung des Phenolgehalts

eine Handhabe zur Beurteilung des Urteers.

Die Phenole lassen sich ohne weiteres durch Schütteln des Urteers mit 10- oder 20-prozentiger Natronlauge ausziehen. Das Klardampfen der alkalischen Lösung und die Ausfällung der Phenole erfolgt genau in der später im Abschnitt VIII, Allgemeine Untersuchungsmethoden für Teeröle, unter Absatz 5a, Gehalt an sauren Oelen, beschriebenen Weise.

6. Oelgasteer.

Der bei der Herstellung des Oelgases durch pyrogene Zersetzung von Braunkohlenteerölen und Petroleumprodukten erhaltene Oelgasteer hat äußerlich viel Aehnlichkeit mit dem Steinkohlenteer. Er hat die gleiche tiefschwarze Farbe und besitzt ähnlichen Geruch wie der Steinkohlenteer, doch ist er viel dünnflüssiger und besitzt infolge eines geringeren Gehalts an asphaltartigen Bestandteilen in der Regel ein geringeres spezifisches Gewicht als dieser.

Die Menge des freien Kohlenstoffs ist mit etwa 20 % ungefähr dieselbe wie beim gewöhnlichen Teer. Ein wesentliches Merkmal ist der hohe Gehalt an Kohlenwasserstoffen der Fettreihe und entsprechend der Natur des Rohprodukts die fast völlige Abwesenheit phenolartiger und basischer Substanzen.

An Naphthalin, das sich besonders aus den Fraktionen von 250 bis 300 ° C ausscheidet, scheint er nicht unter 3—4 % zu enthalten. Der Gehalt an Anthrazen ist sehr verschieden; es gibt Teere, die völlig frei davon sind, andere enthalten 0,06—0,190 %.

Der Oelgasteer enthält gegenüber dem Steinkohlenteer verhältnismäßig mehr Toluol als Benzol. Die Benzolfraktion ist zumeist so stark mit Paraffinkohlenwasserstoffen vermengt, daß die Gewinnung von Reinbenzol mitunter erhebliche Schwierigkeiten macht.

In einem von Würth[1]) untersuchten Oelgasteer aus Gasöl der sächsisch-thüringischen Braunkohlenindustrie wurden alle charakteristischen Bestandteile des Steinkohlenteers mit Ausnahme von Akridin und Schwefelkohlenstoff nachgewiesen.

VII. Teerrückstand (Pech).

A) Eigenschaften und Bestandteile.

Das Pech bildet im allgemeinen eine tiefschwarze (pechschwarze) harzartige Masse mit muscheligem, mehr oder weniger glänzendem und sprödem Bruch. Die Eigenschaften des Pechs sind in erster Linie abhängig von dem Grad, bis zu welchem der Teer abdestilliert wurde, und man hat es in der Hand, eine sehr bestimmende und ausschlaggebende Eigenschaft des Pechs, die Härte, bezw. den Schmelzpunkt oder richtiger Erweichungspunkt, niedrig zu halten oder zu erhöhen, je nachdem man wenig oder viel Destillat abnimmt. Man kann natürlich auch zur Erzielung eines weichen Peches so arbeiten, daß man den Teer auf Hartpech abdestilliert und dieses nachträglich durch Zusatz minderwertiger Abfallöle auf den gewünschten Härtegrad bzw. Erweichungspunkt bringt. Das spezifische Gewicht ist je nach der Härte verschieden und schwankt im allgemeinen vom Weichpech zum Hartpech von 1,250 bis 1,330. Noch mehr aber ist das spezifische Gewicht von der Herkunft des Teers abhängig. So besitzt[2]) Wassergasteerpech nicht über 1,20, Vertikalretorten- und Kokereiteerpech 1,25 bis 1,275, Gasteerpech in der Regel über 1,30 bis 1,33 spez. Gew. Die Bestimmung des spezifischen Gewichts hat indessen nur selten praktische Bedeutung. Dagegen wird die Gehaltsbestimmung des „freien Kohlenstoffs“ zur Charakterisierung und Wertbemessung häufig ausgeführt. Ueber den „freien Kohlenstoff“ im Pech gilt das gleiche, was bereits beim Teer erwähnt wurde.

---

1) Würth, Inaug.-Dissertation, München, 1904. Untersuchung eines Oelgasteers. Vgl. Lunge-Köhler, 5. Aufl., Bd. 1, S. 205. Lunge-Berl, 6. Aufl., Bd. 3, S. 382.

2) Lunge-Berl, 6. Aufl., Bd. 3, S. 404.

In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist das Pech mehr oder weniger leicht löslich, schwerer in Aethyl- und Methylalkohol, leichter in Aether und Benzin, sehr leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol, am leichtesten und vollkommensten in Anilin- und Pyridinbasengemisch.

Das Pech enthält außer den Aschebestandteilen und dem unlöslichen, nicht flüchtigen „freien Kohlenstoff" in der Hauptsache die am schwersten und nicht unzersetzt flüchtigen bituminösen Bestandteile des Teers. Die chemische Natur dieser Stoffe ist noch sehr wenig erforscht. Es besteht aber begründete Aussicht, daß infolge des Interesses, das allgemein der Hydrierung der festen Kohlenwasserstoffe und den verschiedenen Destillationsrückständen zwecks Ueberführung derselben in ölige Produkte zugewendet wird, man auch bald über die Zusammensetzung des Steinkohlenteerpechs genauere Kenntnis erlangen wird.

Das Pech kommt fast ausschließlich in den folgenden drei Sorten mit den beistehenden Eigenschaften in den Handel:

Weichpech, Erweichungspunkt 40—60 ° C, ist bei gewöhnlicher Temperatur zähe und läßt sich nur bei niedriger Temperatur in Stücke schlagen. In der Sonne fließt es zusammen.

Brikettpech (mittelhartes Pech), Erweichungspunkt 60—75 ° C. Bei gutem Pech dieser Sorte soll der Gehalt an „freiem Kohlenstoff" bei einem aus Gasteer gewonnenen höchstens 30 %, bei einem aus Kokereiteer erhaltenen höchstens 25 % betragen. Der Verkokungsrückstand betrage höchstens 45 % und der Aschegehalt höchstens 0,5 %. Das Brikettpech ist bei gewöhnlicher Temperatur fest und läßt sich leicht in Stücke schlagen, die wenig scharfe Kanten zeigen, in der Sonne sinkt es zu einer formlosen Masse zusammen.

Hartpech, Erweichungspunkt über 75 ° C. Beim Zerschlagen zerfällt es in scharfkantige, klingende Stücke von mattem Glanz, welche sehr gut der Einwirkung der Sonne widerstehen.

B) Untersuchung.

1. Erweichungspunkt.

Hierfür sind eine Menge Methoden vorgeschlagen worden, die aber nach Kraemer und Sarnow[1]) fast alle unzuverlässig sind. Man benutzt jetzt ganz ausschließlich das von den Genannten ausgearbeitete Verfahren: In einem kleinen Blechgefäß mit ebenem Boden, das in einem Oelbad von ähnlicher Form hängt, schmilzt man bei ungefähr 150 ° C so viel von dem zu untersuchenden Pech, daß die Höhe der geschmolzenen Menge im Blechgefäß 7 mm beträgt. In diese taucht man das eine Ende eines etwa 10 cm langen, an beiden Enden eben geschliffenen, offenen Glasröhrchens von 6 mm lichter Weite bis zum Boden ein, läßt es darin so lange stehen, bis das an dem kalten Röhrchen anfangs erstarrte Pech wieder geschmolzen ist, schließt beim Herausnehmen die obere Oeffnung mit dem Finger und setzt das mit Pech gefüllte Ende des Röhrchens auf eine kalte Glasplatte. Nach dem Erkalten entfernt man das an der

1) Chem. Industrie 1903, 55.

äußeren Wand des Röhrchens haftende Pech und hat jetzt im Innern eine Pechschicht, deren Höhe 5 mm betragen muß. Auf diese gibt man 5 g Quecksilber aus einem dafür bestimmten Meßgefäß und hängt das so beschickte Proberohr in ein mit Wasser von 40 ⁰ C gefülltes Becherglas, das sich in einem zweiten weiteren, mit Wasser von gleicher Temperatur gefüllten Becherglas befindet (siehe Abb. 21). In das innere Becherglas taucht man das Thermometer so ein, daß sein Quecksilbergefäß in gleicher Höhe mit der Pechschicht im Röhrchen liegt, und erhitzt mit mäßiger Flamme derart, daß die Temperatur in 1 Minute um 1 ⁰ C steigt. Die Temperatur, bei der das Quecksilber die Pechschicht durchbricht, gilt als Erweichungspunkt des Pechs.

In strittigen Fällen, bei Schiedsanalysen, verfährt die „Verkaufsvereinigung für Teererzeugnisse, G. m. b. H.", Essen (V. f. T.), wie folgt: Die Pechschicht in den Schmelzröhrchen wird in der Weise hergestellt, daß man dieses senkrecht einspannt und einen gut in das Röhrchen passenden, gerade abgeschliffenen Glasstab in dieses von unten so weit einführt, bis er an einen oben aufgesetzten, mit übergreifendem Rande versehenen, 5 mm langen Metallstöpsel anstößt. Eine Durchschnittsprobe des Pechs wird hierauf in einem Tiegel auf dem Sandbad bei einer 150 ⁰ C nicht übersteigenden Temperatur geschmolzen und in den über dem Glasstab nach der Entfernung des Stöpsels entstandenen freien Raum vom Rande des Röhrchens aus hineingegossen. Nach dem Erkalten entfernt man den Glasstab und schneidet das an der äußeren Wand des Röhrchens haftende, sowie das überstehende Pech mit einem scharfen Messer ab. Die Weiterbehandlung des so vorbereiteten Röhrchens zur Ermittlung des Erweichungspunktes erfolgt, wie vorbeschrieben.

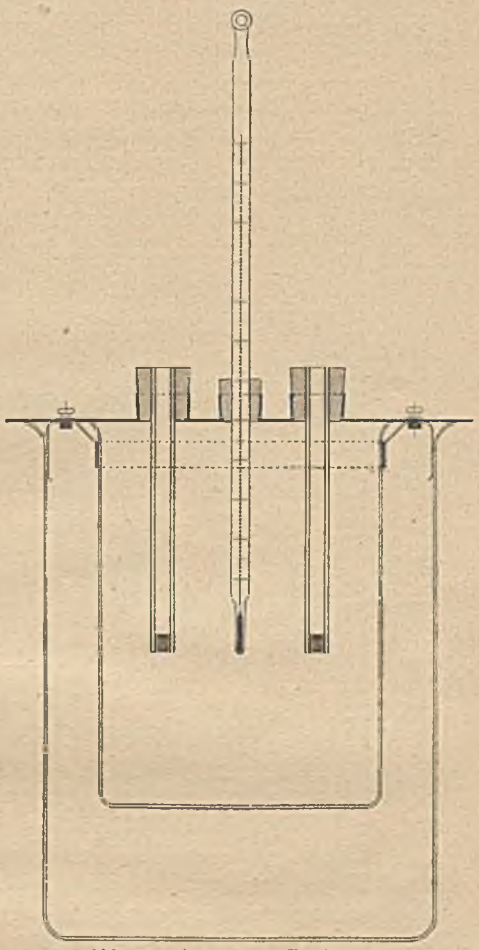

Abb. 21. Apparat zur Bestimmung des Erweichungspunktes des Peches nach Kraemer-Sarnow.

2. Bestimmung des freien Kohlenstoffs (Koksgehalt).

Die Grundlagen der Methode wurden bereits im entsprechenden Abschnitt beim Teer erörtert. Die Bestimmung wird dementsprechend

auch nach den Vereinbarungen der V. f. T. genau wie beim Teer beschrieben ausgeführt.

3. Bestimmung des Verkokungsrückstandes.

Zur Bestimmung des Verkokungsrückstandes und zur Beobachtung der Beschaffenheit desselben benutzt man ganz allgemein die zuerst von Muck[1]) empfohlene und von Brookmann[2]) modifizierte Methode:

Man erhitzt 1 g des fein gepulverten Pechs in einem Platintiegel von guter Oberflächenbeschaffenheit und 22 mm Bodendurchmesser und 35 mm Höhe mit übergreifendem, gut passendem, in der Mitte mit einem 2 mm weiten Loch versehenen Deckel in der 18 cm hohen Flamme eines einfachen Bunsenbrenners, wobei der Boden des Tiegels sich 6 cm über der Mündung der Brennerröhre befindet. Man hört mit dem Erhitzen auf, wenn sich über der Oeffnung des Tiegeldeckels beim Annähern einer zweiten Flamme kein Flämmchen mehr zeigt, was schon nach wenigen Minuten der Fall sein wird. Der Verkokungsrückstand wird nach dem Abkühlen im Exsikkator gewogen (V. f. T.).

4. Bestimmung des Aschegehaltes.

Der Aschegehalt wird zweckmäßig im Anschluß an die Bestimmung des Verkokungsrückstandes ermittelt, indem man die Probe im Platintiegel zuletzt unter Zuhilfenahme eines Gebläses glüht und die Asche nach dem Abkühlen im Exsikkator wägt (V. f. T.).

Falls man nur eine Aschebestimmung und, wie vielfach üblich, im Porzellantiegel oder -Schälchen ausführt, erhitzt man zuletzt unter Anwendung der Muffel wegen der schweren Verbrennbarkeit des gebildeten Kokses.

VIII. Destillate des Teers, Teerprodukte.

A) Allgemeine Untersuchungsmethoden für Teeröle.

1. Allgemeines und Probenahme.

Die nachstehenden Untersuchungsmethoden sind ganz allgemein auf alle Teeröle anwendbar. In der Regel begnügt man sich jedoch mit der Feststellung von nur einigen Eigenschaften eines Produkts, sei es, daß man damit eine Kontrolle des Betriebes auf Gleichmäßigkeit der Produkte ausüben oder ein Produkt identifizieren will. Von besonderer Bedeutung sind natürlich die Methoden, die über die Bewertung eines Erzeugnisses Aufschluß geben. So werden an Hand vereinbarter Untersuchungsverfahren die Erzeugnisse der „Verkaufsvereinigung für Teererzeugnisse, G. m. b. H., Essen“ (V. f. T.), in verschiedene Typen (Qualitätsarten und Klassen) eingereiht, je nachdem sie gewisse, festgelegte Eigenschaften besitzen. Im folgenden sind die Verfahren der V. f. T. neben den sonst allgemein

1) Ztschr. f. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen im Preuß. Staat, Bd. 37.
2) Ztschr. f. angew. Chem. 1904, 846.

gebräuchlichen Methoden zur Untersuchung der Teeröle aufgeführt und durch besonderen Hinweis gekennzeichnet.

Probenahme. Es mag einfach erscheinen, aus einem so gleichmäßigen Material, wie es die Teeröle zumeist sind, eine Probe zu entnehmen. Aber nur, wenn man sich überzeugt hat, daß das Produkt von fremden Verunreinigungen, wie Wasser, Schmutz, festen Ausscheidungen, frei ist, sind keine besonderen Vorsichtsmaßregeln bei der Probenahme erforderlich.

Ist dies jedoch nicht der Fall, so ist die Probe aus einer größeren Menge Teeröl, genau wie bei Teer (S. 64), mit dem Senkheber zu nehmen. Ein einzelnes Faß usw. wird zweckmäßig mittels eines Glasrohrs geprobt. Bei einiger Geschicklichkeit kann man hierzu ein einfaches, etwa 10 bis 12 mm weites, an beiden Enden offenes Glasrohr verwenden. Man kann sich das Arbeiten erleichtern, wenn man das untere Ende des Glasrohrs über der Flamme ein wenig einzieht und am oberen Ende einen Schlauch mit Quetschhahn anbringt. Zur Probenahme wird das an beiden Enden offene Rohr vertikal, ohne das Oel hierbei durchzumischen, langsam bis auf den Boden des Fasses getaucht. Dann wird das obere Ende mit dem Daumen der Hand, welche das Rohr hält, oder mit der Schlauchklemme verschlossen und wieder herausgezogen. Das außen haftende Oel wird abgewischt und die im Rohr enthaltene Durchschnittsprobe des Oels mitsamt Verunreinigungen in ein zur Aufnahme der Probe bestimmtes Gefäß entleert.

2. Spezifisches Gewicht.

Je nach dem erforderlichen Grad der Genauigkeit und der Menge des zur Untersuchung zur Verfügung stehenden Materials bedient man sich zur Ermittelung des spezifischen Gewichts verschiedener Instrumente.

Das Aräometer (die Senkspindel) ist besonders zur Betriebskontrolle geeignet. Infolge der Abhängigkeit des spezifischen Gewichts von der Temperatur des zur Untersuchung gelangenden Oels muß man, um vergleichbare Resultate zu erlangen, entweder stets bei derselben Temperatur arbeiten, oder die bei verschiedener Temperatur erhaltenen Werte sind durch Anbringung einer für die verschiedenen Oele besonderen Korrektur [1]) auf die Normaltemperatur $+ 15^0$ C umzurechnen.

Zweckmäßig benutzt man Aräometer, die am unteren Ende als Thermometer ausgebildet sind, und verfährt bei genauen Bestimmungen folgendermaßen [2]):

Das längere Zeit im Versuchsraum gehaltene Oel wird in entsprechend weite (etwa 5—6 cm) hohe Glaszylinder, welche lotrecht aufgestellt sind, eingefüllt. Man läßt die Aräometer langsam in das Oel hinabgleiten und

---

1) Allgemein ist die Korrektion für verschiedene Oele das Produkt aus Gewicht und Wärmeausdehnungskoeffizient. Aus der Formel $v = v_0 (1 + \alpha t)$ ergibt sich durch Einsetzen von $v = \frac{p}{d}$ und $v_0 = \frac{p}{d_0}$ die Beziehung $d_0 = d (1 + \alpha t)$, d. h. die Aenderung des spezifischen Gewichts für 1^0 beträgt αd. Für Teeröle beträgt α durchschnittlich 0,0008.

2) Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette, 5. Aufl., 1918, S. 2.

liest etwa $^1/_4$ Stunde danach die Oeltemperatur und bei frei schwebender Spindel in der Höhe des ebenen Flüssigkeitsspiegels, den man von unten her beobachtet, das spezifische Gewicht des Oels ab. Bei dunklen Oelen liest man am oberen, über den Flüssigkeitsspiegel herausragenden Wulstrand ab und zählt 0,0015 oder 0,0010 zu der abgelesenen Zahl hinzu, je nachdem die Papierskala des Aräometers kleiner oder größer als 16 cm ist.

Die Umrechnung des bei anderer Temperatur als bei 15° C beobachteten spezifischen Gewichts erfolgt dann durch Abziehen oder Zuzählen von 0,0008 für jeden Grad unter oder über der Temperatur von 15°.

Beispiel:

Abgelesenes Gewicht bei 20°	1,0740,
Korrektur für Niveauablesung	+ 0,0015,
5 × 0,0008 Korrektur für Temperatur . .	+ 0,0040,
Spezifisches Gewicht bei 15° C	= 1,0795.

Die „Teerölspindel", die vielfach im Fabrikbetrieb benutzt wird, erspart diese Umrechnung des spezifischen Gewichts, indem an Stelle der Wärmegrade des Thermometers die Zahl angegeben ist, die jeweils dem beobachteten spezifischen Gewicht zuzuzählen oder abzuziehen ist.

Die Westphal-Mohrsche Wage wird vorwiegend im Laboratorium zur schnellen und genauen Ermittlung des spezifischen Gewichts benutzt. Ihre Handhabung muß als bekannt vorausgesetzt werden.

Das Pyknometer dient zur genauesten Bestimmung des spezifischen Gewichts und wird auch vielfach bei sehr dickflüssigen Oelen verwandt, in welchen das Aräometer zu langsam niedersinkt. Stehen größere Mengen einer Probe zur Verfügung, so kann man sich jedes beliebigen zuverlässigen Meßkolbens als Pyknometer bedienen. Soll für besondere Zwecke das spezifische Gewicht selbst in der vierten Dezimale nur mit geringen Fehlern (0,0001 — 0,0004) behaftet sein, so benutzt man Pyknometer der nebenstehenden Form[1]), die bei einem Fassungsvermögen von 10 ccm, und sofern sie sich bei der Nachprüfung als genau gearbeitet zeigen, jede Rechnung ersparen, da sich das spezifische Gewicht durch Division des absoluten Gewichts der Oelfüllung durch 10 ohne weiteres ergibt. (Abb. 22.)

Abb. 22. Pyknometer.

3. Wassergehalt.

Den Wassergehalt bestimmt man am genauesten nach der von Hofmann-Marcusson angegebenen Methode der Destillation mit Xylol[2]). Eine gewogene Menge Oel (100 g — bei wasserreichen Oelen entsprechend weniger) wird unter Vorlegung eines graduierten, unten eng ausgezogenen

1) Holde, S. 3. — Lunge-Berl, Bd. 3, S. 582.
2) Holde, S. 104.

Zylinders im Oelbad mit etwa 50 % seines Gewichts an Xylol, das vorher durch Schütteln mit Wasser gesättigt wurde, dem aber keine Wassertropfen beigemischt sein dürfen, unter Zugabe von Bimssteinstückchen destilliert, bis etwa 80—90 ccm übergegangen sind. Die Menge des Wassers wird nach Ausspülen des inneren Kühlrohrs mit Xylol und Abstoßen der an der oberen Wandung des Zylinders haftenden Wassertropfen mit einem dünnen Glasstab nach kurzem Erwärmen der Vorlage und Wiederabkühlen auf Zimmerwärme direkt abgelesen (Abb. 23).

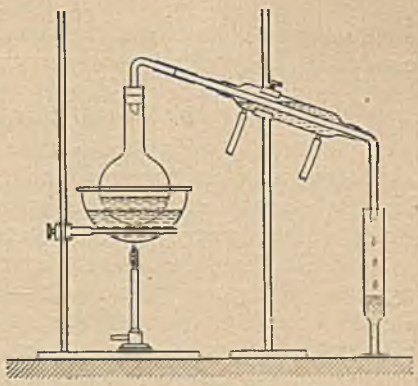

Abb. 23. Apparat zur Bestimmung des Wassergehaltes nach Hofmann-Mercusson.

Im allgemeinen bedient man sich jedoch zur Bestimmung des Wassergehalts mit hinreichender Genauigkeit des Verfahrens der V. f. T.: 100 ccm der zu untersuchenden Probe werden unter Zusatz von 50 ccm Xylol aus einer kleinen Metallblase bis 180° destilliert, das Destillat wird in einem graduierten Zylinder aufgefangen. Der Wassergehalt wird unmittelbar in Gewichtsprozenten abgelesen.

4. Siedeanalyse.

Die Siedeanalyse, auch Siedepunktsbestimmung genannt, d. i. die Bestimmung der Siedegrenzen, innerhalb deren ein Produkt destilliert, wird nicht nach einer Einheitsmethode ausgeführt. Je nach der Natur des betreffenden Produkts, und mitunter auch je nach der Herkunft desselben, bedient man sich verschiedener Verfahren.

a) Destillation in der Glasretorte.

Die Bestimmung des Siedepunkts erfolgte früher allgemein in gläsernen tubulierten Retorten der allbekannten Form. Hierbei wurde das Thermometer entweder bis auf den Boden der Retorte in die Flüssigkeit eingesenkt oder nur bis auf einige Zentimeter oberhalb des Flüssigkeitsspiegels. Die verschiedene Stellung des Thermometers, eine größere oder kleinere Flamme, können aber erhebliche Abweichungen in den Resultaten — insbesondere bei niedrigsiedenden Oelen — erzeugen. Diese Art der Destillationsprobe wird heute nur noch bei hochsiedenden Imprägnierölen angewandt. Die Vereinbarungen der preußischen Eisenbahnverwaltung (1905) und der V. f. T. lauten:

Eine tubulierte gläserne Retorte von etwa 300 ccm Inhalt, die mit einem in ganze Grade geteilten, von 0 bis 360° reichenden Thermometer versehen ist, dessen Quecksilbergefäß sich 2 cm über dem Flüssigkeitsspiegel befindet, wird mit einem stumpfwinklig gebogenen Vorstoß verbunden und an einem Stativ über einem Drahtnetz befestigt. Die Retorte wird mit 100 ccm Oel beschickt. Zur Heizung dient ein Bunsenbrenner, der so zu regulieren ist, daß in der Sekunde etwa zwei Tropfen übergehen. Das Destillat wird in dem zur Einfüllung benutzten Zylinder aufgefangen

und in Volumprozenten abgelesen. Die Ablesung erfolgt jedesmal bei erreichter Beobachtungstemperatur ohne Unterbrechung der Destillation.

b) Destillation in der Kupferblase.

Ganz allgemein anwendbar zur Bestimmung des Siedepunkts von Teerölen ist der Apparat zur Bestimmung der Siedegrenze von Handelsbenzolen, wie er von Kraemer und Spilker (Muspratt, Bd. 4, 8. Aufl., S. 35) beschrieben wird[1]) (Abb. 24 u. 25):

I. Das Siedegefäß besteht aus einer kugelförmigen Blase von etwa 150 ccm Inhalt und ist aus 0,6—0,7 mm starkem Kupferblech angefertigt. Der Durchmesser beträgt etwa 66 mm. Der Stutzen zur Aufnahme des Siederohrs ist 25 mm lang, unten 20 mm, oben 22 mm weit.

II. Das gläserne Siederohr von etwa 14 mm lichter Weite und 150 mm Länge ist in der Mitte kugelförmig erweitert. Das Ansatzrohr von 8 mm lichter Weite ist 10 mm über der Kugel fast rechtwinklig angeschmolzen.

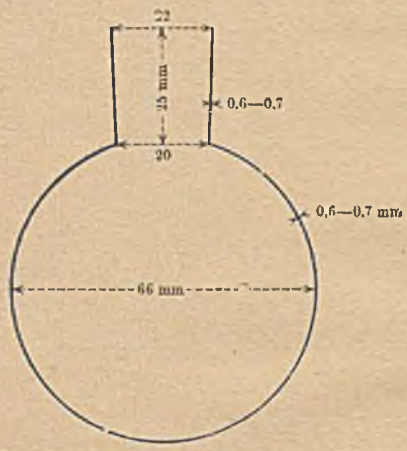

Abb. 24. Siedepunktsblase.

III. Die Blase steht auf einer Asbestplatte mit einem kreisförmigen Ausschnitt von 50 mm Durchmesser. Der Ofen ist 10 mm vom oberen Rande mit vier runden Oeffnungen zum Austritt der Verbrennungsgase versehen. Zum Erhitzen dient ein einfacher Bunsenbrenner von 7 mm Oeffnung, dessen Flamme bei jeder Hahnstellung blau brennen muß.

Als Beginn des Siedepunkts wird diejenige Temperatur angenommen, bei welcher der erste Tropfen des Destillats aus dem Kühlrohr in den Vorstoß fällt. Als Ende der Destillation kann man je nach Uebereinkunft diejenige Temperatur bezeichnen, bei welcher 90 oder 95 oder höchstens 98 ccm übergegangen sind. Bei technischen Produkten begnügt man sich fast ausschließlich mit der Bestimmung von 90 % Destillat, während bei Reinprodukten die Temperatur, bei welcher 95 oder 98 % überdestilliert sind, meist als Endpunkt gewählt wird. Die noch bisweilen gebräuchliche Bestimmung derjenigen Temperatur, bei welcher „alles" übergegangen, d. h. der Boden des Siedegefäßes „trocken" geworden ist, kann wegen der rein subjektiven Auffassung des Eintretens dieser Erscheinung nicht als zuverlässige Bestimmung angesehen werden.

IV. Der anzuwendende Liebigsche Kühler hat eine Länge von 800 mm Länge und ist so geneigt, daß der Ausfluß sich 100 mm tiefer befindet als der Eingang.

V. Die Füllung besteht aus 100 ccm. Die Destillation ist so zu leiten, daß in der Minute 5 ccm übergehen (also in der Sekunde zwei

1) Vgl. auch Spilker, Kokerei und Teerprodukte, 3. Aufl., S. 107. — Lunge-Berl, Bd. 3, S. 410. — Holde, S. 467.

Tropfen). Es wird ununterbrochen weiter destilliert, bis das vorgelegte Meßgefäß bis zur Marke 90, 95 oder 98 gefüllt ist.

VI. Das Thermometer soll dünn im Glase sein; der äußere Durchmesser darf nicht mehr als der halbe Durchmesser des Siederohrs betragen. Das Quecksilbergefäß soll sich in der Mitte der Kugel des Siederohrs befinden.

Im allgemeinen benutzt man Thermometer mit durch eine Schraube verstellbarer Skala, die vor jedesmaliger Benutzung durch das vorschriftsmäßige Destillieren von destilliertem Wasser auf 100° C eingestellt werden, sobald 60 ccm übergegangen sind. Ein so normiertes Thermometer zeigt als Siedepunkt von Reinbenzol 80°, von Reintoluol 110°. Man kann jedoch auch ein gewöhnliches Thermometer (mit einem Normalthermometer verglichen) verwenden. Bei einem solchen Thermometer kommt aber eine Berichtigung des herrschenden Barometerstandes in Betracht[1]).

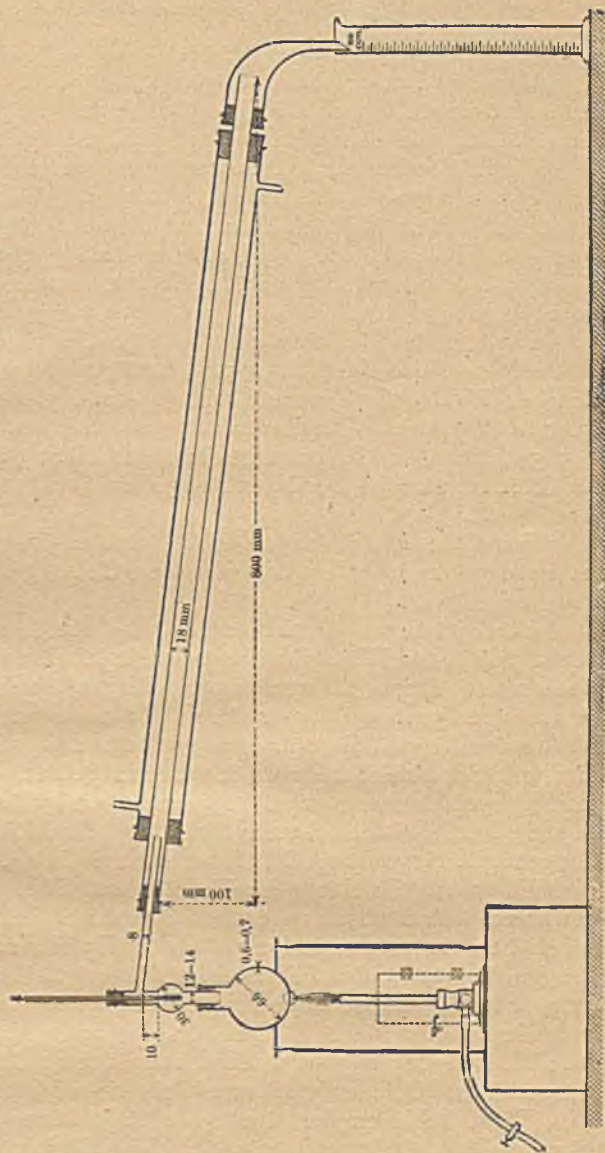

Abb. 25. Benzoluntersuchungsapparat.

Diese Methode wird von der V. f. T. für sämtliche Teeröle mit Ausnahme einiger Imprägnieröle vorgeschrieben.

1) Lenders (Chem. Ind. **1889**, Nr. 8) hat durch eingehende Versuche die Korrektionswerte für verschiedene Kohlenwasserstoffe unter verschiedenen Bedingungen ermittelt. Nähere Angaben hierüber können auch bei Spilker, 3. Aufl., S. 109, und Lunge-Berl, Bd. 3, S 412, nachgesehen werden.

5. Gehalt an sauren Oelen und Basen.

a) Saure Oele.

Mit dem Sammelnamen „saure Oele" bezeichnet man den in Aetzalkalien löslichen Anteil der Teeröle, der in der Hauptsache aus Phenol (Karbolsäure) und seinen Homologen (Kresolen) besteht.

Die Methoden zur Bestimmung der sauren Oele beruhen alle auf dem erwähnten Verhalten derselben gegen Aetzalkalien. Die in der Technik allgemein übliche elegante und leicht ausführbare Methode, die auch gute, übereinstimmende Vergleichsresultate liefert, ist die sogenannte „Differenzmethode" [1]); sie wird nach der genauen Anweisung der V. f. T., wie folgt, ausgeführt:

100 ccm des Teeröls werden wie bei der Siedeanalyse überdestilliert, bis die Menge des Destillats 95 % beträgt. Das Destillat wird, nachdem etwaiges Wasser entfernt ist, mit 50 ccm Xylol verdünnt und in einem 250 ccm fassenden Meßzylinder mit 100 ccm Natronlauge vom spez. Gew. 1,15 5 Minuten kräftig durchgeschüttelt. Nach ½ stündigem Stehen wird die Volumenzunahme der Natronlauge als Prozente des Oels an Phenolen abgelesen.

Für Oele mit mehr als 20 % sauren Oelen werden für je 10 % des zu erwartenden Gehalts an sauren Oelen 50 ccm der obigen Natronlauge angewandt.

Zur genaueren Bestimmung [2]) wird die Lauge scharf vom Oel getrennt, auf dem Wasserbad unter zeitweiligem Ersatz des verdampften Wassers so lange „klargedampft", bis in einer Probe von 5 ccm auf Zusatz von 50 ccm Wasser keine Trübung mehr erfolgt. Nach dem Erkalten wird mit Salzsäure angesäuert und mit Kochsalz ausgesalzen oder mit Schwefelsäure von 60 ° Bé ausgefällt. Das Volumen der ausgeschiedenen Phenole wird gemessen und für jedes Kubikzentimeter derselben 1 % in Rechnung gestellt. Das Mittel aus beiden Bestimmungen gilt als wahrer Gehalt an sauren Oelen.

Es ist in der Natur der Teeröle und Phenole begründet, daß beide Verfahren keine absolut genauen Resultate liefern. Einmal lösen sich, selbst bei Zugabe von Benzol oder Xylol, nicht ganz unbedeutende Mengen Teeröl in der Phenolnatronlauge, und dann nehmen die durch Säure aus der Lauge abgeschiedenen Phenole stets Wasser auf, so daß in beiden Fällen beim Ablesen der Volumzunahme der Natronlauge und beim Messen der abgeschiedenen sauren Oele immer eine etwas größere Menge saurer Oele ermittelt wird, als sie wirklich vorhanden ist.

Diese Fehlerquellen sucht die sogenannte gravimetrische Methode zu vermeiden, indem die aus der klargedampften Lauge abgeschiedenen sauren Oele durch Ausschütteln mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung verdampft und der Rückstand zur Wägung gebracht wird. Aber auch diese Methode hat ihre Mängel. Bei wiederholtem Ausäthern der Phenol-Kresol-Natronlauge — zwecks Entfernung der darin gelösten Kohlenwasserstoffe, das vielfach an Stelle des „Klardampfens" empfohlen

---

1) u. 2) Spilker, 2. Aufl., S. 101; 3. Aufl., S. 99. Muspratt, Bd. 8, S. 18. Holde, S. 462. Lunge-Berl, Bd. 3, S. 393.

wird, können leicht geringe Mengen saurer Oele entfernt werden, da die Phenol-Kresol-Natronsalze insbesondere in schwachen Laugen zum Teil dissoziiert sind. Ferner ist die Flüchtigkeit auch der höheren Phenole beim Eindampfen einer ätherischen Lösung in einer offenen Schale auf dem Wasserbad schon recht merklich. Dieser Verdampfungsverlust wird allerdings zum Teil ausgeglichen durch das Festhaltungsvermögen der Phenole für organische Lösungsmittel (Aether usw.).

Die geschilderten Verhältnisse bei der Bestimmung der sauren Oele hat A. Lazar[1]) neuerdings genauer untersucht. Neben einer abgeänderten gravimetrischen Methode, bei der ein bestimmter Ueberschuß fünfprozentiger Lauge und bestimmte Aethermengen angewandt werden, die mit besonderer Vorsicht aus einem Kölbchen abdestilliert werden, empfiehlt er folgende abgeänderte Differenzmethode:

In einen Zylinder von 200 ccm Inhalt mit eingeschliffenem Stopfen und genauer Einteilung in $^1/_2$ ccm füllt man 150 ccm fünfprozentige NaOH, 25 ccm Oel und 25 ccm Benzol ein. Um das Einfüllen der Lauge, deren Volumenzunahme man ja messen will, recht genau zu machen, wendet man einen kleinen Kunstgriff an. Man füllt zuerst nur etwa 140 ccm Lauge ein, schichtet dann die 25 ccm Benzol darüber. Der unscharfe Meniskus der Lauge verschwindet, und die Berührungsfläche beider Flüssigkeiten erscheint als gerader Strich; nun läßt man den Rest der Lauge aus einer Pipette tropfenweise zufließen, bis der Trennungsstrich haarscharf auf 150 ccm einsteht. Dann erst gibt man das Oel hinzu und schüttelt kräftig durch. Die Schichten trennen sich schnell, und nach $^1/_2$ Stunde liest man die Volumenzunahme der Lauge ab. Nach der Ablesung gießt man das Ganze möglichst quantitativ in einen Scheidetrichter von $^1/_4$ Liter Inhalt um — Nachspülen ist zu vermeiden, da sich die Konzentrationsverhältnisse nicht ändern dürfen —, läßt nach gutem Absitzen die Lauge in einen Destillierkolben ab, fügt Siedeperlen hinzu und destilliert so lange, bis außer dem Benzol 3 ccm Wasser mit übergegangen sind. Zum Auffangen des Destillats dient ein zur Wasserbestimmung in Oelen gebräuchlicher Zylinder nach Hofmann-Marcusson. Die übergegangene Benzolmenge wird auf die bei der Volumenablesung gefundene Zahl in Rechnung gesetzt. Hat man bereits vorher, was ja bei Oelanalysen die Regel ist, den Wassergehalt des Oels nach Hofmann-Marcusson festgestellt, so berücksichtigt man auch diesen bei der Berechnung des Phenolgehalts aus der Volumenzunahme der Lauge.

Beispiel. Phenolbestimmung in einem phenolreichen Urteerdestillat:

25 ccm Oel,
25 „ Benzol,
150 „ fünfprozentige NaOH,

gut durchgeschüttelt und $^1/_2$ Stunde absitzen gelassen.

Gefundene Volumenzunahme der Lauge 7,9 ccm, was einem scheinbaren Phenolgehalt von 31,6 % entspricht. Beim Abtreiben der Lauge gingen 0,9 ccm Benzol über. Mithin beträgt der wahre Phenolgehalt

$$4 \cdot (7{,}9 - 0{,}9) = 28 \text{ Volumprozent.}$$

---

1) Chem.-Ztg. 1921, 197.

b) Basen.

Unter dem Namen „Basen" faßt man die in verdünnten Mineralsäuren löslichen Anteile der Teeröle zusammen. Ihrer chemischen Natur nach bestehen die Basen aus Pyridin und Chinolin und deren Homologen. Zur Bestimmung der Basen[1]) wird das von sauren Oelen befreite Teeröl mit 30 ccm 30 prozentiger Schwefelsäure gut durchgeschüttelt und die Volumzunahme bestimmt. Wie bei der Prüfung auf Säuregehalt kann man auch hier durch Klardampfen und vorsichtiges Zusetzen von überschüssiger Natronlauge vom spez. Gew. 1,4 oder konzentriertem Ammoniak die Basen abscheiden und auf diese Weise eine Kontrolle ausüben.

6. Heizwert.

Da die Teeröle teils als Heizstoff („Heizöle") in Heizanlagen, teils als Treibmittel („Treiböle") in Explosionsmotoren (Dieselmotoren) benutzt werden, ist für die Beurteilung ihres Wertes vor allem die Kenntnis der in ihnen vorhandenen chemischen Energie, ihres Heizwertes, notwendig.

Dieser beträgt bei Teerölen im allgemeinen etwa 9300 cal und soll nicht unter 8900 cal betragen. Der Heizwert wird allgemein und auch bei der V. f. T. in der kalorimetrischen Bombe nach Berthelot-Mahler bestimmt; es wird der untere Heizwert angegeben. Das Nähere hierüber ist bereits bei der Heizwertbestimmung der Kohle gesagt.

7. Flammpunkt.

An der Oberfläche brennbarer Oele bilden sich schon weit unterhalb ihrer Siedetemperatur brennbare Dämpfe, die sich bei Annäherung einer Flamme entzünden. Der Temperaturgrad, bei dem dies erfolgt, ist der Flammpunkt. Die Bestimmung des Flammpunktes ist wichtig zur Beurteilung des Grades der Feuergefährlichkeit und Flüchtigkeit eines Produkts.

Die Flammpunkte einiger feuergefährlicher Flüssigkeiten betragen nach Holde[2]):

Benzine mit Siedegrenzen 50—60 °C Flammpunkt unter — 58 °C; 60—78 °C Flammpunkt — 39 °C; 70—88 °C Flammpunkt — 45 °C; 80—100 °C Flammpunkt — 22 °C; 100—150 °C Flammpunkt + 10 °C.

Absoluter Alkohol + 12 °C bei 768 mm.

94 gewichtsprozentiger Alkohol + 18 °C, Benzol — 8 °C (710 bis 713 mm), Terpentinöl 30—32 °C.

Für verschiedene handelsübliche Teeröle darf der Flammpunkt nicht unterhalb einer vereinbarten Temperaturgrenze liegen. Er soll z. B. betragen für:

Gewöhnliches Teeröl mindestens 65 °C, Treiböl mindestens 65 °C, Marine-Heizöl mindestens 75 °C, Eisenbahn-Teerfettöl mindestens 110 °C.

---

1) Spilker, 2. Aufl., S. 101; 3. Aufl., S. 99. Muspratt, Bd. 8, S. 18. Holde, S. 463. Lunge-Berl, S. 393.
2) Holde, S. 166.

Der Flammpunkt wird im allgemeinen bei Teerölen im Pensky-Martensschen Apparat bestimmt (Abb. 26). Da dem Apparat stets eine genaue Gebrauchsanweisung beigegeben wird, erübrigt es sich, an dieser Stelle näher darauf einzugehen[1]). Erwähnt sei jedoch ein Umstand, der gelegentlich zu völlig fehlerhafter Bestimmung des Flammpunkts Anlaß geben kann, wenn der Beobachter den Apparat kritiklos benutzt. Bekanntlich wird die Anwesenheit brennbarer Dämpfe auf der Oeloberfläche durch zeitweiliges kurzes Eintauchen eines Zündflämmchens in den Oelbehälter des Apparats ermittelt. Erlischt hierbei das Zündflämmchen, was bei wasserhaltigen Oelen oder zufälligen äußeren Ursachen der Fall sein kann, so ist es sehr wohl möglich, daß in diesem Moment etwas Gas in den Oelbehälter gelangt, besonders wenn das Zündflämmchen unvorschriftsmäßig groß oder gar mit Preßgas gespeist ist. Die Leuchtgasansammlung kann schließlich bei einem erneuten Zündversuch entflammen und so zu arger Täuschung Anlaß geben.

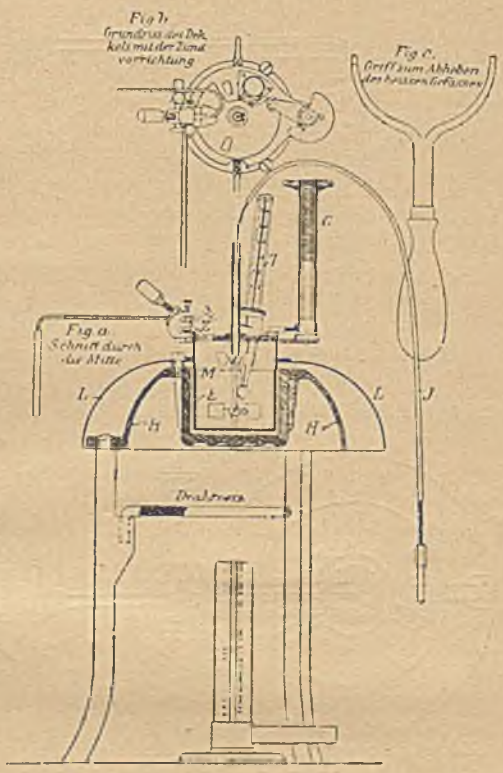

Abb. 26. Pensky-Martensscher Flammpunktsprüfer. Durchschnitt.

Hat man wenig Oel zur Verfügung, oder will man bequemer und schneller arbeiten unter Verzicht auf äußerste Genauigkeit, so stellt man den Flammpunkt im Tiegel fest. Ganz hoch siedende Körper lassen sich zudem nur schwer im Pensky-Martensschen Apparat untersuchen. Zweckmäßig verwendet man hierbei ein Thermometer mit rundem Quecksilbergefäß, damit dieses ganz von Oel bedeckt ist. Man erhitzt das Oel, das sich in einem Porzellantiegel befindet, vorsichtig, vor Zugluft geschützt, im Sandbad und fährt mit einem kleinen Flämmchen von 2° zu 2° C einige Millimeter über der Oberfläche des Oeles hin. Der Punkt, bei dem die Dämpfe entflammen, ist der Flammpunkt, derjenige, bei dem das Oel selbst dauernd brennt, der Zündpunkt oder Brennpunkt; er liegt höher als der Flammpunkt. Sehr gleichartige Resultate erhält man mit dem

1) U. a. Holde, S. 57. — Lunge-Berl, Bd. 3, S. 608.

Apparat von Marcusson[1]) (Abb. 27). Der im Tiegel bestimmte Flammpunkt liegt durchweg um einige Grad höher[2]) als der im Pensky-Martens-Apparat.

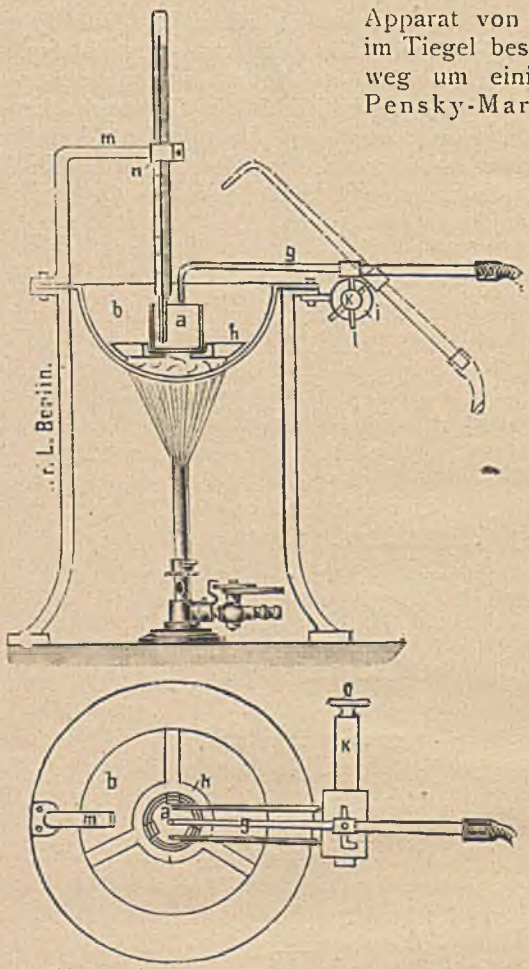

Abb. 27. Apparat von Marcusson zur Bestimmung des Flammpunktes im Tiegel.

8. Zähigkeit (Viskosität).

Die Kenntnis der Zähigkeit oder inneren Reibung der Oele ist in mancher Hinsicht bei ihrer technischer Verwendung und Beurteilung von Bedeutung.

Bei Schmierölen gibt sie einen Anhalt über ihre Eignung für leichte oder schwere Maschinenöle, Zylinderöle usw. Beim Befördern von Oelen durch Rohrleitungen ist die Zähflüssigkeit bestimmend für den zu wählenden Durchmesser und den aufzuwendenden Druck.

Da die innere Reibung von Flüssigkeiten in einer im absoluten Maß ausgedrückten Kraft bis jetzt nur in sehr zerbrechlichen oder komplizierten Apparaten ermittelt werden kann[3]), begnügt man sich in der Praxis mit der Ermittlung der „relativen Zähflüssigkeit". Diese kann auf einfachere Weise mit stabilen Geräten ausgeführt werden, indem die Auslaufszeiten der Oele bei bestimmter Temperatur, z. B. bei 20 ° C, 50 ° C u. dgl., mit der Auslaufszeit von Wasser bei derselben Temperatur verglichen werden.

Der Quotient $\frac{\text{Auslaufszeit des Oels}}{\text{Auslaufszeit des Wassers}}$ entspricht der Viskosität.

Der hierfür in Deutschland gebräuchlichste Apparat ist das Viskosimeter von Engler (Abb. 28). Die Viskosität nach Engler, „der Englergrad", ist noch nicht gleichbedeutend mit der Zähigkeit der Oele, doch kann man aus

1) Holde, S. 59. — Lunge-Berl, Bd. 3, S. 611.
2) Holde, S. 62.
3) Holde, S. 10. Ostwald-Luther, Physiko-Chemische Messungen, 2. Aufl., 1902, S. 260.

der Englerzahl die Zähigkeit berechnen. Ubbelohde hat hierfür „Tabellen zum Englerschen Viskometer“ (Verlag von S. Hirzel, Leipzig) aufgestellt, welche direkte Ablesung gestatten. Auf die Konstruktion und Handhabung des Apparats braucht hier nicht näher eingegangen zu werden, da die Gebrauchsanweisung jedem Apparat beigegeben ist und Ausführlicheres über die Benutzung in den Handbüchern von Holde und Lunge-Berl nachgesehen werden kann.

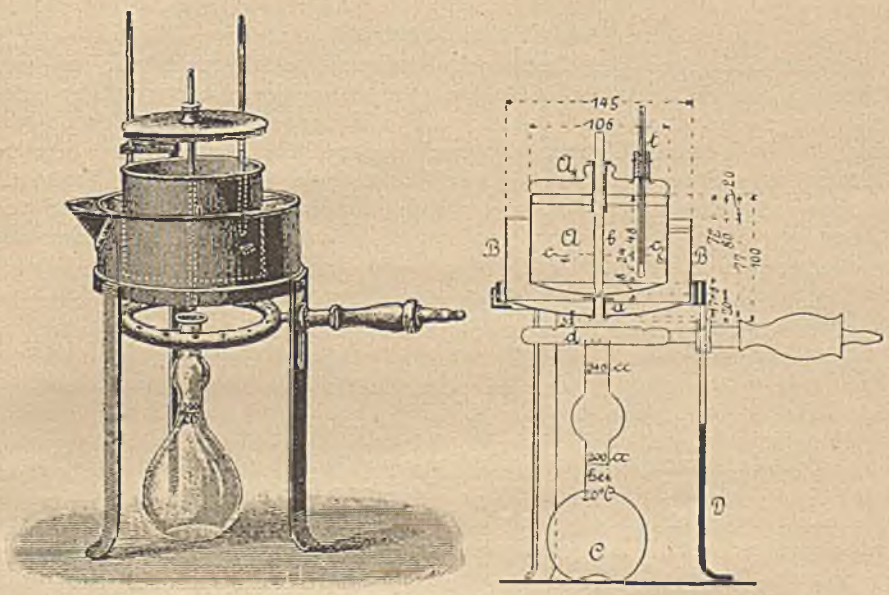

Abb. 28. Viskosimeter von Engler.

9. Stockpunkt (Kältepunkt).

Bei abnehmender Temperatur werden auch die Teeröle dickflüssiger und erstarren schließlich vollständig. Dieses Verhalten in der Kälte ist natürlich von der Zusammensetzung der Oele abhängig und schwankt bei den verschiedenen Oelen in sehr weiten Grenzen.

Der Stockpunkt, d. i. diejenige Temperatur, bei der das Oel noch flüssig ist, wird allgemein und auch nach der Anweisung der V. f. T. mittels des von Hofmeister beschriebenen einfachen Reagensglasverfahrens [1]), wie folgt, ermittelt:

Das in einem mit Thermometer versehenen, zu etwa einem Drittel gefüllten Reagensglas von 15 mm lichter Weite befindliche Oel wird in einer Kältemischung bis zur völligen Erstarrung abgekühlt. Durch vorsichtiges Herausnehmen aus der Kältemischung und langsames Erwärmenlassen durch die Außenluft unter geringem Neigen des Reagensglases läßt sich feststellen, bei welcher Temperatur das Oel zu fließen beginnt.

---

1) Holde, S. 51. Lunge-Berl, Bd. 3, S. 599.

10. Satzfreiheit und Gehalt an Ausscheidungen (auch Naphthalin).

Damit eine betriebsichere Verwendung der Heiz- oder Treiböle gewährleistet ist, dürfen diese bei bestimmten Wärmegraden nur eine gewisse Menge kristalline Ausscheidungen absetzen; auch die Kenntnis des Naphthalingehalts der Oele ist aus diesem Grund erwünscht. Die dahingehenden Untersuchungsverfahren der V. f. T. lauten:

a) Ohne Destillation.

Der Satzgehalt des Oels wird bestimmt, indem man 100 ccm Oel unter Umrühren auf dem Wasserbad bis zum Verschwinden aller Ausscheidungen anwärmt und hierauf auf die vorgeschriebene Temperatur abkühlt. Bei dieser Temperatur wird sodann die Probe unter öfterem Umrühren $^1/_2$ Stunde stehen gelassen, worauf die entstandenen Ausscheidungen möglichst rasch vom Oel durch Abnutschen getrennt und durch Aufstreichen auf einen porösen Tonteller von 150 mm Durchmesser trocken gepreßt werden.

Bei Solvayöl beträgt die Zeit der Abkühlung auf 0 °C $^1/_4$ Stunde, bei Teerfettöl für die Eisenbahn ohne Umrühren 2 Stunden.

b) Mit Destillation.

(Bestimmung des Naphthalingehalts.)

Bei der nach Art der Siedeanalyse vorgenommenen Destillation von 100 ccm des Oels wird die von 180—250 °C übergegangene Fraktion gesondert aufgefangen und nach dem Erkalten $^1/_2$ Stunde lang in Eiswasser gestellt. Das ausgeschiedene Naphthalin wird mit der Saugpumpe rasch vom Oel getrennt und durch Aufstreichen auf einen porösen Tonteller von 150 mm Durchmesser vom Rest des Oels befreit. Nach 2 Stunden wird das Naphthalin mit einem Spatel abgenommen und gewogen.

11. Unlösliches.

Der sogenannte „unlösliche" Anteil der Teeröle, der von den mechanischen Verunreinigungen zu unterscheiden ist, besteht in der Hauptsache aus hochmolekularen Kohlenwasserstoffen („freiem Kohlenstoff").

Bei Teerölen, die für gewisse Zwecke aus einer Mischung von Oel und Pech bereitet sind, kann der Gehalt hieran bis 4 % betragen. Die Bestimmung des Unlöslichen erfolgt nach der Anweisung der V. f. T.

a) Quantitative Bestimmung.

25 g des Oels werden mit 25 ccm Xylol kräftig durchgeschüttelt, auf ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter gegeben und mit heißem Xylol gründlich nachgewaschen. In der Regel genügen hierfür 100 ccm, die in kleinen Anteilen aufgegossen werden. Nach dem Trocknen ergibt die Gewichtszunahme des Filters den Gehalt an in Xylol unlöslichen Bestandteilen.

b) Tupfprobe.

Beim Vermischen von gleichen Raumteilen Benzol und Oel muß die Lösung klar bleiben, ohne mehr als Spuren unlöslicher Körper auszuscheiden. Zwei Tropfen dieser Mischung, sowie auch des unvermischten Oels, müssen auf mehrfach zusammengefaltetes Filtrierpapier gebracht, von diesem vollständig aufgesogen werden, ohne mehr als Spuren, d. h. ohne einen deutlichen Fleck ungelöster Stoffe zu hinterlassen.

12. Mechanische Verunreinigungen.

Mechanische Verunreinigungen werden durch Filtrieren nachgewiesen. Kristallinische Ausscheidungen sind vorher durch Anwärmen der Oelprobe in Lösung zu bringen (V. f. T.).

13. Verkokungsrückstand.

Der Verkokungsrückstand wird wie beim Pech nach Brookmann-Muck bestimmt (V. f. T.).

14. Asche.

10—15 g des Oels werden in einem vorher geglühten und gewogenen Porzellantiegel vorsichtig erhitzt, bis beim Nähern einer Zündflamme die Oberfläche des Oels weiterbrennt. Das Erhitzen wird dann so lange mit kleiner Flamme fortgesetzt, bis alle flüchtigen Teile verbrannt sind. Der kohlige Rückstand wird zuletzt mit starker Flamme bei teilweise bedecktem Tiegel bis zur vollständigen Veraschung geglüht und dann gewogen (V. f. T.).

15. Mischbarkeit mit Mineralöl.

Zur Ausführung dieser nur bei Teerfettöl anzuwendenden Untersuchung werden 10 ccm der Probe mit 5 ccm klarem Mineralöl in einem kleinen Schüttelzylinder gemischt und kräftig geschüttelt. Wenige Tropfen der Mischung auf ein Uhrglas gegossen dürfen auch nach längerem Stehen keine mit unbewaffnetem Auge sichtbaren oder teerigen Ausscheidungen zeigen. Das zur Untersuchung verwendete Mineralöl soll ein klares dünnes Mineralöl, Erdöldestillat, mit einem spezifischen Gewicht von etwa 0,920 bei 15 ^{0} C sein (V. f. T.).

B) Eigenschaften, Zusammensetzung und spezielle Untersuchungsmethoden der Teerprodukte.

Im folgenden sind die Zwischen- und Endprodukte, die bei der Destillation des Steinkohlenteers und im Kokereibetrieb erhalten werden, bezüglich ihrer Eigenschaften, Bestandteile und Untersuchung systematisch behandelt. Zur besseren Uebersichtlichkeit seien zunächst die vier Fraktionen der ersten Destillation des Teers besprochen, denen die Zwischen- und Endprodukte folgen, wie sie ihrer chemischen Natur nach zusammengehören. Im wesentlichen sind die Angaben von Spilker und Weißgerber (bezw. Kraemer und Spilker) zugrunde gelegt.

1. Leichtöl und Rohbenzol.

Eigenschaften. Das Leichtöl, wie es zugleich mit dem Wasser des Teers überdestilliert, ist eine leichtbewegliche, gelblich bis dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit vom spez. Gew. 0,910—0,960. Durch mitgerissene Teerteilchen geht diese Farbe manchmal ins Braunschwarze über. Der Geruch des Leichtöls ist unangenehm und erinnert an Schwefelammonium, Rohnaphthalin und Rohphenol. In Berührung mit Wasser zeigt sich durch das vorhandene Ammoniak alkalische Reaktion.

Die Siedepunkte des Leichtöls schwanken je nach der Herkunft und dem Wassergehalt des Teers, sowie der Betriebsführung der Teerdestillation. In der Siedepunktblase oder in dem Fraktionskolben beginnt es bei 80—90° C zu sieden. Bis 120° C, der Grenze der Anilinbenzole, gehen 30—50 %, oft auch viel weniger, über, bis 160° C 50—80 %, während der Rest bis 90 % zwischen 170 und 220° C überdestilliert. Das Leichtöl der Koksteere hat oft viel höher siedende Anteile, so daß sich der angegebene Prozentsatz nach oben verschiebt. Die letzte Fraktion zeigt schon bei gewöhnlicher Temperatur größere Naphthalinabscheidung.

Bestandteile. Den Hauptbestandteil des Leichtöls bilden mit einer Menge von 50—70 % Benzol und die verschiedenen Homologen des Benzols, wie sie sämtlich im Teer vorkommen. Ihnen verdankt auch vor allem das Leichtöl seine große technische Bedeutung. In weit geringerer Menge, mit 5—10 %, treten daneben die Begleiter der Benzole auf, nämlich Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe und ungesättigte zyklische Verbindungen, wie Zyklopentadien, Kumaron, Inden, schwefelhaltige Körper, wie Schwefelkohlenstoff, Thiophen und seine Homologen, ferner sauerstoffhaltige, wie Azeton, Methyläthylketon, Azetophenon, und endlich stickstoffhaltige Körper, wie Azetonitril und Benzonitril. Hierzu kommen noch die typischen Begleiter aller Teerkohlenwasserstoffe Phenole mit 5—20 % und 1—3 % Basen vom Charakter des Pyridins.

Den Charakter des Leichtöls besitzt im großen ganzen auch das Rohbenzol, das den Benzolgewinnungsanlagen der Kokereibetriebe entstammt. Seine Untersuchung erfolgt nach denselben Grundsätzen wie die des Leichtöls.

Untersuchung. Diese erstreckt sich im Betrieb auf die Bestimmung des spezifischen Gewichts, der Siedetemperaturen des rohen Oels, sowie des spezifischen Gewichts des bis 120 und 160° C übergehenden Rohbenzols, des Gehalts an Phenol, Basen und Naphthalin.

Das spezifische Gewicht stellt man durch Spindeln oder durch die Mohrsche Wage bei 15° C fest. Es wird vom Siedepunkt beeinflußt und beträgt bei einem normalen, zu 90 % bis 200° C übergehenden Leichtöl etwa 0,930. Steigt es über 0,950, oder sinkt es unter 0,900 bei der eben angegebenen Siedegrenze, so kann man auf das Vorhandensein von Oelen anderer Herkunft, z. B. Destillate des Oelgas- oder Braunkohlenteers, schließen.

Die Siedegrenzen der Oele wurden früher in Glasretorten bestimmt, während dies jetzt richtiger und fast allgemein im Kupferkolben

von 150 ccm Inhalt geschieht, wie im vorstehenden Abschnitt unter 4. b) angegeben. Man destilliert möglichst bis 95 % ab und untersucht dann die Fraktionen eingehender. Die Destillate bis 120 ° C werden zusammengemischt und auf ihr spezifisches Gewicht geprüft, das bei einem guten Produkt 0,880—0,885 betragen soll. Ergibt sich ein niedrigeres Gewicht, so deutet dies auf einen Gehalt von ungesättigten Verbindungen oder Paraffinen hin. Die Destillate über 180 ° C müssen bei gewöhnlicher Temperatur Naphthalinausscheidung ergeben.

Zur Feststellung des Gehalts der sauren Oele und Basen werden sämtliche Fraktionen der Destillation, gegebenenfalls unter Nachspülen der Auffanggefäße mit Xylol, vereinigt und wie im vorhergehenden Abschnitt unter 5. angegeben untersucht.

Die zur Spiritusdenaturierung verwendbaren Basen bestimmt man durch Herstellung ihrer Doppelsalze mit Kadmiumchlorid. Zu diesem Zweck werden die von der Bestimmung des Siedepunktes und nach dem Ausziehen der Phenole mit Natronlauge verbleibenden Oele mit verdünnter Schwefelsäure (30 prozentig) erschöpfend ausgezogen. Die aus der klargedampften Säurelösung mit überschüssiger Lauge ausgefällten Basen samt der alkalischen Flüssigkeit werden abdestilliert, bis die einzelnen übergehenden Anteile nicht mehr den scharfen Pyridingeruch zeigen. Das etwa 50 ccm ausmachende Destillat bringt man mit absolutem Alkohol auf 200 ccm. Hiervon werden 10 ccm mit 50 ccm absolutem Alkohol und etwa 2 ccm einer konzentrierten wässerigen Lösung von Kadmiumchlorid versetzt. Nach 24 stündigem Stehen scheiden sich weiße Kristalle ab, die auf tariertem Filter getrocknet und gewogen werden. 100 Teile dieses trocknen Salzes entsprechen 46 Teilen Pyridinbasen. Die Eigenschaften und Untersuchung derselben sind in einem besonderen Kapitel behandelt.

Im Handelsverkehr stellt sich häufig das Bedürfnis heraus, außer den obigen Konstanten auch die Menge der gereinigten Produkte zu bestimmen, welche aus dem betreffenden Rohmaterial günstigstenfalls zu erhalten sind. Zu diesem Zweck werden die sogenannten Rohbenzole, zu welchen außer dem Leichtöl auch die Rohdestillate der den Kokereien angeschlossenen Benzolgewinnungsanlagen zählen, in der Praxis nach verschiedenen Methoden untersucht. Diese beruhen fast immer darauf, daß man von dem Rohmaterial im kleinen eine Fraktionierung ausführt und in den ihrem Siedepunkt nach den Handelsbenzolen entsprechenden Rohfraktionen die Menge der verharzbaren Anteile bestimmt, welche bei der Reinigung entfernt werden müssen. Dies erfolgt entweder durch Titration mit Brom oder durch direkte Reinigung (Säurewäsche) nach dem Vorbild des Betriebes [1]).

---

1) Die Eigenschaft der ungesättigten, Brom addierenden Verbindungen, wie Hexen und seine Homologen, Zyklopentadien, Di- und Tetrahydrobenzol, auch mit konzentrierter Schwefelsäure in Reaktion zu treten, wird bekanntlich benutzt zur Beseitigung dieser unerwünschten Begleiter der Benzolkohlenwasserstoffe. Ihre Menge einfach durch den Bromverbrauch einer Bromwasserlösung von bekanntem Gehalt zu bestimmen, ist nicht einwandfrei ausführbar wegen des unbeständigen Titers einer Bromwasserlösung. Deshalb bedient man sich einer Kalium-

Derartige Vorschriften zur Bestimmung des Ausbringens an gereinigten Produkten aus dem Rohbenzol der Kokereien oder auch aus dem Leichtöl der Teerdestillationen, welche von Dr. A. Spilker ausgearbeitet, allgemein angenommen sind und sich in der Praxis bewährt haben, sind z. B. folgende:

a) Bromtitrationsmethode.

2 kg der durch Schütteln gut gemischten Probe werden in einer tarierten geschlossenen Kupferblase von $2^1/_2$—3 Liter Fassungsraum der Destillation mit einer 20 cm langen Perlkolonne unterworfen, bis das Thermometer im oberen Teil der Kolonne 175 ° C zeigt. Die Destillationsgeschwindigkeit soll etwa 8—10 ccm in der Minute betragen. Der Rest in der Blase wird zurückgewogen und ist als schweres Teeröl zu betrachten.

Das Destillat wird, nachdem etwa mit übergegangenes Wasser entfernt ist, einer erneuten Destillation in gleicher Weise wie vorher unterworfen. Hierbei ist jedoch der Barometerstand zu berücksichtigen, und zwar am einfachsten dadurch, daß ein unmittelbar vor der Ausführung der Destillation auf Wasserdampf eingestelltes Thermometer mit verstellbarer Skala verwendet wird.

Bei dieser zweiten Destillation werden drei Fraktionen in tarierten Glasflaschen abgenommen:

Fraktion I, bis 105 ° C = Rohbenzol I,
„ II, „ 115 ° C = Rohtoluol,
„ III, „ 150 ° C = Lösungsbenzol, roh.

Der Rückstand wird gewogen und dem Rückstand der ersten Destillation hinzuaddiert.

In jeder der drei Fraktionen wird der Waschverlust nach folgender Methode bestimmt und in Abzug gebracht.

5 ccm der Fraktion werden mittels der Pipette in ein Glasstöpselglas von etwa 150 ccm Inhalt gebracht, in dem sich schon 10 ccm Schwefelsäure von 20 % H_2SO_4 befinden. Aus einer Bürette wird dann möglichst schnell so viel $\frac{n}{2}$-Kaliumbromat-Kaliumbromidlösung (49,5835 g Kaliumbromid + 13,9165 g Kaliumbromat im Liter) zugesetzt, bis das freiwerdende Brom nicht mehr von dem Benzol entfärbt wird und nach 5 Minuten langem Schütteln und 10 Minuten langem Stehen das letztere noch eben eine rotbraune Farbe behält. Den Endpunkt der Reaktion erkennt man noch genauer daran, daß ein nach der vor-

---

bromid-bromatlösung, welche bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure eine bestimmte Menge Brom nach folgender Reaktion entbindet:

$$KBrO_3 + 5KBr + 3H_2SO_4 = 6Br + 3H_2O + 3K_2SO_4,$$

$$167 : 5 \cdot 119 : 6 \cdot 80$$

$$\frac{n}{2} = \frac{167}{2} \cdot \frac{1}{6} : \frac{5 \cdot 119}{2} \cdot \frac{1}{6} : 40 \text{ im Liter,}$$

$$\frac{n}{10} = 16{,}7 \cdot \frac{1}{6} : 5 \cdot 11{,}9 \cdot \frac{1}{6} : 8{,}0 \text{ „ „}$$

geschriebenen Zeit herausgenommener Tropfen des Benzols, mit einem Glasstab auf frisch bereitetes, feuchtes Jodzinkstärkepapier gebracht, sofort einen dunkelkornblumenblauen Fleck gibt.

Um zuverlässige Resultate zu erzielen, wird zweckmäßig eine Vorprobe gemacht, wodurch das erforderliche Quantum Bromlösung annähernd ermittelt wird. Aus den beiden folgenden genauen Bestimmungen wird das Mittel genommen und daraus der Waschverlust berechnet.

Je 1 ccm der Bromlösung, die für 5 ccm der Benzole verbraucht wird, entspricht bei normalen Benzolen einem Waschverlust von 1,00 Gewichtsprozent.

b) Waschmethode.

Die nachfolgende Vorschrift wurde zuerst von Dr. A. Spilker angegeben und von der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich in Anwendung gebracht, später allgemein von den Mitgliedern des Benzolverbandes angenommen.

2 kg der durch Schütteln gut gemischten Probe Leichtöl werden in einer einteiligen, tarierten Kupferblase von $2^1/_2$—3 Liter Fassungsraum unter Anwendung der bekannten 20-cm-Perlkolonne der Destillation unterworfen, bis das Thermometer 175 ° C zeigt. Die Destillationsgeschwindigkeit soll etwa 8—10 ccm in der Minute betragen. Der Rest in der Blase wird gewogen und nochmals destilliert.

Je nach der Größe des Rückstandes wird diese Destillation in derselben oder in einer kleineren Kupferblase mit der zuvor gebrauchten Perlkolonne vorgenommen. In den meisten Fällen wird eine Blase von 200—300 ccm Inhalt ausreichen.

Bei dieser zweiten Destillation wird zunächst das bis 185 ° C übergehende Destillat gesammelt und dem bei der ersten Destillation bis 175 ° C übergegangenen hinzugefügt.

Dann wird die zweite Fraktion bis 200 ° C abgenommen und eine Siedepunktsbestimmung von derselben ausgeführt. Die hierbei bis 200 ° C übergehenden Anteile werden als Schwerbenzol 180—200 ° C gerechnet, nachdem in ihnen der Gehalt an sauren Oelen und Basen bestimmt und bei der Berechnung in Abzug gebracht worden ist, während der Rest ebenso wie der nach der zweiten Destillation verbleibende Blasenrückstand über 200 ° C gewogen und als Schweröl in Rechnung gestellt wird.

Das nach obiger Vorschrift erhaltene Gesamtdestillat bis 175 ° C und 185 ° C wird in einem Scheidetrichter von etwa $2^1/_2$ Liter Fassungsraum nacheinander zweimal mit je 10 Volumprozent Natronlauge vom spez. Gew. 1,1, darauf mit 10 Gewichtsprozent Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,33 je 5 Minuten lang kräftig geschüttelt. Nach dem Absetzen werden die wässerigen Flüssigkeiten jedesmal sorgfältig vollständig entfernt.

Das so von sauren und basischen Verunreinigungen befreite Destillat wird zweimal mit je $2^1/_2$ Volumprozent Schwefelsäure-Monohydrat mit einem Gehalt von 98—150 % H_2SO_4, sogenanntes technisches Monohydrat (die $2^1/_2$ % werden jedesmal in zwei ungefähr gleichen Teilen zugegeben), jeweils 15 Minuten lang kräftig geschüttelt und nach gutem

Absetzen, das in etwa 15 Minuten erfolgt sein wird, durch sorgfältiges Abziehen von Säure befreit. Zum Schluß wird nacheinander mit 1 % Wasser und 2 % Natronlauge und wiederum 1 % Wasser wie oben nachgewaschen.

Von den letzten Resten wässeriger Flüssigkeit wird das gewaschene Destillat durch Abgießen in eine geschlossene Kupferblase von etwa 2 Liter Fassungsraum befreit und aus dieser in der gleichen Weise wie bei der ersten Destillation abdestilliert. Hierbei ist aber der Barometerstand zu berücksichtigen, am einfachsten dadurch, daß unmittelbar vor der Destillation das zu verwendende Thermometer mit verstellbarer Skala auf Wasserdampf eingestellt wird.

Bei dieser Destillation werden die Fraktionen in tarierten Glasflaschen, wie folgt, abgenommen:

Fraktion I	bis	105 ° C	gereinigtes	Handelsbenzol,
„ II	„	115 ° C	„	Toluol,
„ III	„	150 ° C	„	Lösungsbenzol I,
„ IV	„	175 ° C	„	„ II.

Die Gewichte der von Wasser befreiten Fraktionen entsprechen den Gehalten der 2 kg Rohleichtöl an den vier gereinigten Handelserzeugnissen.

Die erhaltenen vier Fraktionen sind noch auf Siedepunkte, Reaktion gegen Schwefelsäure, Brom und Uebereinstimmung mit den Vorschriften der D. B. V. zu prüfen. (Näheres hierüber im Abschnitt Handelsbenzole.)

Sollten Abweichungen in den Siedepunkten festgestellt werden, so ist zur annähernden Ermittlung der Menge der Handelsbenzole so zu verfahren, daß die unterhalb der Siedepunktsgrenze der betreffenden Handelsbenzolfraktion übergehende Menge der vorhergehenden Fraktion zugerechnet wird, während die bei dem oberen Siedepunkt zu 90 % fehlende Menge der folgenden Fraktion zuzuzählen ist. Sollte die Schwerbenzolfraktion unter 180 ° C zu sieden beginnen, so sind von dem bis 180 ° C Uebergehenden 20 % als Waschverlust abzuziehen und der Rest dem Lösungsbenzol II zuzuzählen. Die Menge des Schwerbenzols wird entsprechend gekürzt.

Genügen die erhaltenen Fraktionen bei der Schwefelsäurereaktion und in bezug auf den Bromverbrauch nicht den Typvorschriften der D. B. V., so ist die Analyse unter Anwendung entsprechend größerer Schwefelsäuremengen zu wiederholen, bis typgemäße Handelserzeugnisse erhalten werden.

Für den Fall, daß im Benzolgewinnungsbetriebe Rohbenzol, Rohtoluol, Rohxylol und Rohsolventnaphtha bereits getrennt mit den vorgeschriebenen Siedepunkten gewonnen werden, so sollen von diesen je 2 kg in derselben Weise der Wäsche unterworfen werden, wie dies bei dem Destillat 175 — 185 ° C beschrieben ist, und dann unfraktioniert bis zu der Temperatur abdestilliert werden, wo 93 % des ursprünglichen Rohproduktes überdestilliert waren. Es ist zu dieser Feststellung vorher eine Siedepunktsbestimmung mit eingestelltem Thermometer zu machen.

Wenn die so erhaltenen gereinigten Destillate bei der Prüfung gegen Schwefelsäure und Brom keine Uebereinstimmung mit den Vor-

schriften des Benzolverbandes zeigen, so ist auch hier eine nochmalige Untersuchung unter Anwendung einer entsprechend größeren Schwefelsäuremenge vorzunehmen, bis die Reaktion der Enderzeugnisse den Anforderungen der Typvorschriften genügt.

Zeigen die im Betrieb bereits fraktionierten Rohbenzole nicht typgemäße Siedepunktsgrenzen, so sind sie, den vorhandenen oder versandten Mengen entsprechend, zu einer Gesamtprobe zu mischen, und diese ist nach den vorstehenden Vorschriften so zu waschen und zu destillieren, als wenn ein Rohleichtöl zu untersuchen wäre.

Soll ein Rohleichtöl auf seinen Gehalt an Rohbenzolen untersucht werden, so werden 2 kg ohne vorheriges Waschen mit eingestelltem Thermometer und Perlkolonne, wie vorher beschrieben, destilliert.

Fraktion I bis 105 ° C Rohbenzol,
„ II „ 115 ° C Rohtoluol,
„ III „ 175 ° C Rohsolventnaphtha.

2. Mittelöl.

Eigenschaften. Das Mittelöl ist die etwa zwischen 180 ° C und 260 ° C übergehende Fraktion der Teerdestillation und bildet in völlig flüssigem Zustand, d. h. bei einer Temperatur von 40 ° C, wie es gewöhnlich bei der Destillation anfällt, ein gelbes bis bräunliches Oel mit nicht gerade ausgesprochen scharfem Geruch nach Karbolsäure und Naphthalin. Das spezifische Gewicht in diesem Zustand bei 40 ° C, bezogen auf Wasser von 15 ° C, ist durchschnittlich 1,02 und soll nicht unter 1,0 liegen. Bei gewöhnlicher Temperatur erstarrt das Oel durch ausgeschiedenes Naphthalin zu einer festen Masse. Das vom Naphthalin abgetropfte oder abgenutschte Oel soll durchschnittlich bis 250 ° C sieden, und sein spezifisches Gewicht soll zwischen 0,99 und 1,02 liegen. Die Siedepunkte des rohen und des abgetropften Oels sind nach Kraemer und Spilker folgende:

Temperatur ° C	Rohöl %	Abgetropftes Oel %	Temperatur ° C	Rohöl %	Abgetropftes Oel %
160 — 170	5	4	210 — 220	70	75
170 — 180	10	10	220 — 230	80	81
180 — 190	20	25	230 — 240	85	86
190 — 200	35	43	240 — 250	88	88
200 — 210	55	58	250 — 255	90	90

Als typisch für ein normales Mittelöl gilt, daß es bis 260 ° C mindestens 90 % Destillat ergibt und ein spezifisches Gewicht bei 15 ° C von nicht unter 1,0 hat; außerdem soll sein Naphthalingehalt über 30 % betragen, das abgetropfte Naphthalin selbst aber zu 90 % zwischen 200 ° C und 230 ° C sieden. Das abgetropfte oder abgenutschte Oel soll durchschnittlich bis 260 ° C sieden, sein spez. Gew. 0,99 — 1,01 liegen, und sein Gehalt an Basen wird 2 — 5 %, an sauren Oelen 25 — 35 % betragen.

Bestandteile. Als Hauptbestandteil enthält das Mittelöl Naphthalin. Der Gehalt hieran ist je nach der Qualität des Teers und dem Siede-

punkt der Fraktion verschieden. Im Durchschnitt beträgt er 40 %, von denen beim Abkühlen des rohen Oels weitaus der größte Anteil auskristallisiert, immerhin werden noch etwa 15 % in dem abtropfenden Oel gelöst bleiben. Unter den flüssigen Bestandteilen überwiegen als technisch wichtigste Begleiter mit etwa 25—35 % die Phenole, bestehend zu etwa einem Drittel aus Phenol und zwei Drittel aus den isomeren Kresolen und wenig Xylenol.

Es finden sich ferner darin natürlich auch die höchstsiedenden Anteile der Leichtölfraktion. An basischen Körpern sind durchschnittlich 4 % darin enthalten, darunter neben den Chinolinen vom Siedepunkt 239—246° C auch noch beträchtliche Mengen von Pyridin und dessen Homologen. Der Grund, weshalb sich das Pyridin mit seinem niedrigen Siedepunkt von 115° C noch in dem hochsiedenden Mittelöl findet, liegt nach Spilker darin, daß es sich mit den Phenolen verbindet und in dieser Form bei 180—190° C siedet. Eine Spaltung dieser Verbindung erfolgt erst durch Behandeln mit Natronlauge, worauf man bei der Verarbeitung der Oele insofern Rücksicht zu nehmen hat, als der Extraktion der Basen erst die Entfernung der Phenole vorangehen muß.

Untersuchung. Die Untersuchung erstreckt sich auf die Bestimmung des Siedepunkts und des spezifischen Gewichts des rohen Oels, sowie des Naphthalingehalts, des Siedepunkts und spezifischen Gewichts vom abgetropften Oel, des Siedepunkts vom Naphthalin, ferner des Gehalts an sauren Oelen und Basen im auskristallisierten Oel. Die Bestimmungen des spezifischen Gewichts, Siedepunkts und Gehalts an sauren Oelen und Basen werden genau, wie beim Leichtöl angegeben, ausgeführt.

Die Bestimmung des Naphthalingehalts erfolgt nach sogenannten Konventionsmethoden, die alle auf derselben Grundlage beruhen: Abkühlen des Rohöls oder einer Fraktion desselben und Abtrennen des ausgeschiedenen Naphthalins. Am gebräuchlichsten ist folgende, von Spilker[1]) angegebene Methode: 100 ccm des Rohöls werden in einen Porzellanbecher gefüllt und unter Umrühren und Einstellen des Bechers in kaltes Wasser auf 15° C abgekühlt. Das ausgeschiedene Naphthalin wird hierauf mit der Saugpumpe schnell vom Oel getrennt und durch Aufstreichen auf einen porösen Tonteller von 150 mm Durchmesser von den letzten Resten Oel befreit. Nach 2 Stunden wird das Naphthalin mit einem Spatel abgenommen und gewogen.

Der Siedepunkt des Naphthalins wird bestimmt, indem man 100 g des abgepreßten Materials in die bekannte kleine Kupferblase einwägt und das Destillat von Grad zu Grad in kleinen Porzellanschälchen auffängt und wägt.

Ein derartiges Naphthalin hat durchschnittlich die nachstehenden Siedegrenzen:

214—216° C = 25 %,
216—218° C = 85 „
218—219° C = 90 „

1) Spilker, 3. Aufl., S. 117.

An dieser Stelle sei auf die kritischen Nachprüfungen verwiesen, welche R. Mezger[1]) an den bisherigen Konventionsmethoden zur Naphthalinbestimmung vorgenommen hat, die bekanntlich nur unter sich vergleichbare Werte liefern. Mezger hat eine von Glaser[2]) zuerst vorgeschlagene Methode zu einer bezüglich Apparatur und Arbeitsweise gut durchgebildeten und sehr zuverlässigen Methode ausgearbeitet. Das Prinzip dieser Methode beruht darauf, daß mittels eines von Kohlensäure, Ammoniak und Naphthalinresten befreiten Leuchtgasstroms, der das zu untersuchende Produkt durchstreicht, das Naphthalin ausgetrieben und durch nachfolgendes Waschen dieses Gasstroms mit titrierter Pikrinsäurelösung das in ihm enthaltene Naphthalin als Pikrat abgeschieden und in üblicher Weise durch Rücktitration der Pikrinsäurelösung mit Natronlauge und alizarinsulfosaurem Natrium als Indikator bestimmt wird.

Bezüglich der genauen Ausführung und der erforderlichen Apparatur muß auf die Originalarbeit verwiesen werden.

Von großem Interesse ist es oft, den Phenolgehalt des Mittelöls festzustellen[3]). Zu diesem Zweck werden 2 kg des vom Naphthalin befreiten Oels in einer Metallblase mit aufgesetzter 20 cm langer Perlkolonne destilliert (ähnlich wie bei der Bestimmung des Benzolgehalts in den Rohbenzolen) und die hierbei bis 220 ° C übergehenden Anteile, wie folgt, aufgearbeitet:

Man extrahiert zunächst mit Natronlauge 1 : 1 sämtliche im Oel enthaltenen sauren Oele, dampft die Phenolnatronlösung auf dem Wasserbad unter Ersatz des verdampfenden Wassers klar — 5 ccm der Lauge mit 50 ccm destilliertem Wasser vermischt müssen eine völlig klare Lösung geben — und fällt durch Neutralisation mit Schwefelsäure von 60 ° Bé das Rohphenol aus. Letzteres (etwa 300 ccm) wird nunmehr aus einem Rundkolben oder besser einer Metallblase mit einer Glasperlkolonne von 300 mm hoher Füllung und 40 mm lichter Weite fraktioniert destilliert. Das Destillat wird zunächst durch einen Wasserkühler kondensiert, der aber, sobald die Entwässerung beendet ist, durch einen trocknen Luftkühler von 800 mm Länge zu ersetzen ist. Die Destillationsgeschwindigkeit beträgt zwei Tropfen in einer Sekunde. In verschiedenen Meßzylindern wird abgenommen: 1. Wasser und Vorlauf, bis das wie üblich eingesetzte Thermometer 180 ° C zeigt; 2. Phenolfraktion bis 191 ° C; 3. die über 191 ° C übergehende Fraktion. Diese kann als Kresol in Rechnung gestellt werden. Der unter 1. gewonnene Vorlauf wird abzüglich des Wassers der Menge nach der Fraktion 2 zugezählt. In der Fraktion 2 wird der Erstarrungspunkt[4]) bestimmt und nach Raschigs Tabelle[5]) aus diesem der Phenolgehalt errechnet. Zur Kontrolle empfiehlt es sich, den Erstarrungspunkt der Fraktion 2 nochmals in einer ent-

1) Journ. f. Gasbel. 1921, 413. Rob. Mezger, Beitrag zur Bestimmung von Naphthalin in Teer und Teeröl. — Ebenda S. 722. Kritische Besprechung.

2) Glaser, Ueber Naphthalinbestimmung in Steinkohlenteer und Teerprodukten. Mitteilungen des Inst. f. Kohlenvergasung, Wien, 1920, S. 1 ff.

3) Spilker, 3. Aufl., S. 118.

4) 5) Siehe unter Handelskarbolsäuren, S. 112.

wässerten Probe zu nehmen. Dies erfolgt in einfacher Weise dadurch, daß etwa 100 ccm zum Sieden erhitzt werden, bis das Wasser durch Auskochen entfernt ist.

3. Schweröl.

Eigenschaften. Das Schweröl bildet eine halbflüssige Masse von naphthalin- und karbolsäureähnlichem Geruch. Das spezifische Gewicht, einschließlich der etwa 20 % betragenden festen Anteile, beträgt etwa 1,04; die Siedegrenzen liegen zumeist zwischen 200 und 300°.

Bestandteile. Die festen Bestandteile des Schweröls setzen sich in der Hauptsache aus Naphthalin, Phenanthren, Azenaphthen, etwas Anthrazen und ähnlichen Kohlenwasserstoffen zusammen. Das diese begleitende braune Oel enthält gegen 10—15 % saure Oele (zumeist aus Kresolen und höheren Homologen nebst geringen Mengen Naphtholen bestehend) neben ungefähr 2—3 % Basen, welche aus den bereits beim Mittelöl erwähnten Chinolinen bestehen. Den größten Anteil des flüssigen Oels bilden Kohlenwasserstoffe unbekannter Zusammensetzung, von denen jedoch bereits eine Reihe von Verbindungen isoliert wurden, die zum Teil technisch verwertbar sind. Es sind dies die Mono- und Dimethylnaphthaline, Tetrahydronaphthalin, Diphenyl, Indol und Thionaphthen.

Untersuchung. Diese bezweckt eigentlich nur die Feststellung des Naphthalingehalts. Zu diesem Zwecke wird das Oel, wie es im Betriebe anfällt, nochmals destilliert und in der bis 250° übergehenden Fraktion das Naphthalin auf die beim Mittelöl angegebene Weise ermittelt. Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes und des Gehaltes an sauren Oelen und Basen erfolgt nach den bereits besprochenen Methoden.

4. Anthrazenöl.

Eigenschaften. Das Anthrazenöl, als letzte und spezifisch schwerste Fraktion des Teeres, siedet bei 250° bis gegen 400° und hat in rohem Zustand ein spezifisches Gewicht von etwa 1,1. Es ist von grünlichgelber Farbe, die nach und nach in ein dunkles Grünlichbraun umschlägt. Der Geruch ist charakteristisch und von dem anderer Teeröle deutlich verschieden. Das bei 60° noch flüssige Oel setzt bei niedrigerer Temperatur etwa 10—20 % Rohanthrazen als grünlichgelbe schlammige Masse mit einem Gehalt von annähernd 20 % Reinanthrazen ab. Gegenüber den anderen Teerölen besitzt es eine gewisse Viskosität, weshalb es als Zusatz zu Schmiermitteln für ganz rohe Zwecke verwendet wird. Erheblich erhöht wird seine Viskosität und damit seine Eignung zu Schmierzwecken dadurch, daß es längere Zeit auf möglichst hohe Temperaturen erhitzt wird, wobei seine am niedrigsten siedenden Bestandteile abdestillieren. Ein Einblasen von Luft beschleunigt den Prozeß wesentlich und erhöht die Viskosität bedeutend, färbt aber das Oel schwarz und erhöht den Gehalt an polymerisierten harz- und asphaltartigen Bestandteilen. Nach dem Erkalten eines so behandelten Oeles scheiden sich erneut kristallinische anthrazenhaltige Massen aus, die möglichst vollständig entfernt sein müssen. Das so hergestellte Präparat trägt den Namen Teerfettöl.

Bestandteile. Das Anthrazenöl enthält etwa 2,5—3 % Reinanthrazen, mit welchem sich noch andere feste Bestandteile, wie Phenanthren (etwa 30 % vom Rohanthrazen), Methylanthrazen, Fluoren, Biphenylenoxyd, Karbazol (etwa 15 % vom Rohanthrazen) usw. ausscheiden. Von den im Oel gleichfalls in einigen Prozenten vorhandenen basischen Körpern ist nur das Akridin und Hydroakridin bei den festen Ausscheidungen näher untersucht. Außer diesen Körpern und den beim Schweröl schon angeführten Verbindungen, die sich sämtlich in größeren oder geringeren Mengen auch in den niedrig siedenden Anteilen des rohen Anthrazenöls finden, sind noch bis zu 6 % Phenole von größtenteils unbekannter Konstitution und 2—3 % Basen, wahrscheinlich homologe Chinoline, im Anthrazenöl vorhanden. Der bei weitem bedeutendere flüssige Teil ist dagegen noch ein völlig unentwirrtes Gemisch der verschiedensten chemischen Verbindungen.

Untersuchung. Diese bezweckt beim rohen Oel außer der Ermittlung des spezifischen Gewichts und der Siedegrenzen, welche nach den allgemein üblichen Methoden ausgeführt werden, besonders noch die Gehaltsbestimmung an Reinanthrazen. Diese Bestimmung erfolgt nach einer vereinbarten und weiter unten beim Anthrazen genau angegebenen Vorschrift.

Endlich ist besonders beim Teerfettöl die Viskosität und der Gehalt an festen Ausscheidungen von Bedeutung, die durch das Viskosimeter oder nach dem Abkühlen des Oels durch Abnutschen und Abpressen bestimmt werden.

5. Handelsbenzole.

Eigenschaften und Zusammensetzung. Entsprechend den vielseitigen technischen Verwendungszwecken wechseln die Anforderungen, welche an die Handelsbenzole gestellt werden, und mit diesen die Eigenschaften bzw. Zusammensetzung. Namentlich die Kriegswirtschaft hat hierin Umwälzungen hervorgebracht, die wohl auch für die Folgezeit von Bedeutung bleiben werden. So ist z. B. das sogenannte gereinigte 90er Benzol, das lange Zeit hindurch etwa 85 % der Gesamtmenge aller Handelsbenzole am Markt ausmachte, sehr in den Hintergrund getreten gegenüber den von der Motorenindustrie gebrauchten Benzoltypen und dem „Reinbenzol". Andererseits haben die höheren Homologen als Lösungsbenzol I und II sowohl für motorische als auch für Lösungszwecke größere Bedeutung erlangt. Das früher oft gehandelte 50er Benzol ist vom Markt verschwunden und als Ausgangsmaterial für Toluol durch das „gereinigte Toluol" ersetzt worden. Das Toluol selbst hat jedoch als Ausgangsmaterial für Farb- und Sprengstoffe, sowie für andere Erzeugnisse der organischen chemischen Industrie seine Stellung behauptet.

In der umstehenden Tabelle sind die wichtigsten Erzeugnisse des Handels mit ihren Siedegrenzen und Haupteigenschaften zusammengestellt[1]). Für besondere Zwecke werden häufig Mischungen aus diesen Haupttypen angefertigt. Bezüglich der Bedeutung der hier aufgeführten Konstanten und deren Bestimmung sei auf den Abschnitt „Untersuchung" verwiesen.

1) Spilker, 3. Aufl., S. 105.

Bezeichnung	Siedegrenzen	Farbe	Spezifisches Gewicht	Schwefelsäure reaktion [1]	Brom-titration [2]
Reinbenzol	Vom Siedebeginn an müssen übergehen: 90 % innerhalb 0,6° C, 95 % innerhalb 0,8° C	wasserhell	etwa 0,88	höchstens 0,3	höchstens 0,5
Gereinigtes 90er Benzol	Vom Siedebeginn bis 100° C müssen 90—93 % übergehen	wasserhell	etwa 0,88	höchstens 1,5	höchstens 0,8
Farbenbenzol	Vom Siedebeginn bis 100° C müssen 90—93 % übergehen	wasserhell	etwa 0,88	höchstens 0,5	höchstens 0,4
Gereinigtes Toluol	Siedebeginn nicht unter 100° C, bis 120° C müssen mindestens 90 % übergehen	wasserhell	etwa 0,87	höchstens 0,5	höchstens 0,8
Reintoluol	Vom Siedebeginn an müssen übergehen: 90 % innerhalb 0,6° C, 95 % innerhalb 0,8° C	wasserhell	etwa 0,87	höchstens 0,3	höchstens 0,8
Reinxylol	Vom Siedebeginn an müssen übergehen: 90 % innerhalb 3,6° C, 95 % innerhalb 4,5° C	wasserhell	etwa 0,86	höchstens 2,0	höchstens 2,5
Gereinigtes Lösungsbenzol I	Vom Siedebeginn nicht unter 120° C, bis 160° C müssen mindestens 90 % übergehen	wasserhell bis schwach gelblich	etwa 0,87 lichtbeständig	höchstens 3,0	—
Gereinigtes Lösungsbenzol II	Siedebeginn nicht unter 135° C, bis 180° C müssen mindestens 90 % übergehen	wasserhell bis gelblich	etwa 0,89 nicht ganz lichtbeständig	rotbraun, Ausscheidung harzartig. Massen	—
Handelsschwerbenzol	Siedebeginn nicht unter 160° C, bis 200° C müssen mindestens 90 % übergehen	—	—	—	—
Motorenbenzol	Gemisch aus 75 Teilen 90er Benzol und 25 Teilen gereinigtem Toluol	wasserhell	—	höchstens 2,0	—
Autobenzol	Gemisch aus 85 Teilen 90er Benzol und 15 Teilen gereinigtem Lösungsbenzol I oder II	wasserhell	—	höchstens 2,0	—

1) Die Zahlen für die Schwefelsäurereaktion bedeuten Gramme $K_2Cr_2O_7$ in 1 Liter 50prozentiger Schwefelsäure, verglichen mit der Farbe des mit konzentrierter Schwefelsäure nach Vorschrift geschüttelten Benzols.

2) Die Zahlen für den Bromverbrauch bedeuten Gramm Brom für 100 ccm Benzol, bei 5 Minuten langem Schütteln und 5 Minuten langem Stehenlassen.

Die Bestandteile der Handelsbenzole setzen sich aus einer verhältnismäßig kleinen Anzahl von chemischen Individuen zusammen. Außer dem Benzol sind dies nur die Mono-, Di- und Trimethylderivate des Benzols, nämlich das Toluol, die Xylole und die Kumole, die wieder von

geringen Mengen anderer Kohlenwasserstoffe (äthylierten, und propylierten Benzolen, Hydrinden und Paraffinen) begleitet werden.

Die nachstehende Tabelle gibt die auf synthetischem Wege ermittelte Zusammensetzung der üblichen Handelsmarken wieder [1]).

Bezeichnung	Siedegrenzen in Graden	Enthält etwa			
		Benzol %	Toluol %	Xylol [1]) %	Kumol [2]) %
Gereinigtes 90er Benzol . .	80—100	84	13	3	—
„ Toluol	100—200	15	75	10	—
Lösungsbenzol I	120—160	—	20	62	18
„ II	135—80	—	10	24	66

1) Das natürliche Gemisch der drei Isomeren.
2) Das natürliche Gemisch der im Teer enthaltenen Trimethylbenzole, insbesondere Pseudokumol und Mesitylen.

Die genaue Zusammensetzung der Handelsbenzole unter Berücksichtigung aller Verunreinigungen geben Kraemer und Spilker [2]) auf Grund äußerst sorgfältiger analytischer Untersuchungen, wie folgt, an:

	90er Benzol	Gereinigtes Toluol %
Wasser	0,060	—
Paraffine	0,100	0,50
Schwefelkohlenstoff	0,686	—
Brom addierende Körper, eingeschlossen Thiophen u. dgl.	1,202	0,82
Benzol	80,922	13,54
Toluol	14,850	73,42
Xylol	2,180	11,69

Durch willkürliche, auch technisch durchführbare Mischung lassen sich künstliche Typen der Handelsbenzole herstellen, in denen der eine oder andere Bestandteil der natürlichen Erzeugnisse fehlt, die aber trotzdem den Siedebedingungen des Handels genügen können.

Nach Kraemer und Spilker [3]) erfüllen folgende künstliche Gemische bezüglich der Siedegrenzen die Anforderungen für 90er Benzol:

1. 82,0 % Benzol und 18 % Toluol,
2. 92,2 „ „ „ 7,8 % Xylol,
3. 90,0 „ „ 5,0 % Toluol und 5,0 % Xylol,
4. 82,0 „ „ 15,0 „ „ „ 3,0 „ „ ,

von denen aber nur das letztere in seiner Zusammensetzung einem typgerechten 90er Handelsbenzol gleichkommt.

Durch Festlegung dreier Grenzpunkte im Siedepunkt lassen sich derartige künstliche Gemische von den natürlichen Erzeugnissen unterscheiden.

Den natürlichen Gemischen der Handelsbenzole mit den in den vorstehenden Tabellen angegebenen Siedegrenzen und spezifischen Ge-

1) Spilker, 3. Aufl., S. 106.
2) Muspratt, Bd. 8, 4. Aufl., S 38.
3) Ebenda.

wichten entsprechen schließlich folgende Siedepunkte bei normalem Luftdruck von 760 mm.

Gereinigtes 90er Benzol.

81,0° bis 85°	48,0 %	bis 95°	87,5 %
„ 90°	78,0 „	„ 100°	91,5 „

Gereinigtes Toluol.		Lösungsbenzol I.	
101 bis 105°	11,0 %	135 bis 140°	20,0 %
„ 110°	49,0 „	„ 145°	50,0 „
„ 115°	79,0 „	„ 150°	75,0 „
„ 119,5°	90,0 „	„ 155°	85,0 „
„ 120°	91,0 „	„ 159°	90,0 „
„ 125°	95,0 „	„ 160°	91,0 „

Reinbenzol.		Toluol.	
79,5 bis 79,6°	2,0 %	110,2 bis 110,3°	15,0 %
„ 79,8°	6,0 „	„ 110,4°	35,0 „
„ 80,0°	10,0 „	„ 110,5°	70,0 „
„ 80,1°	65,0 „	„ 110,6°	90,0 „
„ 80,2°	94,0 „	„ 110,7°	95,0 „

Untersuchung. Neben der Feststellung des spezifischen Gewichts und der Siedepunkte werden die Handelsbenzole besonders auf ihre Reaktion gegen Brom und Schwefelsäure bzw. ihren Gehalt an ungesättigten Kohlenwasserstoffen, an Paraffinen und Schwefelkohlenstoff und auf Farbe und Geruch geprüft.

Bestimmung des spezifischen Gewichts.

Diese erfolgt ganz allgemein bei + 15° mit Hilfe der Mohrschen Wage; für die Betriebskontrolle kann man sich auch der Senkspindel bedienen. Schwankungen über die vereinbarten Grenzen deuten auf Verunreinigungen, und zwar nach unten mit den spezifisch leichteren Paraffinen, nach oben hauptsächlich mit Schwefelkohlenstoff, deren Mengen nach den weiter unten gegebenen Vorschriften gefunden werden.

Bestimmung der Siedegrenzen und des Mischungsverhältnisses der Benzolkohlenwasserstoffe.

Die Bestimmung der Siedegrenzen der Handelsbenzole erfolgt heute allgemein mit dem von Kraemer und Spilker beschriebenen Apparat in der Weise, wie sie bereits im Abschnitt „Allgemeine Untersuchungsmethoden", Absatz 4b, geschildert wurde. Dort wurde bereits erwähnt, daß man sich vorteilhaft eines einstellbaren Thermometers bedient, um die durch den verschiedenen Barometerstand verursachte Fehlerquelle auszuschalten, und daß man auch richtige Werte mit einem einfachen Thermometer erhält, wenn man eine Berichtigung der Siedepunkte vornimmt.

Einen Einblick in das Mischungsverhältnis eines zu prüfenden Benzols kann man sich verschaffen, wenn man 1 kg davon in einer Kupferblase von der in Abb. 29 ersichtlichen Form, mit einer Le Bel-Henningerschen

Sechskugelkolonne von 60 cm Länge versehen, destilliert. Die sonstige Apparatur, wie Thermometer mit verstellbarer Skala, Kühler usw., gleicht genau derjenigen für die Siedepunktsbestimmung. Die einzelnen Fraktionen werden in vorher gewogenen Flaschen abgenommen und die Fraktionsergebnisse prozentisch ausgedrückt. Die Fraktionierung erfolgt hierbei in den Grenzen des beistehenden Schemas, in dem zugleich die Mittelwerte der Destillationsergebnisse normaler Handelsbenzole angegeben sind:

90er Benzol.

Vorlauf . . .	bis 79° =	1,0 %
Benzol	79—85° =	78,8 „
Zwischenfraktion	85—105° =	10,0 „
Toluol . . .	105—115° =	8,0 „
Xylol	Rest =	2,0 „
Destillationsverlust . . .	=	0,2 „

Reinbenzol (80/81er).

Vorlauf . . .	bis 79° =	0,5 %
Benzol . . .	79—81° =	98,0 „
Nachlauf	Rest =	1,2 „
Destillationsverlust . .	=	0,3 „

Toluol.

Vorlauf . . .	bis 109° =	0,3 %
Toluol .	109—110,5° =	97,3 „
Nachlauf	Rest =	2,2 „
Destillationsverlust . .	=	0,2 „

Xylol.

Vorlauf . . .	bis 135° =	1,3 %
p-Xylol . .	135—137° =	15,0 „
m- „ . .	137—140° =	76,5 „
o- „ . .	140—145° =	5,0 „
Nachlauf	Rest =	2,0 „
Destillationsverlust . .	=	0,2 „

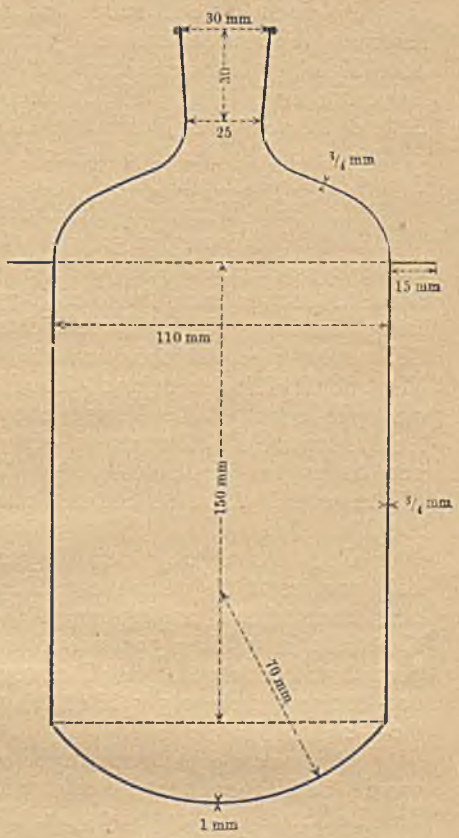

Abb. 20. Benzolblase.

Nachweis und Bestimmung von Verunreinigungen.

Die meisten dieser Verunreinigungen, besonders ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Paraffine, Schwefelkohlenstoff und Thiophen, finden sich zufolge ihrer niedrigen Siedepunkte besonders angereichert im 90er Benzol, andere, wie Inden, Kumaron und Aethylbenzol, mehr in den höheren Fraktionen. Der Nachweis und die quantitative Bestimmung erfolgt vornehmlich durch folgende Methoden:

a) Ungesättigte und verharzbare Substanzen.

Die Prüfung bezweckt, festzustellen, ob die Reinigung der Benzole durch die Schwefelsäurewäsche in genügender Weise erfolgt ist und ver-

harzbare Substanzen, Olefine und andere ungesättigte Verbindungen, auch Kumaron, Inden, nach Möglichkeit entfernt sind. Dies geschieht:

α) Durch den Schwefelsäuretest (vorgeschlagen von J. K. Smith, Chem. Ztg. 1899, S. 244), er wird nach Kraemer-Spilker folgendermaßen ausgeführt:

In einem 15 ccm fassenden Präparatenfläschchen werden 5 ccm konzentrierte Schwefelsäure mit 5 ccm der Probe (90er Reinbenzol, Toluol oder Xylol) 5 Minuten lang kräftig geschüttelt, dann nach 1—2 Minuten langem Stehen mit einer Lösung von Kaliumbichromat in 50 % reiner Schwefelsäure verglichen, von der sich die gleiche Menge wie in der Probe (5 ccm) in einer gleichen Flasche befindet und mit 5 ccm reinstem Benzol überschichtet ist.

Die zum Vergleich dienenden Lösungen (sogenannte Typlösungen) von Kaliumbichromat in 50 prozentiger Schwefelsäure hält man sich zweckmäßig in verschiedenen, häufiger benötigten Konzentrationen vorrätig. Diese Lösungen sind in Glasstöpselflaschen, vor Staub geschützt, sehr lange haltbar. Die Ueberschichtung der Vergleichsprobe mit reinem Benzol ist dagegen nicht unveränderlich haltbar und ist daher bei jedem Versuch frisch zu bereiten. Zur Herstellung der Vergleichslösungen wägt man die erforderliche Menge chemisch reinen Kaliumbichromats auf der Analysenwage ab, löst sie in einem ½- oder 1-Liter-Meßkolben in etwa 200 bzw. 400 ccm destilliertem Wasser, gibt 250 g bzw. 500 g konzentrierte, chemisch reine Schwefelsäure hinzu und füllt nach dem Erkalten zur Marke auf.

Nach Anstellung der Vergleichsprobe soll die durch die Benzolkohlenwasserstoffe verursachte Färbung der konzentrierten Schwefelsäure den nachstehend angegebenen Mengen von chemisch reinem Kaliumbichromat in 1 Liter 50prozentiger Schwefelsäure entsprechen: Bei Reinbenzol und Reintoluol der Färbung von höchstens 0,3 g, bei 90er Benzol der Färbung von 0,5 g bis höchstens 1,5 g, bei Xylol der Färbung von 1,0—2 g.

β) Durch die Bromtitration. Bei der Untersuchung des Leichtöls wurde bereits erwähnt, daß der „Waschverlust", der durch den Gehalt des Leichtöls an ungesättigten Kohlenwasserstoffen entsteht, mit einer $\frac{n}{2}$-Kaliumbromid-Kaliumbromatlösung ermittelt wird. Die quantitative Bestimmung der geringen, in den gewaschenen und reinen Produkten noch vorhandenen Verunreinigungen wird mit einer $\frac{n}{10}$-Kaliumbromid-Kaliumbromatlösung bestimmt.

Nach der folgenden, durch jahrelange Praxis ausgebildeten Vorschrift, die auch von der deutschen Benzol-Vereinigung übernommen wurde, werden bei Handelsbenzol I und II, bei Reinbenzol und Toluol stets sehr gut untereinander übereinstimmende Zahlen erhalten. Bei den höheren Benzolen, dem Xylol, Kumol usw. läßt sich ein Titrieren mit Brom überhaupt nicht mehr genau durchführen, da die höheren Homologen des Benzols, vom Xylol beginnend, auch in völlig reinem Zustand nicht mehr genügend indifferent gegen Brom sind. Es erfolgt Substitution, und der Endpunkt

der Reaktion ist nicht mehr scharf zu erkennen. Da das Licht die Substitution begünstigt, muß die Einwirkung hellen Lichts bei der ganzen Untersuchung vermieden werden. Ein Anhalt für die Reinheit läßt sich bei einiger Uebung aber auch hier aus der Schnelligkeit, mit der die rotbraune Farbe des Broms verschwindet, ableiten.

Ausführung der Methode:

Mittels Pipette bringt man 5 ccm der betreffenden Probe in ein Stöpselglas von 50 ccm Inhalt, setzt 10 ccm 20prozentiger Schwefelsäure zu und läßt rasch so viel $\frac{n}{10}$-Kaliumbromat-Kaliumbromidlösung (in 1 Liter 9,9167 g KBr + 2,7833 g $KBrO_3$ enthaltend) zufließen, wie nach 5 Minuten andauernden Schüttelns von der Probe aufgebraucht wird. Die Reaktion ist beendet, sobald das aufschwimmende Oel nach 5 Minuten Ruhe orangerot gefärbt bleibt und ein Tropfen desselben, auf frisch hergestelltes, feuchtes Jodzinkstärkepapier gebracht, sofort eine dunkelblaue Färbung hervorbringt. Während der ganzen Untersuchung hat man das Gläschen mit der Probe zweckmäßig in ein Tuch eingepackt.

Der Verbrauch an Brom — 1 ccm der $\frac{n}{10}$-Lösung entspricht 0,008 g Brom — ist zu notieren. Besser ist es, eine Vorprobe anzustellen, um die Anzahl der nötigen Kubikzentimeter Bromlösung ungefähr zu bestimmen. Aus den beiden nachfolgenden, genauen Untersuchungen zieht man das Mittel und erhält so den Bromverbrauch.

Im allgemeinen sollen Reinbenzol und Toluol bereits beim Zusetzen von 0,1 ccm Bromlösung scharfe Bromreaktion geben, wohingegen 90er Benzole durchschnittlich 0,4—0,6 g, häufig aber auch unter 0,4 g Br auf 100 ccm entfärben.

Handelsxylol verbraucht während weniger Minuten bis 2 % Brom, nach längerem Stehen oft noch mehr.

Neuerdings (im Jahre 1920) hat die Chemische Fabrik Griesheim-Elektron diese Methode eingehend nachgeprüft und sie insofern als nicht ganz einwandfrei bezeichnen zu müssen geglaubt, als für das aufschwimmende Oel eine orangerote Färbung angegeben wird. Es wird in diesem Falle stets ein mehr oder weniger großer Ueberschuß von freiem Brom vorhanden sein, je nach der mehr oder weniger starken Färbung des Oels. Deshalb wird vorgeschlagen, die Bromtitration derart auszuführen, daß man nach Schütteln der Probe mit angesäuerter Bromid-Bromatlösung 0,5 g Jodkalium zusetzt. Hierbei löst sich die dem freien, in geringem Ueberschuß vorhandenen Brom äquivalente Menge von abgeschiedenem Jod im Benzolkohlenwasserstoff mit rotvioletter Farbe, und kann mit $\frac{n}{10}$-Natriumthiosulfat sehr scharf auf farblos titriert werden. Die verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{n}{10}$-Thiosulfat sind von den angewandten Kubikzentimetern $\frac{n}{10}$-Bromid-Bromatlösung in Abzug zu bringen.

Eine Reihe von Reintoluolen wurde von der Chemischen Fabrik Griesheim nach dieser Methode untersucht und hierbei etwa 0,04 % Brom weniger verbraucht als bei der sonst üblichen Methode.

b) Paraffinkohlenwasserstoffe.

Zur Bestimmung der Paraffine werden die Benzole in die wasserlöslichen Sulfosäuren übergeführt. Dadurch behält man im Rückstand alle nicht sulfurierbaren oder durch rauchende Schwefelsäure zerstörbaren Substanzen, also neben den Paraffinen auch Naphthene und Schwefelkohlenstoff. Da aber in der Praxis meistens der Begriff „Paraffine" mit dem „nicht nitrierbar" identisch ist, so sind die durch die nachstehende Methode ermittelten Resultate praktisch brauchbar. Die Benzole sowie Toluol enthalten in der Regel nur wenige Zehntel bis höchstens 1 % wirkliche Paraffine. In den höheren Benzolen findet sich schon mehr, im Xylol z. B. bis zu 3 %.

Soll der Schwefelkohlenstoff besonders in Betracht gezogen werden, so ist er vorher als Kaliumxanthogenat aus dem Benzol abzuscheiden oder auf die weiter unten beschriebene Art quantitativ zu bestimmen.

Die Bestimmung der Paraffine gelingt nach Kraemer und Spilker[1]) am leichtesten nach folgender Vorschrift:

200 g der Probe werden mit 500 g einer 20 % SO_3 enthaltenden Schwefelsäure $^1/_4$ Stunde lang im Scheidetrichter geschüttelt, wobei Erwärmung zu vermeiden ist, und dann 2 Stunden zum Absitzen beiseite gestellt. Nach dem Ablassen der Schwefelsäure wird das Schütteln mit neuer Schwefelsäure und Absitzenlassen in derselben Weise noch zweimal wiederholt. Nach Verbrauch von 1,5 kg dieser Schwefelsäure sind gewöhnlich die Kohlenwasserstoffe, außer den Paraffinen, Naphthenen und Schwefelkohlenstoff in Lösung gegangen. Man sammelt das aufschwimmende Oel für sich und läßt die Schwefelsäure ihrerseits auf das ihr gleiche Gewichtsquantum kleingeschlagenen Eises, das sich in einem 3-Liter-Kolben befindet, im langsamen Strom unter Umschütteln fließen, so daß eine Erwärmung über 40° dabei nicht eintritt, und destilliert über freier Flamme in einen vorgelegten, 100 ccm fassenden Scheidetrichter direkt ab. Sobald außer dem zuerst destillierenden Oele noch 50 ccm Wasser übergegangen sind, ist man sicher, alles mechanisch gelöste Paraffin wiedergewonnen zu haben.

Dieses wird nach dem Ablassen des Wassers mit dem ursprünglich gesammelten Oel vereinigt und nun mit je 30 g rauchender Schwefelsäure von 20 % wiederholt so oft geschüttelt, bis eine Volumabnahme nicht mehr stattfindet.

Die Anzahl der Gramme des mit geringen Mengen Wasser nachgewaschenen Oeles ergibt, durch 2 dividiert, die Gewichtsprozente an Paraffinen in der Probe.

c) Schwefelkohlenstoff.

Der durchschnittliche Gehalt an Schwefelkohlenstoff im 90er Handelsbenzol beträgt 0,2 bis höchstens 1 %, während die höheren Benzole frei

1) Muspratt, 4. Aufl., Bd. 8 S. 44.

davon sind. Das spezifische Gewicht des Benzols wird durch CS_2 nach Nickels[1]) erhöht, und zwar durch 1 Volumprozent um 0,0033, durch 2 Volumprozent um 0,0065, durch 3 Volumprozent um 0,0093.

Der Nachweis gelingt nach Liebermann und Seyewetz[2]) am besten mit Phenylhydrazin: Etwa 10 ccm des zu prüfenden Benzols werden mit 4—5 Tropfen Phenylhydrazin versetzt und unter öfterem Umschütteln 1—1½ Stunden stehengelassen. Bei einem Gehalt von 0,2 Gewichtsprozent Schwefelkohlenstoff im Benzol erscheint der Niederschlag von phenylsulfokarbazinsaurem Phenylhydrazin $CS<\begin{matrix}S\cdot N_2H_2\cdot C_6H_5\\N_2H_4\cdot C_6H_5\end{matrix}$ noch ganz dick, die Flüssigkeit erfüllend; bei 0,03 % ist er noch sehr deutlich, bei 0,02 % (0,017 g in 1 Liter) scheint die Grenze der Reaktion erreicht, und man tut gut, die Kristallisation durch ein eingeworfenes Kriställchen fertigen Sulfokarbazins anzuregen. Durch eine eingeschaltete Rektifikation des Benzols und Untersuchung des Vorlaufs, in den der Schwefelkohlenstoff ziemlich leicht übergeht, kann man die Prüfung noch weiter treiben.

Vielfach genügt schon das bloße Ausbleiben dieser Reaktion bei der Prüfung eines Benzols als Beweis für genügende Reinheit desselben. Die Reaktion ist von Liebermann und Seyewetz auch zu einer quantitativen Bestimmungsmethode ausgearbeitet worden, wird aber in der Praxis, als zu zeitraubend, nicht angewandt.

Die heute allgemein angewandte quantitative titrimetrische Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs als Kaliumxanthogenat wird nach der von Spilker zuerst angegebenen Methode, wie folgt, ausgeführt[3]):

50 g des zu untersuchenden Benzols werden mit 50 g alkoholischer Kalilauge (11 g Kaliumhydroxyd in 90 g absolutem Alkohol) versetzt, durchgeschüttelt und mehrere Stunden bei Zimmertemperatur stehengelassen; dann schüttelt man mit etwa 100 ccm Wasser, trennt die wässerige Lösung vom Benzol und wäscht mit Wasser mehrere Male nach. Die wässerige Lösung wird mit den Waschwässern vereinigt. Das entstandene Kaliumxanthogenat wird in der Lösung oder in einem bestimmten Teil der Lösung mit Kupferlösung maßanalytisch bestimmt, die im Liter 12,475 g kristallisiertes Kupfersulfat enthält und von der 1 ccm 0,0076 g Schwefelkohlenstoff entspricht. Man neutralisiert mit Essigsäure und setzt so lange Kupferlösung zu, bis ein mit einem Glasstab herausgenommener Tropfen auf Filtrierpapier mit einem daneben gebrachten Tropfen Ferrozyankaliumlösung an der Berührungsstelle eine rote Färbung zeigt. Das Ende der Reaktion wird auch dadurch ersichtlich, daß der zuerst fein verteilte Niederschlag von Kupferxanthogenat sich zusammenballt. Die erwähnte Menge Kalilauge genügt für einen Schwefelkohlenstoffgehalt von 5 %. Kommen Benzolvorläufe mit höherem Gehalt an CS_2 vor, so muß die Menge alkoholischer Kalilauge erhöht oder die Menge des zu untersuchenden Benzols verringert werden.

1) Schulz, Steinkohlenteer, Bd. 1, S. 37.
2) Ber. 24, 788 (1891); Lunge-Berl, Bd. 3, S. 415.
3) Frank, Chem. Ind. 1901, 262; Spilker, 3. Aufl., S. 112; Lunge-Berl, Bd. 3, S. 416; Muspratt, Bd. 8, S. 46.

d) Thiophen.

In reinem Benzol bzw. in den Handelsprodukten beträgt der Gehalt[1]) an Thiophen (C_4H_4S) etwa 0,05—0,5 %.

Zum qualitativen Nachweis bedient man sich der mit Isatin und Schwefelsäure hervorgebrachten charakteristischen Blaufärbung: In einer mit reiner konzentrierter Schwefelsäure ausgespülten Porzellanschale werden einige Körnchen Isatin mit einigen Kubikzentimetern Schwefelsäure übergossen und mit Benzol überschichtet, mit einem Uhrglas bedeckt stehengelassen. Bei thiophenhaltigem Benzol bilden sich blaue Ringe um das Isatin (Indophenin). Die Reaktion

$$(C_8H_5NO_2 + C_4H_4S = C_{12}H_7NO \cdot S + H_2O)$$

tritt auch innerhalb einer Stunde nicht ein, falls das Benzol thiophenfrei war.

Zur quantitativen Bestimmung sind einige Methoden vorgeschlagen[2]), die aber mehr oder weniger umständlich und ungenau sind.

Verläßliche Werte liefert die auf der altbekannten Isatinreaktion beruhende kolorimetrische Methode von Schwalbe[3]). Man kann Intervalle von 0,02 % Thiophen gut erkennen, wobei 0,05 % die untere, 0,5 % die obere Grenze der Methode bezeichnet. Innerhalb dieser Grenzen schwanken ja auch die Gehalte der Handelsbenzole bzw. Reinbenzole an Thiophen.

Zur Ausführung der Bestimmung sind eine Anzahl Testlösungen erforderlich, die man sich aus thiophenfreiem Benzol und absolut reinem Thiophen (analysenreines Präparat von Kahlbaum) bereiten muß. Die Konzentrationen 0,5, 0,25, 0,1, 0,075, 0,05, 0,025 und 0,01 % reichen aus. Man bereitet sich ferner eine Auflösung von 0,5 g Isatin in 1000 g reiner konzentrierter Schwefelsäure. Die Lösung ist monatelang haltbar. Es werden nun zweimal je 25 ccm Isatin-Schwefelsäurereagens in je einen 100-ccm-Meßkolben pipettiert; zu beiden Proben je 25 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure und zur einen 1 ccm des zu untersuchenden Benzols und zur anderen 1 ccm der Benzol-Thiophenlösung hinzugefügt. Man verschließt mit dem Glasstöpsel, schüttelt 5 Minuten lang kräftig um, läßt absitzen und beobachtet auf weißer Unterlage die eintretende Färbung. Diese ist, falls der Thiophengehalt nicht unter 0,05 % sinkt, unter allen Umständen zunächst oliv- bis bläulichgrün. Je geringer der Thiophengehalt, um so langsamer tritt die Färbung ein, und um so grünstichiger ist die zu beobachtende Nuance. Eine Beobachtungszeit von 15 Minuten genügt zur Erkennung des Resultats. Handelt es sich um Untersuchung eines Handelsbenzols, so fängt man mit dem 0,5 proz. Test an und geht allmählich herunter. Der Test gibt in diesem Falle stets die sattere Nuance, der Gehalt der zu untersuchenden Probe ist also geringer. Bei Reinbenzolen genügt es, von 0,25 %, ja 0,1 absteigend zu prüfen. Wie schon erwähnt, liegt bei 0,05 % die Grenze

1) Frank, Chem. Ind. 24, 237, 262 (1901).
2) Lunge-Berl, Bd. 3, S. 417.
3) Chem.-Ztg. 1905, 895; Lunge-Köhler, 5. Aufl., 1912, S. 972; Lunge-Berl, Bd. 3, S. 419; Holde, S. 469.

Stowarzyszenie Inż. i Kat. w Katowicach

der Anwendbarkeit der Methode. Merkwürdigerweise gibt nämlich bei der geschilderten Behandlung im geschlossenen Kolben ein Thiophengehalt von 0,0259 % überhaupt keine erkennbare Grünfärbung mehr, sondern lediglich graue, schwache Verfärbung der gelben Lösung des Isatinreagens. Führt man dagegen die Reaktion, wie es bei der qualitativen Prüfung mittels des Isatinreagens üblich ist, im Porzellanschälchen aus, so erhält man bekanntlich anstandslos Grün- und bald auch Blaufärbung. Bedient man sich der Testlösungen von 0,025 und 0,01 % Thiophengehalt, so kann man auch im Schälchen die sicheren Konzentrationen kolorimetrisch unterscheiden, wenn man zu je 5 ccm der 0,05 % Isatinlösung je 1 ccm Testbenzol und zu untersuchendes Benzol gibt.

Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens bei der Prüfung im geschlossenen und offenen Gefäß ist noch nicht genügend erklärt[1]).

6. Karbolöl, Handels-Karbolsäuren und Kresole.

Eigenschaften und Zusammensetzung. Das Karbolöl bildet eine von etwa 180—220° zu 90 % siedende Fraktion des Mittelöls und hat ein spezifisches Gewicht von 1,00—1,005. Die Siedegrenzen dieses Oels werden je nach Absatzmöglichkeit der Kresole verschoben und wurden entsprechend einer in letzter Zeit wesentlich gestiegenen Anwendungsmöglichkeit der in dem Oel enthaltenen Kresole gegen früher etwas nach oben erweitert.

Hierdurch wird nicht nur das gesamte Phenol, sondern auch die Hauptmenge der Kresole und sogar ein Teil der Xylenole bei der Abnahme dieses Oels erfaßt.

Der Gehalt an sauren Oelen kann 25—40 %, an Basen bis zu 7 %, an Naphthalin 10—15 % betragen. Aus dem rohen Karbolöl kann mitunter schon durch gute Kühlung, zwecks Ausscheidung von Naphthalin, in der Regel aber durch nochmalige Destillation, direkt die „40 prozentige Handelskarbolsäure“ gewonnen werden. Die „60 prozentige Handelskarbolsäure“ besteht zumeist aus einer Mischung der weiter unten erwähnten 100 prozentigen flüssigen Karbolsäure mit einer entsprechenden Fraktion des Mittel- bzw. Karbolöls.

Die aus dem rohen Karbolöl durch Extraktion mit Natronlauge und Fällen der Lauge mit Säure (Kohlensäure) gewonnenen Phenole ergeben durch Fraktionieren und Kristallisieren das bei 39—40° C erstarrende kristallisierte Phenol, das flüssige Gemisch der drei isomeren Kresole und das gleichfalls flüssige technische Xylenol.

Die flüssig bleibenden Karbolsäuren, welche die drei isomeren Kresole und geringe Mengen Xylenole enthalten, werden entweder in Form dieses Gemisches als „100 prozentige flüssige Karbolsäure“ oder Kresol D. A. B. IV (Deutsches Arznei-Buch, Ausgabe IV) in den Handel gebracht, oder durch weitergehende Fraktionierung in o-Kresol von mehr oder weniger hohem Reinheitsgrad eine mindestens 50 % m-Kresol enthaltende, bei 200 bis 205° siedende Kresolfraktion (Kresol, Deutsches Arznei-Buch, Ausgabe V)

---

1) Schwalbe, a. a. O.; Bauer, Ber. 37, 1244 (1904); Liebermann und Pleus, Ber. 37, 2461 (1904); Storch, Ber. 37, 1961 (1904).

und technisch reines Xylenol (Siedepunkt 210—220°) gespalten. Neuerdings sind auch verschiedene Verfahren zur Reindarstellung des m- und p-Kresols aus dem Gemisch der Isomeren vorgeschlagen worden[1]).

Untersuchung. Zur Feststellung der Reinheit der im Handel befindlichen kristallisierten Phenole dient ausschließlich der Erstarrungspunkt. Dieser wird in der Weise bestimmt[2]), daß man 50 ccm des Phenols in einem weithalsigen Glase verflüssigt und unter stetem Umrühren mit einem in Zehntelgrade geteilten Thermometer in kaltem Wasser langsam abkühlt. Sobald die Ausscheidung von Kristallen beginnt, pflegt die Temperatur wieder etwas zu steigen, wird aber nach kurzer Zeit konstant und hält sich dann auf dieser Höhe längere Zeit. Die dann abgelesene Temperatur bezeichnet man als den Erstarrungspunkt des Phenols. Bei Ausführung der Untersuchung ist zu beachten, daß selbst kleine Mengen Wasser den Erstarrungspunkt sehr erheblich herabdrücken. Um daher sicher zu sein, daß jegliche Feuchtigkeit ausgeschlossen ist, erhitzt man bei einer wiederholten Ermittlung des Erstarrungspunktes die Probe vorher im Reagensrohr bis fast zum Sieden. Hierbei darf sich nur eine kaum merkliche Menge Feuchtigkeit an den Gefäßwandungen zeigen. Da das Phenol die Eigenschaft besitzt, leicht zu unterkühlen, empfiehlt es sich, sobald die Temperatur dem zu erwartenden Erstarrungspunkt nahegekommen ist, durch Einimpfen eines kleinen Phenolkristalls die Kristallbildung anzuregen.

Die Feststellung des Phenolgehaltes technischer Phenol-Kresolgemische erfolgt mit Hilfe des Erstarrungspunktes an Hand der nachstehenden Tabelle von F. Raschig. Aus der Tabelle ist direkt der Prozentgehalt an Phenol der Mischung von bestimmtem Erstarrungspunkt zu entnehmen.

Phenolgehalt im technischen Phenol-Kresolgemisch nach F. Raschig.

E.-P.	Ph.	E.-P.	Ph.	E.-P.	Ph.	E.-P.	Ph.
9,5	47,3	17,5	60,9	25,5	74,5	33,5	88,1
10	48,1	18	61,7	26	75,3	34	88,9
10,5	49	18,5	62,6	26,5	76,2	34,5	89,8
11	49,8	19	63,4	27	77	35	90,6
11,5	50,7	19,5	64,3	27,5	77,9	35,5	91,4
12	51,5	20	65,1	28	78,7	36	92,3
12,5	52,4	20,5	66	28,5	79,6	36,5	93,2
13	53,2	21	66,8	29	80,4	37	94
13,5	54,1	21,5	67,7	29,5	81,3	37,5	94,9
14	54,9	22	68,5	30	82,1	38	95,7
14,5	55,8	22,5	69,4	30,5	83	38,5	96,6
15	56,6	23	70,2	31	83,8	39	97,4
15,5	57,5	23,5	71,1	31,5	84,7	39,5	98,3
16	58,3	24	71,9	32	85,5	40	99,1
16,5	59,2	24,5	72,8	32,5	86,4	40,5	100
17	60	25	73,6	33	87,2		

Die im Handel befindlichen Kresole haben zumeist den Vorschriften des Deutschen Arznei-Buches, Ausgabe IV, oder bei schärferen Anforde-

1) D. R. P. 137854 von R. Rütgers; D. R. P. 112545 und 114975 von F. Raschig u. a.

2) Spilker, 3. Aufl., S. 121.

rungen den Vorschriften der Ausgabe V zu genügen. In letzterer befindet sich auch ein von F. Raschig[1]) ausgearbeitetes Verfahren zur Ermittlung des m-Kresolgehaltes. Die betreffenden Vorschriften lauten:

D. A. B. IV. Rohes Kresol ist eine klare, gelbliche bis gelbbraune, brenzlich riechende neutrale Flüssigkeit, ist in Wasser nicht völlig, in Weingeist und Aether leicht löslich und schwerer als Wasser.

10 ccm rohes Kresol, mit 50 ccm Natronlauge und 50 ccm Wasser in einem 200 ccm fassenden Meßzylinder mit Stöpsel geschüttelt, dürfen nach längerem Stehen nur wenige Flocken abscheiden. Setzt man alsdann 30 ccm Salzsäure und 10 g Natriumchlorid hinzu, schüttelt und läßt darauf ruhig stehen, so sammelt sich die ölige Kresolschicht oben an; diese soll 8,5—9 ccm betragen.

0,5 ccm der so abgeschiedenen Kresole sollen sich beim Schütteln mit 300 ccm Wasser und 0,5 ccm Eisenchloridlösung blauviolett färben.

D. A. B. V. Rohes Kresol bildet eine klare, gelbliche oder gelblichbraune, bei der Aufbewahrung dunkler werdende, brenzlich riechende, neutral reagierende Flüssigkeit, die in viel Wasser bis auf wenige Flocken, in Weingeist und Aether völlig löslich ist.

Unterwirft man 50 g rohes Kresol aus einem Destillierkölbchen von ungefähr 70 ccm Inhalt der Destillation, so müssen mindestens 46 g zwischen 199 und 204° übergehen.

Schüttelt man 10 ccm rohes Kresol mit 50 ccm Natronlauge und 50 ccm Wasser in einem Meßzylinder von 200 ccm Inhalt, so dürfen nach halbstündigem Stehen nur wenig Flocken ungelöst bleiben (Naphthalin). Setzt man dann 30 ccm Salzsäure und 10 g Natriumchlorid zu, schüttelt und läßt darauf ruhig stehen, so sammelt sich die ölartige Kresolschicht oben an; sie muß mindestens 9 ccm betragen.

Eine Mischung von 5 ccm der so abgeschiedenen Kresole und 30 ccm Wasser muß sich mit 0,5 ccm Eisenchloridlösung blauviolett färben.

Gehaltsbestimmung: In einem weithalsigen Kolben von etwa 1 Liter Inhalt erhitzt man 10 g rohes Kresol und 30 g Schwefelsäure 1 Stunde lang auf dem Wasserbad. Das Gemisch kühlt man auf Zimmertemperatur ab, fügt 90 ccm rohe Salpetersäure hinzu und löst sofort durch behutsames Umschwenken. Nach Beendigung der nach etwa 1 Minute eintretenden, sehr heftig verlaufenden Reaktion läßt man den Kolben noch 15 Minuten lang stehen, gießt den Inhalt in eine Porzellanschale, die 40 ccm Wasser enthält, und spült den Kolben mit ebenso viel Wasser nach. Nach 2 Stunden zerkleinert man die entstehenden Kristalle mit einem Pistill, bringt sie auf ein Saugfilter und wäscht in kleinen Anteilen mit 100 ccm Wasser, die man vorher zum Ausspülen des Kolbens und der Schale benutzt hat, nach. Die Kristalle werden mit dem Filter 2 Stunden lang bei 100° C getrocknet und nach dem Erkalten gewogen, wobei man ein Filter von gleicher Größe als Gegengewicht benutzt. Die Menge des so erhaltenen Trinitro-m-kresols muß mindestens 8,7 g betragen, sein Schmelzpunkt darf nicht unter 105° C liegen.

---

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, 759; Lunge-Berl, Bd. 3, S. 437.

7. Naphthalin.

Eigenschaften. Das Naphthalin kommt je nach dem Verwendungszweck in verschiedenen Reinheitsgraden und in verschiedener Form in den Handel. In seiner rohesten Form, als „Rohnaphthalin", mit einem Oelgehalt von 10—20 % und auch bis 30 % als braune Kristallmasse, dient es als Brennstoff für Heizzwecke wie jedes andere Teeröl. Als Naphthalinwarmpreßgut bildet es eine völlig trockne, harte Kristallmasse von schwach bräunlicher Farbe, deren Erstarrungspunkt dem des Reinnaphthalins sehr nahe kommt. Das nochmals destillierte Warmpreßgut gelangt oft als Briketts für motorische Zwecke in den Handel; es bildet auch das Ausgangsmaterial für Darstellung von Indigo und von flüssigem Hydronaphthalin (Tetralin, Dekalin). Das Reinnaphthalin endlich besteht aus farblosen Kristallen von reinem, charakteristischem Geruch mit einem Erstarrungspunkt von mindestens 79,6 ° C. Es kommt in Stücken zerkleinert, bis zu Pulverform gemahlen und für einige Zwecke auch sublimiert und in Tabletten oder Kugeln gepreßt in den Handel.

Untersuchung. Sie bezweckt zunächst die Feststellung des Reinheitsgrades bezw. eine Kontrolle der Qualitätsvorschriften. Als solche gelten für:

Reinnaphthalin: Der Erstarrungspunkt muß mindestens 79,6 ° C betragen, das Produkt muß von rein weißer Farbe sein und darf beim Auflösen in warmer, reiner, wasserheller, konzentrierter Schwefelsäure diese höchstens rosa färben. Es muß sich ohne Rückstand verflüchtigen und bei 217—218 ° C sieden. Es darf keinen fremden Geruch zeigen und sich beim Liegen an der Luft und im Licht nicht gelb färben.

Warmpreßgut, in Kuchen oder Stücken gebrochen: Der Erstarrungspunkt muß mindestens 79 ° C betragen, es darf höchstens 1 % Wasser enthalten.

Motorennaphthalin, in Brikettform oder Stücken: Der Erstarrungspunkt muß mindestens 78 ° C betragen, es darf höchstens 1 % Wasser und höchstens 0,03 % in Xylol Unlösliches enthalten.

Geschleudertes oder abgetropftes Naphthalin: Der Erstarrungspunkt muß mindestens 65 ° C, der Wassergehalt darf höchstens 2 % betragen.

Die Untersuchung des Rohnaphthalins wurde bereits beim Leichtöl angegeben.

Als besondere Methoden zur Prüfung der angeführten Naphthalinsorten kommen in Frage:

Erstarrungspunkt: In einem 200 ccm fassenden Porzellanbecher werden ungefähr 175 g des zu untersuchenden Naphthalins im Wasserbad geschmolzen.

Nachdem der Becher vom Wasserbad entfernt ist, wird in das vollkommen geschmolzene Naphthalin ein in Zehntelgrade geteiltes, mit dem Normalthermometer verglichenes Thermometer, das von 60 ° bis 85 ° C reicht, so eingeführt, daß der Flüssigkeitsspiegel etwa 5 ° unter der Marke des zu erwartenden Erstarrungspunktes liegt. Unter ständigem Rühren mit einem aus Kupferdraht gebogenen kreisförmigen Rührer wird das Fallen der Temperatur in dem langsam erkaltenden Naphthalin beobachtet. Sobald die Ausscheidung der ersten Kristalle erfolgt, was an einer

Trübung der Flüssigkeit zu erkennen ist, tritt gewöhnlich Stillstand und darauf Steigen des Quecksilberfadens ein, bis derselbe zur Ruhe gelangt und längere Zeit stehen bleibt. Die Temperatur, die unter zunehmender Kristallausscheidung geraume Zeit sich nicht verändert, wird abgelesen und als Erstarrungspunkt des Naphthalins angegeben.

Bei der Bestimmung des Erstarrungspunktes von Rohnaphthalin in Form von Warmpreßgut und Motorennaphthalin werden 100—150 g des zu untersuchenden Naphthalins aufgeschmolzen und etwa 10 Minuten über einer Bunsenflamme auf 120 ⁰ C erhitzt, bis alles Wasser verdunstet ist.

Bei genaueren Untersuchungen von Reinnaphthalin ist der Erstarrungspunkt im Shukoffschen Apparat zu bestimmen (Zeitschr. f. angew. Chemie 1899, 563) (V. f. T.).

Siedeanalyse. Die Destillation erfolgt, wie für Oel in der Kupferblase vorgeschrieben, mit dem Unterschied, daß als Kühlrohr ein Glasrohr von 50 cm Länge und 8 mm lichter Weite benutzt wird. Es gelangen 100 g Naphthalin zur Destillation. Das Destillat wird in tarierten Porzellanschalen aufgefangen. Der besonders bestimmte Wassergehalt ist in Abzug zu bringen (V. f. T.).

Wassergehalt: 100 g der zu untersuchenden Probe werden unter Zusatz von 50 ccm Xylol aus einer kleinen Metallblase bis 180 ⁰ C destilliert und das Destillat in einem graduierten Zylinder aufgefangen. Der Wassergehalt wird unmittelbar in Gewichtsprozenten abgelesen (V. f. T.).

In Xylol Unlösliches: 100 g der Naphthalinprobe werden mit 200 ccm Xylol in einem Kolben auf dem Wasserbad zur Lösung gebracht. Die heiße Lösung wird durch ein bei 100 ⁰ C getrocknetes gewogenes Filter filtriert und der etwa ungelöst gebliebene Rückstand mit heißem Xylol sorgfältig auf das Filter gespült. Nach völligem Auswaschen des Filters und des Rückstandes mit heißem Xylol wird das Filter bei 100 ⁰ C getrocknet und erneut gewogen (V. f. T.).

Schwefelsäurereaktion: 3 g Naphthalin werden in einem Reagensglas von 15 mm lichter Weite mit 3 ccm chemisch reiner Schwefelsäure übergossen und in einem kochenden Wasserbad unter öfterem Umschütteln erwärmt, bis völlige Lösung eingetreten ist.

Die Färbung wird in der horizontalen Durchsicht beobachtet (V. f. T.).

Beim Sulfurieren von Reinnaphthalin darf sich die Lösung rosa oder höchstens schwach rötlich färben, und sie soll beim Erhitzen auf 180 ⁰ C höchstens in Bräunlich umschlagen.

Eine weitere Probe auf völlige Sulfurierbarkeit erfolgt dadurch[1]), daß man 10 g Naphthalin mit 22 ccm reiner, konzentrierter Schwefelsäure im Erlenmeyerkölbchen auf dem Wasserbad löst; hierbei soll die gleiche Schmelze oder Lösung wie oben entstehen. 10 ccm dieser Schmelze verdünnt man mit 25 ccm Wasser und kühlt auf 15 ⁰ C ab; durch allmählichen weiteren Zusatz von 25 ccm Wasser darf in der verdünnten Lösung weder eine Trübung noch eine Abscheidung eintreten.

---

1) Lunge-Köhler, Bd. 1, S. 852.

Auf einen Gehalt von Phenolen im Naphthalin prüft man, indem man eine Probe mit verdünnter Natronlauge auskocht, völlig abkühlen läßt, filtriert und das Filtrat nach dem Ansäuern mit Salzsäure mit Bromwasser versetzt. Hierbei werden etwa vorhandene Phenole noch in äußerst geringer Menge als Bromverbindungen abgeschieden.

Zum Nachweis von Chinolinbasen im Naphthalin wird eine Probe in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, in Wasser gegossen, filtriert, das Filtrat mit überschüssigem Alkali versetzt und destilliert. Hierbei gehen die Chinolinbasen mit den Wasserdämpfen über und sind am charakteristischen Geruch zu erkennen.

8. Anthrazen.

Die Handelsware enthält meist nur 40—45 % Anthrazen, welche von etwa 20 % Karbazol und 30 % leicht löslichen Kohlenwasserstoffen (Phenanthren u. a.) begleitet werden. Oelige Verunreinigungen, Phenole und Basen, bilden den Rest. Es gibt allerdings Mittel und Verfahren, die Begleiter zum größten Teil zu entfernen, so daß ein Erzeugnis entsteht, das 80 und mehr Prozent Anthrazen enthält. Ausschlaggebend für den Handelswert der Ware ist allein der Anthrazengehalt.

Untersuchung.

Bestimmung des Reingehaltes[1]). 1 g der Probe wird in einem Kolben von ½ Liter Inhalt, der mit einem Rückflußkühler versehen ist, mit 45 ccm Eisessig versetzt und zum Sieden erhitzt.

In die dauernd im Sieden gehaltene Lösung läßt man eine Lösung von 15 g kristallisierter 90prozentiger Chromsäure in 10 g Wasser und 10 g Eisessig oder 25 ccm einer so hergestellten Vorratslösung so langsam eintropfen, daß dieses 2 Stunden in Anspruch nimmt[2]).

Die Flüssigkeit wird noch weitere 2 Stunden zum Sieden erhitzt, bleibt dann 12 Stunden im Kolben stehen und wird, mit 400 ccm kaltem, destilliertem Wasser vermischt, nochmals 3 Stunden der Ruhe überlassen.

Das ausgeschiedene Anthrachinon wird abfiltriert, mit destilliertem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaktion, hierauf mit etwa 200 ccm siedender Aetzkalilösung (1 g im Liter), bis das Filtrat vollkommen farblos abläuft, und zuletzt mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion ausgewaschen.

Das mit möglichst wenig Wasser auf ein geräumiges Uhrglas gespülte Anthrachinon wird nach dem Verdampfen des Wassers anf dem Wasserbade bei 100° C getrocknet, mit 10 ccm rauchender Schwefelsäure von etwa 16 % Anhydridgehalt versetzt und 10 Minuten im Wasserdampfluftbad auf 100° C erwärmt. Das Uhrglas mit der Lösung bringt man auf eine dicke Lage angefeuchteten Filtrierpapiers unter eine geräumige

1) Die Vorschrift wurde von E Luck im Laboratorium der Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning in Höchst a. M. ausgearbeitet. Zeitschr. f. analyt. Chem. 12 (1873), 347. — Muspratt, 4. Aufl., Bd. 8, S. 70. — Spilker, 3. Aufl., S. 130.

2) Hierzu benutzt man einen kleinen Kapillarheber, dessen stündliche Leistungsfähigkeit für die Chromsäurelösung man vorher ausprobiert hat.

Glasglocke und läßt es dort 12 Stunden stehen. Der durch Wasseraufnahme entstandene Kristallbrei wird mit 200 ccm Wasser in ein Becherglas gespült, filtriert und auf dem Filter wie vorher nacheinander mit reinem Wasser, siedender Aetzkalilösung und heißem Wasser vollständig ausgewaschen.

Das Anthrachinon wird vom Filter in eine Platin- oder Quarzschale gespritzt, das Wasser auf dem Wasserbade verdampft und die Schale bei 100° C getrocknet und gewogen. Ohne die Schale zum Glühen zu bringen, wird nun das Anthrachinon durch vorsichtiges Erhitzen verflüchtigt und die Schale mit den Asche- und Kohleteilchen zurückgewogen.

Der Gewichtsunterschied der beiden Wägungen ergibt die Menge des erhaltenen Anthrachinons. Durch Multiplikation mit dem Koeffizienten 0,8558 erhält man den Gehalt der Probe an Reinanthrazen (V. f. T.).

Chlorgehalt. 10 g Rohanthrazen werden in einer Nickelschale von 100 ccm Inhalt mit 10—20 ccm chlorfreier Natronlauge von 35 % (spez. Gew. 1,385) in der Kälte bis zur völligen Benetzung verrührt und auf dem Sandbad langsam zur Trockne gebracht. Alsdann wird das Anthrazen vorsichtig wegsubliniert. Der Rückstand wird durch schwaches Glühen völlig verkohlt, dann mit 200—250 ccm destilliertem Wasser aufgenommen, mit reiner Salpetersäure kalt angesäuert, filtriert, nachgewaschen und im Filtrat das Chlor in bekannter Weise als Chlorsilber bestimmt. Die Ergebnisse sind auf mindestens 0,02 % Cl genau (V. f. T.).

Paraffinbestimmung im Rohanthrazen.

Für die Bestimmung des Paraffins in Rohanthrazen, die im allgemeinen nur noch selten ausgeführt wird, empfiehlt sich die folgende, von Dr. A. Spilker[1]) ausgearbeitete, ziemlich zuverlässige Methode: 10 g des fein zerriebenen Anthrazens bringt man in einen mit Marke versehenen Kolben von 100 ccm Fassung, fügt 70 ccm Aether hinzu, schüttelt 10 Minuten gut durch, füllt bis zur Marke mit Aether auf und läßt absitzen. 50 ccm dieser Lösung pipettiert man in eine Porzellanschale, läßt den Aether verdunsten und trocknet den Rückstand ½ Stunde bei 100°. Nach dem Erkalten zerreibt man ihn fein, setzt 8 ccm rauchende Schwefelsäure mit 20 % SO_3-Gehalt hinzu, mischt gut durch und erhitzt die mit einem Uhrglas bedeckte Schale während 3 Stunden unter öfterem Umrühren auf 100°. Hierauf wird der Inhalt der Schale mit 500 ccm heißem Wasser in ein Becherglas gespült, nach dem Erkalten durch ein nasses Filter filtriert und Becherglas und Filter so lange mit kaltem Wasser ausgewaschen, bis Chlorbariumlösung das Filtrat nicht mehr trübt.

Man läßt das Filter gut abtropfen, benetzt es mit absolutem Alkohol und wäscht das auf dem Filter befindliche Paraffin mit Aether in eine gewogene Schale, bis der abfließende Aether beim Verdunsten keinen Rückstand hinterläßt. Auch das Becherglas wird mit Aether nachgespült. Die ätherische Lösung wird bei mäßiger Temperatur verdunstet, der Rückstand bei 105° getrocknet und schließlich als Paraffin gewogen.

Die Bestimmung des Gehaltes an Phenanthren und Karbazol ist weiter unten bei den betreffenden Produkten näher angegeben.

---

1) Muspratt, 4. Aufl., Bd. 8, S. 70. — Lunge-Berl, 6. Aufl., Bd. 3, S. 433.

9. Phenanthren.

Das Phenanthren, das aus dem Rohanthrazen gewonnen werden kann, bildet rein weiße Nadeln, die bei 99° schmelzen und bei 340° ohne Zersetzung destillieren. Zur Gehaltsbestimmung des Phenanthrens im Rohphenanthren und im Rohanthrazen geben Kraemer und Spilker[1]) folgende Methode an, die aber nur einigermaßen brauchbare Resultate liefert, wenn schon ein recht phenanthrenreiches Material vorliegt. Deshalb ist es notwendig, das Phenanthren im Rohanthrazen in der Weise anzureichern, daß man 1 kg Rohanthrazen in 2 kg Toluol löst, die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umrühren etwa 6 Stunden der Kristallisation überläßt, die Lauge durch Abnutschen und Nachwaschen mit 200 ccm Toluol von dem ausgefallenen Anthrazen und Karbazol trennt und aus ihr das Toluol abdestilliert. Der erhaltene Rückstand wird fraktioniert und der zwischen 280 und 340° übergehende Anteil als Rohphenanthren zur Weiteruntersuchung verwendet.

20 g dieses Produktes erhitzt man mit 30 g Pikrinsäure und 300 ccm wasserfreiem Xylol $^1/_2$ Stunde im Kolben am Rückflußkühler zum Sieden, läßt die Lösung 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen, saugt die abgeschiedenen Kristalle von Rohpikrat ab, trocknet und wägt sie. Die Mutterlauge wird mit 50 ccm Xylol verdünnt und von neuem 20 g des Rohphenanthrens und 30 g Pikrinsäure zur Lösung zugeführt. Der Unterschied zwischen der nun erhaltenen Menge Rohpikrat und der bei der ersten Kristallisation erhaltenen gibt die in 200 ccm gelöste Menge Rohpikrat. Diese Löslichkeitszahl und die Gewichte der Kristallisation ergeben die Gesamtmenge des aus 40 g untersuchten Phenanthrens sich bildenden Rohpikrates. Ein entsprechender Teil des letzteren wird hierauf aus 95 prozentigem Alkohol umkristallisiert. Der Menge des als glänzend gelbrote Nadeln sich ausscheidenden Reinpikrates ist die im Alkohol gelöste (20 g auf je 750 g 95 prozentigem Alkohol) zuzurechnen. Man zersetzt mit Ammoniak, entfernt durch Waschen mit Schwefelsäure etwa vorhandenes Akridin und wägt den Kohlenwasserstoff. Auf diese Weise kann man sich von der Reinheit des zuletzt erhaltenen Pikrates überzeugen, da 100 Teile Pikrat 43,7 Teilen Phenanthren entsprechen. Die vorgeschriebene Methode liefert zwar nur annähernd richtige Resultate, ist aber für Betriebskontrollen ausreichend.

10. Karbazol.

Das Karbazol, das als Ausgangsmaterial für wertvolle Schwefelfarbstoffe dient, wird in neuerer Zeit auch betriebsmäßig über seine Kaliumverbindung aus dem Rohanthrazen gewonnen. Das Rohkarbazol bildet nach der Destillation oder Sublimation und nachfolgendem Umkristallisieren aus Lösungsbenzol ein fast rein weißes, kristallines Pulver vom Schmelzpunkt 238°. Bei einer Temperatur etwas oberhalb des Schmelzpunktes läßt es sich, besonders beim Ueberleiten eines indifferenten Gasstromes, recht gut sublimieren. Es destilliert unzersetzt bei etwa 355°,

---

1) Muspratt, 4. Aufl., Bd. 8, S. 72; Spilker, 2. Aufl., S. 138. — Lunge-Berl, 6. Aufl., Bd. 3, S. 430.

bereitet jedoch dabei einige Schwierigkeiten wegen des reichlich auftretenden Sublimates.

Untersuchung. Der Karbazolgehalt des Reinproduktes, sowie des Rohanthrazens wird zweckmäßig auf einfachste Weise durch eine Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl ermittelt (1 ccm $\frac{n}{10}$-H_2SO_4 = 0,0167 g Karbazol). Im Rohanthrazen sind zuvor durch Schütteln mit warmer, verdünnter Schwefelsäure die Basen zu entfernen.

Um das Ausbringen an Karbazol aus Rohanthrazen zu ermitteln, führt man mit Vorteil eine Kalischmelze[1]) aus, wobei man ganz wie im Großbetrieb verfährt: In einer gußeisernen Blase von etwa 2 Liter Inhalt, die mit abschraubbarem Deckel versehen ist, an welchem sich ein Rührwerk, sowie eine Schutzhülse für ein Thermometer und ein offener Stutzen befinden, wird 1 kg Rohanthrazen mit der 3—4fachen der nach dem Stickstoffgehalt berechneten Menge Kali (etwa 250 g) während 2—3 Stunden bei 250—260° verschmolzen[2]). Nach beendeter Reaktion wird der Deckel mit dem Rührwerk noch heiß abgenommen, nach dem Erkalten die erstarrte, unangegriffene Schicht der Kohlenwasserstoffe gründlich von der glatt abgesetzten Kalischmelze entfernt, die Schmelze zur Entfernung noch etwa eingeschlossenen Anthrazens nochmals geschmolzen und kurze Zeit bei 250—260° C mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Nunmehr wird das Karbazolkalium mit viel Wasser zersetzt, das abgeschiedene Rohkarbazol mit Wasser ausgelaugt und abgesaugt. Das lufttrockne Material wird aus einer eisernen Blase destilliert. Das als harte, gelblichweiße Masse erstarrte Destillat enthält 92—95 % Karbazol. Um es auf Reinkarbazol zu verarbeiten, wird es in mindestens der achtfachen Menge siedenden Xylols oder Lösungsbenzol I gelöst und kochend heiß mittels eines Heißwassertrichters filtriert. Das ausgeschiedene feine, weiße Kristallpulver wird abgesaugt, mit 90er Benzol kurz nachgewaschen und im Dampftrockenschrank getrocknet.

11. Pyridinbasen.

Das „Pyridin" des Steinkohlenteeres bildet ein Gemisch, das hauptsächlich aus den Basen der Pyridinreihe und zum geringeren Teil auch aus Basen der Chinolinreihe besteht, deren Vorkommen und Gehaltsermittlung im Leichtöl und Mittelöl an den betreffenden Stellen schon erwähnt wurde. Dieses Gemisch wird nur in seltenen Fällen zur Gewinnung der reinen Körper weiter verarbeitet. Es dient fast ausschließlich zur Vergällung von Branntwein und wird gewöhnlich in Form zweier Handelsmarken der Denaturierungsbasen „alten Testes" und „neuen Testes", gelegentlich auch als Lösungs- oder Kristallisationsmittel (z. B. zum Reinigen von Anthrazen) in den Handel gebracht.

---

1) Muspratt, 4. Aufl., Bd. 8, S. 71. — Spilker, 3. Aufl., S. 131. — Lunge-Berl, 6. Aufl., Bd. 3, S. 431.

2) Bei der Berechnung der anzuwendenden Menge Kali kann man auch davon ausgehen, daß erfahrungsgemäß der Karbazolgehalt im 40prozentigen Anthrazen etwas mehr als die Hälfte des Anthrazengehaltes beträgt.

Untersuchung. Das zur Denaturierung von Spiritus zugelassene Basengemisch muß nach dem Beschluß des Deutschen Bundesrates von 1905 (alter Test) oder 1912 (neuer Test) folgenden Bedingungen unterliegen:

Amtliche Untersuchungsvorschriften.

a) Farbe (alter und neuer Test).

Die Farbe des Pyridins soll nicht dunkler sein als die einer Auflösung von 2 ccm $\frac{n}{10}$-Jodlösung in 1 Liter destillierten Wassers. Für Basen neuen Tests kommt hierzu noch folgende Anweisung:

Zur Prüfung sind zwei Glasröhren von 150 mm Länge und 15 mm lichter Weite zu verwenden, welche auf beiden Seiten durch runde Glasplatten, sogenannte Deckgläschen, verschlossen werden. Festgehalten werden die Deckgläschen durch aufzusetzende Schraubenkapseln, welche in der Mitte eine Oeffnung von 12 mm Durchmesser haben. Es ist darauf zu achten, daß bei dem Verschlusse der mit den Flüssigkeiten gefüllten Röhren Luftblasen unter dem Deckgläschen nicht zurückbleiben.

Maßgebend für die Beurteilung sind nur die Farbtöne, welche die Flüssigkeiten zeigen, wenn man sie durch die Deckgläschen gegen das in der Längsachse der Röhren einfallende Licht betrachtet.

b) Verhalten gegen Kadmiumchlorid.

α) Alter Test: 10 ccm einer Lösung von 1 ccm Pyridinbasen in 100 ccm Wasser werden mit 5 ccm einer fünfprozentigen wässerigen Lösung von wasserfreiem, geschmolzenem Kadmiumchlorid versetzt und kräftig geschüttelt, es soll alsbald eine deutliche kristallinische Ausscheidung eintreten.

β) Neuer Test: 10 ccm der wie vor bereiteten und mit Kadmiumchloridlösung geschüttelten Pyridinbasenlösung sollen innerhalb 10 Minuten eine reichliche kristalline Ausscheidung geben. Als „reichlich" ist diese anzusehen, wenn sie auf ein gewogenes Papierfilter von 9 cm Durchmesser und 0,45—0,55 g Gewicht gebracht und ohne vorhergehendes Auswaschen auf einer Unterlage von Filtrierpapier 1 Stunde bei 50—70° getrocknet, nicht weniger als 25 mg wiegt.

c) Verhalten gegen Neßlers Reagens (alter und neuer Test).

Werden zu 10 ccm derselben Pyridinbasenlösung bis zu 5 ccm Neßlers Reagens zugesetzt, so soll ein weißer Niederschlag entstehen.

d) Siedepunkt (alter und neuer Test).

100 ccm Pyridinbasen werden mit der für die Siedepunktsbestimmung des Benzols[1]) gebräuchlichen Apparate destilliert unter Verwendung eines amtlich geprüften, die Temperatur von 0—200° C anzeigenden Thermometers. Hierbei sollen in der Minute etwa 5 ccm Destillat in den als Vorlage benutzten, in $^1/_1$ ccm geteilten Meßzylinder übergehen.

---

1) Siehe Abschnitt VII, Allgemeine Untersuchungsmethoden; Kapitel 4 b, Siedeanalyse in der Kupferblase.

Bei normalem Barometerstand (760 mm) müssen destilliert sein:

α) Nach altem Test: Bei 140° mindestens 90 ccm,
β) „ neuem „ „ 140° „ 50 „
„ 160° „ 90 „

e) Mischbarkeit mit Wasser.

α) Alter Test: 20 ccm Pyridinbasengemisch sollen mit 40 ccm Wasser eine klare oder doch nur schwach opaleszierende Mischung geben, daß Druckschrift nach 5 Minuten durch eine Schicht von 15 cm noch deutlich erkennbar ist.

β) Neuer Test: Werden 50 ccm Pyridinbasengemisch mit 100 ccm Wasser vermischt, so soll eine klare oder doch so schwach opaleszierende Mischung (ohne Schichtenbildung) entstehen, daß Schwabacher Druckschrift nach Ablauf von 5 Minuten und vor Ablauf von 10 Minuten nach der Vermischung durch eine Schicht von 15 cm Höhe noch zu lesen ist. Diese Prüfung ist unter Verwendung des zur Bestimmung der Farbe unter a) angegebenen Rohres in zerstreutem Tageslichte vorzunehmen. Das gefüllte Rohr wird zweckmäßig nicht unmittelbar auf die Schrift aufgesetzt, sondern senkrecht etwas darüber gehalten, damit genügend Licht auf die Schrift fällt.

f) Wassergehalt (alter und neuer Test).

20 ccm Pyridinbasen und 20 ccm Natronlauge von 1,40 Dichte werden mittels einer Pipette in einen in $^1/_5$ ccm geteilten, mit eingeschliffenem Glasstopfen versehenen Standzylinder gebracht und durchgeschüttelt. Nach dem Absetzen soll die entstehende obere Schicht mindestens 18,5 ccm betragen. In Zweifelsfällen ist das Gemisch vor dem Ablesen auf 15° abzukühlen.

g) Titration der Basen (alter und neuer Test).

1 ccm Pyridinbasen, in 10 ccm Wasser gelöst, werden mit Normalschwefelsäure versetzt, bis ein Tropfen der Mischung auf Kongopapier einen deutlichen blauen Rand hervorruft, der alsbald wieder verschwindet. Es sollen nach altem Test nicht weniger als 10 ccm, nach neuem Test nicht weniger als 9,5 ccm der Säurelösung bis zum Eintritt dieser Reaktion verbraucht sein.

Zur Herstellung des Kongopapiers wird Filtrierpapier durch eine Lösung von 1 g Kongorot in 1 Liter Wasser gezogen und getrocknet.

Nach der obigen amtlichen Untersuchungsvorschrift zur Ermittlung des Wassergehaltes sind 7,5 % durch Natronlauge entziehbares Wasser geschaltet, welche Menge einem wirklichen Wassergehalt von etwa 9 % gleichkommt. Um diesen genau festzustellen[1]), schüttelt man in einem 150 ccm fassenden Meßzylinder mit Glasstopfen 100 ccm der Basen so lange mit so viel Aetzkali in erbsengroßen Stücken, daß nach dem völligen Absitzen der Schichten die obere Schicht an Volumen nicht mehr zunimmt und in der unteren noch genügend Aetzkali ungelöst bleibt. Beim Ablesen des

1) Muspratt, 4. Aufl., Bd. 8, S. 49; Spilker, 2. Aufl., S. 124.

Volumens muß die Temperatur die gleiche sein, wie sie beim Füllen des Zylinders war. Die Volumenabnahme der Basen entspricht dem Wassergehalt.

Zum qualitativen Nachweis von mit Pyridin denaturiertem Spiritus in Trinkbranntwein kann man nach der technischen Prüfungsstelle des Reichsschatzamtes[1]), wie folgt, verfahren: Man verdampft 1 Liter Branntwein mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure bis auf 15 ccm und setzt 3 g festes Aetzkali zu; bei Gegenwart von Pyridin zeigt sich der charakteristische Geruch sofort oder nach dem Erwärmen.

Eine andere Probe erfolgt durch Kaliumquecksilberjodid[2]), das in wässerigen Lösungen damit einen gelblichen kristallinen Niederschlag gibt. Zuvor ist ebenfalls etwas Schwefelsäure zuzusetzen und der Alkohol durch Abdampfen zu entfernen. Der Rückstand wird mit Aetzkali neutralisiert und destilliert; das Destillat wird mit Kaliumquecksilberjodid versetzt. Die dabei entstehenden Kristalle müssen beim Erhitzen den Geruch nach Pyridin zeigen.

Die quantitative Bestimmung der Pyridinbasen läßt sich nicht einwandfrei mit Hilfe der üblichen Indikatoren titrimetrisch ausführen. K. E. Schulze[3]) hat im Eisenchlorid bzw. Eisenoxydhydrat einen genügend scharfen Indikator gefunden. Man verfährt, wie folgt:

5 ccm Pyridinbasen werden in 100 ccm Wasser gelöst, und 25 ccm dieser Lösung werden mit 1 ccm einer fünfprozentigen wässerigen Eisenchloridlösung versetzt. Es scheidet sich rotbraunes, flockiges Eisenoxydhydrat ab, bis zu dessen Verschwinden vorsichtig Normal-Schwefelsäure zugefügt wird.

Hierbei läßt man 10 ccm der Säure auf einmal zufließen und den Rest in Mengen von 3—4 Tropfen. Nach jedem Zusatz rührt man mit einem Glasstab gut um und wartet etwa $^1/_2$—1 Minute bis zum neuen Zusatz. Die austitrierte Lösung ist wasserhell.

Durchschnittlich verbraucht Handelspyridin, das nach obiger Weise verdünnt und titriert wird, 12,2—12,7 ccm Normalsäure, während chemisch reines Pyridin nach dieser Methode die berechnete Menge 15 ccm Normalsäure verbraucht.

Zur Bestimmung geringer Mengen Pyridinbasen neben Ammoniak und aliphatischen Aminen haben Milbauer und Staněk[4]) das folgende zuverlässige Verfahren ausgearbeitet:

Durch Natriumbikarbonat werden Ammoniak und dessen Salze sowie aliphatische Amine in ihre Karbonate übergeführt, die in Aether völlig unlöslich sind, während Pyridin in Freiheit gesetzt wird oder unverändert bleibt und leicht in Aether gelöst wird. 100—200 ccm des käuflichen Ammoniaks werden mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und in verdünnte, mit einigen Tropfen Patentblau[5]) versetzte Schwefelsäure ein-

1) Pharm. Ztg. 1904, 837.
2) Chem. Ind. 1900, 25.
3) Ber. 20, 3391 (1887).
4) Zeitschr. f. analyt. Chemie 43, 215 (1904).
5) Patentblau V. N. superfein, in einprozentiger wässeriger Lösung.

getragen. Die stark saure Lösung wird fast bis zur Trockne eingedampft, in einen Scheidetrichter gebracht und eine genügende Menge frisch bereiteter Natriumbikarbonatlösung[1]) und ein gleiches Volumen Aether zugefügt und im Schüttelapparat 10—15 Minuten geschüttelt. Nach dem Abgießen der Aetherschicht wird frischer Aether zugefügt und ebenso lange geschüttelt. Die vereinigten Aetherlösungen der Pyridinbasen werden durch ein mit Aether befeuchtetes Filter gegossen, mit einigen Tropfen Patentblaulösung versetzt und mit einem Ueberschuß von $\frac{n}{10}$-Schwefelsäure gründlich geschüttelt. Nachdem überschüssiges Natriumchlorid zugefügt ist, wird bis zum Eintritt der blauen Farbe mit $\frac{n}{10}$-Natronlauge zurücktitriert. Zur Kontrolle empfiehlt es sich, ein drittes Mal mit Aether auszuschütteln und sich durch Titration zu überzeugen, daß kein Pyridin mehr in der Lösung ist.

Um die Pyridinbasen in Ammoniaksalzen zu bestimmen, bringt man 50—100 g der fein gepulverten Probe in den Scheidetrichter, versetzt mit 25—30 ccm Wasser, neutralisiert notfalls, fügt eine genügende Menge Natriumbikarbonatlösung hinzu und verfährt in der geschilderten Weise.

Handelt es sich um sehr geringe Mengen Pyridin in Salzen, so laugt man eine größere Menge des fein gepulverten Salzes mit heißem Alkohol aus, destilliert denselben nach dem Ansäuern ab und unterwirft den Rückstand der oben geschilderten Operation.

Die gewichtsanalytische Bestimmung der Pyridinbasen mittels Kadmiumchlorids wurde bereits bei der Untersuchung des Leichtöls angegeben.

12. Chinolinbasen.

Die Chinolinbasen finden sich in nicht gerade unwesentlicher Menge im Steinkohlenteer. Den Hauptbestandteil bildet das bei 238° siedende Chinolin, ein schwach gelblich gefärbtes Oel von durchdringendem Geruch und brennendem Geschmack. Aus dem Gemisch der Chinolinbasen werden ebenso wenig wie aus den Pyridinbasen die einzelnen Basen rein dargestellt. Eine Ausnahme macht jedoch das Isochinolin, welches in Menge von etwa 1 % ein ständiger Begleiter der Teerchinoline ist. Es ist fest, schmilzt bei etwa 20° C, besitzt anhaftenden, gänzlich anderen Geruch als das Chinolin und ist von rein weißer Farbe. Ursprünglich[2]) durch sehr langwieriges, wiederholtes fraktioniertes Umkristallisieren der sauren Sulfate der rohen Chinolinbasen aus Alkohol gewonnen, wird jetzt[3]) die stärker basische Eigenschaft des Isochinolins benutzt, um aus dem Rohmaterial durch partielles Auslaugen mit verdünnter Schwefelsäure ein

---

1) Das saure kohlensaure Natron des Handels enthält oft das normale Salz, und es ist daher erforderlich, seine Lösung mit Kohlendioxyd zu sättigen, bis es auf Phenolphthalein nicht mehr reagiert.

2) Hoogewerff und van Dorp, Recueil 4, 125 (1885); 5, 306 (1886).

3) Weißgerber, Ber. 47, 3175 (1914). — Ges. f. Teerverwertung, D. R. P., 285666, C. 1915, II, 449.

an Isochinolin stark angereichertes Sulfat zu erhalten, das durch wiederholtes Umkristallisieren aus Alkohol ziemlich schnell ein reines Isochinolinsulfat vom Schmelzpunkt 205—206° C liefert.

Untersuchung. Die Untersuchung richtet sich nach den Anforderungen der Abnehmer und bezweckt in der Hauptsache die Feststellung vereinbarter Siedegrenzen, sowie den Nachweis etwa vorhandener Verunreinigungen (Kohlenwasserstoffe und saure Oele).

Der Siedepunkt des Basengemisches wird mit der für die Siedeanalyse des Benzols gebräuchlichen Apparatur ermittelt, wobei der Wasserkühler durch einen Luftkühler ersetzt wird. Das handelsübliche „Chinolin" siedet durchschnittlich zu 95 % innerhalb 233—255° C.

Zur Prüfung auf Verunreinigung durch Kohlenwasserstoffe werden 25 ccm der Basen in einem Schüttelzylinder mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure (etwa 100 ccm 20prozentige Säure) versetzt und kräftig geschüttelt. Reine Chinolinbasen müssen hierbei eine völlig klare Lösung geben, in der auch nach längerem Stehen keine Oeltropfen oder Naphthalinflocken an der Oberfläche wahrzunehmen sind.

Zur Prüfung auf Verunreinigung durch saure Oele werden 50 ccm der Basen in einem kleinen Scheidetrichter mit dem gleichen Volumen Benzol vermischt, zweimal mit je 25 ccm Natronlauge 1,1 gut ausgeschüttelt und aus der klar gedampften Lauge die etwa vorhandenen sauren Oele in der bereits im Abschnitt „Allgemeine Untersuchungsmethoden" angegebenen Weise ausgefällt. Aus reinen Chinolinbasen sind bei dieser Behandlung kaum noch durch den Geruch erkennbare Spuren von sauren Oelen zu erhalten.

POLITECHNIKA ŚLĄSKA w Gliwicach

Nachtrag.

1. Fußnote 5 zu S. 18: Ueber den feuerungstechnischen Wert der Brennstoffe im Brennstoffkaufvertrag siehe das Referat aus Fuel Economy Review, Heft 2, 1921, in Brennstoff-Chemie **1922**, 139. (Daselbst vertragliche Festsetzung der Normalbeschaffenheit, Einheitliche Art der Bemusterung, Heizwert.)

2. Fortsetzung zu Fußnote 1 auf S. 23: In einer neuerlichen Arbeit: „Verfahren zur Bestimmung der Heizwertzahl der flüchtigen Anteile einer Kohle als Gradmesser für deren Eignung zur Gasbereitung" (Journ. f. Gasbel. **1922**, 793), haben R. Mezger und Marg. Müller das von ihnen ursprünglich angewandte Verfahren derart abgeändert, daß nunmehr 3 g Kohle anstatt 0,3 g zur Entgasung gelangen können. Auf diese Weise ist es auch möglich, die anfallenden Produkte der Entgasung zu untersuchen.

3. Fortsetzung zu Fußnote 5 auf S. 24: Nach M. Frank, „Methode zur technischen Schwelanalyse der Kohle" (Brennstoff-Chemie **1922**, 374), werden Teer und Wasser derart bestimmt, daß man das in der Schwelvorlage, die als genaues Meßrohr ausgebildet ist, befindliche Teer- und Wassergemisch auf 80° anwärmt und je nachdem, ob sich der Teer hierbei unten oder oben abscheidet, Schwefelkohlenstoff oder Benzol mit einer genauen Pipette (5—20 ccm) zugibt und nun die Volumina direkt abliest. Die Genauigkeit der Methode des Ablesens soll 0,1 % betragen.

4. Fortsetzung zu Fußnote 1, S. 49: Ferner K. Bunte und E. Freis, Journ. f. Gasbel. **1922**, 273, „Beiträge zu den chemischen und physikalischen Grundlagen der Benzolwaschung. — R. Mezger, Journ. f. Gasbel. **1922**, 835, Merkblatt zu der vorstehenden Arbeit von K. Bunte und E. Freis.

5. Zusatz zu S. 50 bei [1]): Diese grundlegende Methode hat H. Bähr (Chem.-Ztg. **1922**, 804) während der Drucklegung dieses Buches für die betriebsmäßige Untersuchung handlicher gemacht, indem er eine sehr zweckmäßig eingerichtete Apparatur aus Eisenblech zur Absorption der Benzolkohlenwasserstoffe mit a-Kohle und zum Abtreiben der absorbierten Bestandteile mit überhitztem Wasserdampf benutzt. Einzelheiten sind in der mit Abbildungen versehenen Abhandlung nachzulesen.

Sachregister.

Aktive Kohle 49.
Aluminium-Schwelapparat 23.
Amerikanische Probe 13.
Ammoniak im Roh- und Endgas 44.
Ammoniakwasser, Analyse des 56.
Ammonsulfat 60.
Amtliche Untersuchungsvorschrift für Pyridinbasen 120.
Anthrazen 116.
— - Chlorgehalt 117.
— - Karbazolgehalt 119
— - Paraffinbestimmung 117.
— - Phenanthrengehalt 118.
— - Reingehalt 116.
Anthrazenöl 100.
Aräometer 79.
Asche der Kohle 5.
— des Koks 27.
— des Pechs 78.
— der Teeröle 91.
Ausfrierröhre nach Neubeck 46.

Backfähigkeit 14.
Basen, Gehaltsbestimmung der — in Teerölen 86.
Benzol, siehe Rohbenzol.
Benzol, Bestimmung des — im Gas 45.
Benzoluntersuchungsapparat 82.
Bertholds Apparatur zur Bestimmung des Benzolgehalts im Gas 47.
Blähprobe 12.
Bochumer Methode 13.
Brikettpech 76.
British Thermal Unit (B.T.U.) 18.
Bromtitration für Handelsbenzol 106.
— für Leichtöl und Rohbenzol 94.

Chinolinbasen 123.
—, Gehalt an Kohlenwasserstoffen 124.
—, Gehalt an sauren Oelen 124.
—, Siedepunkt 124.

Disponibler Wasserstoff 17.
Druckfestigkeit des Koks 33.

Elementaranalyse 17. 28.
Erstarrungspunkt des Naphthalins 114.
— des Phenol-Kresolgemisches 112.
Erweichungspunkt des Pechs 76.
Eschka-Mischung 6.

Festigkeit des Koks 33.
Feuchtigkeitsgehalt der Kohle 3.
— des Koks 26.
Finkenersche Probe 13.
Fixer Kohlenstoff 14.
Flammpunkt der Teeröle 86.
Flammpunktsprüfer 87.
Flüchtige Bestandteile der Kohle 22.
Flüchtiger Schwefel, Bestimmung des
— — der Kohle 7.
Formaldehydmethode 58. 61.
Freier Kohlenstoff im Pech 77.
— — — Teer 66.

Gas und Gasbestandteile 35.
Gasanalyse 36.
Gasteer 79.
Generatorteer 72.
Gesamtfeuchtigkeit der Kohle 3.
Grobe Feuchtigkeit der Kohle 3.
Grubenfeuchtigkeit der Kohle 3.

Halbkoks 35.
Handelsbenzole 101.
—, Siedegrenzen und Mischungsverhältnis 104.
—, spezifisches Gewicht 104.
—, Verunreinigungen 105.
Hartpech 76.
Heizwert des Gases 37.
— der Kohle 18.
— des Kokses 28.
— der Teeröle 86.
Hofmann-Marcussonscher Apparat zur Bestimmung des Wassergehalts 81.
Hygroskopisches Wasser 3.

Immediatanalyse 14.
Isochinolin 123.

Kalorie 18.
Kalorimeter nach Berthelot-Mahler 19.
— nach Junkers 37.
Karbazol 118.
Karbolöl, Karbolsäuren des Handels und Kresole 111.
Kältepunkt der Teeröle 89.
Klärflasche für wasserhaltigen Teer 65.
Kohle 1.
—, Aschegehalt 5.

Kohle, Backfähigkeit 14.
—, flüchtige Bestandteile 22.
—, Heizwert 19.
—, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt 17.
—, Koksausbeute 11.
—, Probenahme 1.
—, Schwefelgehalt 5.
—, Stickstoffgehalt 5.
—, Wasser- oder Feuchtigkeitsgehalt 3.
—, Wasserstoffgehalt 17.
Kohlensäure, Bestimmung der — im Ammoniakwasser 59.
Kohlenstoff, Bestimmung des — in der Kohle und im Koks 17. 28.
Kokereiteer 71.
Koks 15
—, Aschegehalt 27.
—, Festigkeit 33.
—, Heizwert 28.
—, Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt 28.
—, Porosität 32.
—, Probenahme 25.
—, Schwefelgehalt 27.
—, spezifisches Gewicht 28.
—, Stickstoffgehalt 27.
—, Wasser- oder Feuchtigkeitsgehalt 26.
—, Wasserstoffgehalt 28.
Koksausbeute, Bestimmung der — der Kohle 11.
Koksgehalt des Pechs 77.
— des Teers 66.
Kresole, siehe Karbolöl.
Kjeldahl-Methode 9.

Lagerfeuchtigkeit der Kohle 3.
Leichtöl 92.
—, Bromtitrationsmethode 94.
—, Gehalt an sauren Oelen und Basen 93.
—, Waschmethode 95.
Lufttrockenheit der Kohle 2.

Marcussonscher Apparat zur Flammpunktsbestimmung 88.
Mechanische Verunreinigung der Teeröle 91.
Mischbarkeit der Teeröle mit Mineralöl 91.
Mittelöl 97.
Motorennaphthalin 114.
Mucksche Probe 12.

Naphthalin 114.
—, Chinolinbasen im — 116.
—, Erstarrungspunkt 114.
—, Gehalt im Mittelöl 98.
—, Phenole im — 116.
—, Schwefelsäurereaktion 115.
Naphthalin, Siedeanalyse 115.
—, Sulfurieren 115.
—, Unlösliche Anteile in Xylol 115.
—, Wassergehalt 115.
Nässe, siehe Grubenfeuchtigkeit.
Neubecks Ausfrierröhre 46.

Oelgasteer 74.
Organischer Schwefel, Bestimmung des — — der Kohle 8.

Paraffinbestimmung im Rohanthrazen 117.
Paraffinkohlenwasserstoffe im Handelsbenzol 168.
Pech 75.
—, Aschegehalt 78.
—, Erweichungspunkt 76.
—, Freier Kohlenstoff (Koksgehalt) 77.
—, Verkokungsrückstand 78.
Pensky-Martensscher Apparat 87.
Phenanthren 118.
Porosität des Kokses 32.
Probenahme der Kohle 1.
— des Kokses 25.
— der Teeröle 78.
— des Teers 63.
Pyknometer 80.
Pyridin 119.
—, Amtliche Untersuchungsvorschriften 120.
—, Bestimmung in Ammoniaksalzen 123.
—, — neben Ammoniak 122
—, qualitativer Nachweis 122.
—, quantitative Bestimmung 122.
Pyridinbasen, siehe Pyridin.

Raschigs Tabelle zur Bestimmung des Phenolgehalts 112
— Verfahren zur Ermittelung des Kresolgehalts 113.
Rohbenzol 92
—, Bromtitrationsmethode 94.
—, Gehalt an sauren Oelen und Basen 93.
—, Waschmethode 95.

Satzfreiheit der Teeröle 90
Saure Oele, Gehaltsbestimmung im Teeröl 84.
Schädlicher Schwefel, Bestimmung des — — im Koks 27.
Scheinbares spezifisches Gewicht des Kokses 30.
Schwefel, im Ammoniakwasser, Bestimmung des Gesamt— 60.
—, im Gas, Bestimmung des Gesamt- und organischen — 53.
—, in der Kohle, Bestimmung des Gesamt-, flüchtigen und organischen — 5.

Schwefel im Koks, Bestimmung des gesamten und schädlichen — 27.
Schwefelkohlenstoff im Handelsbenzol 108.
Schwefelsäuretest der Handelsbenzole 106.
Schwefelwasserstoff im Ammoniakwasser 59.
— — Gas 51.
Schwelapparat 23.
Schweröl 100.
Senkheber für Teer 64.
Siedeanalyse für Teeröle 81.
— des Naphthalins 115.
Siedegrenzen der Handelsbenzole 104.
Spezifisches Gewicht des Gases 38.
— — des Kokses 28.
— — — —, scheinbares 30.
— — — —, wirkliches 28.
— — der Teeröle 79.
— — des Teeres 65.
Stickstoff, Bestimmung des —, der Kohle 9.
—, — des Kokses 27.
Stockpunkt (Kältepunkt) der Teeröle 89.
Sturzfestigkeit des Kokses 34.
Sulfurieren des Naphthalins 115.

Teer 62.
—, Freier Kohlenstoff 66.
—, Gehalt im Rohgas 40.
—, Probenahme 63.
—, Probedestillation 69.
—, Spezifisches Gewicht 65.
—, Wassergehalt 67.
Teerfettöl 100.
Teeröle (Teerprodukte) 78.
—, Asche 91.
—, Flammpunkt 86.
—, Heizwert 84.
—, Mechanische Verunreinigung 91.
—, Probenahme 78.
—, Satzfreiheit 90
—, Saure Oele und Basen 84.
—, Siedeanalyse 81.
Teeröle, Spezifisches Gewicht 79.
—, Stockpunkt (Kältepunkt) 89.
—, Tupfprobe 91.
—, Unlösliches 90.
Teerölspindel 80.
Thiophen, Bestimmung des — im Rein- und Handelsbenzol 110.
Tupfprobe für Teeröle 91.

Unlöslicher Anteil des Naphthalins 115.
— — der Teeröle 90.
Urgas 25.
Urteer 72.
—, Naphthalinprobe 74.
—, Kohlenwasserstoffanteil 74.
—, Phenolgehalt 74.

Verbandsformel 19.
Verbrennlicher Schwefel, Bestimmung des — — der Kohle 7.
Verbrennungswärme 19.
Verdampfungswert, theoretischer 18.
Verkokungsrückstand des Pechs 78.
— der Teeröle 91.
Viskosimeter nach Engler 89.
Viskosität der Teeröle 88.
Volumenometer nach Thörner 28.

Warmpreßgut 114.
Waschmethode für Leichtöl 95.
— für Rohbenzol 92.
Wassergehalt der Kohle 3.
— des Kokses 26.
— der Teeröle 80
— des Teers 67.
Wasserstoff, Bestimmung des — in der Kohle 17.
— im Koks 28.
Weichpech 76.
Westphal-Mohrsche Wage 80.

Zähigkeit der Teeröle 88.
Zerreiblichkeit des Kokses 33.
Zyanwasserstoff, Bestimmung des — im Gas 54.

LITERATUR ÜBER CHEMISCHE TECHNOLOGIE.
VERLAG VON WILHELM KNAPP IN HALLE AN DER SAALE.

Monographien über chemisch-technische Fabrikationsmethoden.

Eine kurze Wiedergabe
der Fabrikationsmethoden chemisch-technischer Betriebe von dem mit der Praxis vertrauten für den in die Praxis gehenden Chemiker.

Herausgegeben von

Patentanwalt **L. Max Wohlgemuth**, Berlin.

Band 1. **Der Fabrikchemiker, seine Ausbildung und Stellung.** Von Patentanwalt L. Max Wohlgemuth. Gz. 1,—.

„ 2. **Die Braunkohlenteer-Industrie.** Von Dipl.-Ing. Chemiker Prof. Dr. Ed. Graefe. 2. Auflage. Mit 43 Abbildungen. Gz. 5,—; gebunden 6,60.

„ 3. **Die deutsche Kaliindustrie.** Von Dr. Konrad Kubierschky. 2. Auflage. Mit 8 Abbildungen. Im Druck.

„ 4. **Das Porzellan.** Von Privatdozent Dr. R. Dietz. Gz. 3,60.

„ 5. **Die Superphosphatfabrikation.** Von Direktor Dr. Ritter von Grueber. Mit 12 Abbildungen. Gz. 3,20.

„ 6. **Die Fabrikation von Sulfat und Salzsäure.** Von Chemiker Dr. Theodor Meyer. Mit 23 Abbildungen. Gz. 4,—.

„ 7. **Die Gewinnung und Verarbeitung des Glyzerins.** Von Ingenieur-Chemiker Dr. Béla Lach. Mit 30 Abbildungen. Gz. 3,50.

„ 8. **Die Bedeutung der chemischen Technik für das deutsche Wirtschaftsleben.** Von Privatdozent Dr. Hermann Grossmann. Gz. 4,50.

„ 9. **Steinzeug, Steingut, Töpferwaren.** Von Privatdozent Dr. R. Dietz. Mit 5 Abbildungen. Gz. 4,—.

„ 10. **Synthetische und isolierte Riechstoffe und deren Darstellung.** Von Dr. R. Knoll. 2. Auflage. Mit 11 Abbildungen. Im Druck.

„ 11. **Der Dampf in der chemischen Technik.** Von Reg.-Baumeister Momber. Mit 26 Abbildungen. Gz. 4,—; gebunden 5,50.

„ 12. **Das Erdöl, seine Verarbeitung und Verwendung.** Von Dr. Richard Kißling. 2. Auflage. Mit 30 Abbildungen. Gz. 5,20; gebunden 7,—.

„ 13. **Kokerei und Teerprodukte der Steinkohle.** Von Generaldirektor Dr. A. Spilker. Neu bearbeitet von Dr. O. Dittmer und Dr. R. Weißgerber. 4. Auflage. Mit 80 Abbildungen. Gz. 5,40; gebunden 7,20.

„ 14. **Komprimierte und verflüssigte Gase.** Von Chemiker Dr. H. Teichmann. Mit 38 Abbildungen. Gz. 7,20.

„ 15. **Die Stearinfabrikation.** Von Ingenieur-Chemiker Dr. Béla Lach. Mit 79 Abbildungen. Gz. 6,80.

„ 16. **Die Lack- und Firnisfabrikation.** Von Professor Max Bottler. Mit 29 Abbildungen. Im Druck.

„ 17. **Das Ammoniak und seine Verbindungen.** Von Dr. J. Grossmann. Mit 7 Abbildungen. Gz. 4,—.

„ 18. **Gewinnung und Reinigung des Kochsalzes.** Von Dr. Carl Riemann. Mit 20 Abbildungen. Gz. 3,20.

Durch Multiplikation obiger Gz. (Grundzahlen) mit der am Tage der Lieferung gültigen Schlüsselzahl des Börsenvereins der Deutschen Buchhändler ergeben sich die Verkaufspreise. Auf diese Verkaufspreise wird kein Teuerungszuschlag erhoben.

Band 19. **Die Fabrikation der Glühkörper für Gasglühlicht.** Von Dr. C. Richard Böhm. Mit 431 Abbildungen und 8 Tafeln. Gz. 20,—; gebunden 22,—.

„ 20. **Die Gewinnung des Broms in der Kaliindustrie.** Von Dr. Max Mitreiter. Mit 24 Abbildungen. Gz. 2,—.

„ 21. **Die ätherischen Oele.** Von Dr. Robert Leimbach. Mit 25 Abbildungen. Gz. 12,50; gebunden 14,30.

„ 22. **Die Zeresinfabrikation.** Von Ingenieur-Chemiker Dr. Béla Lach. Mit 49 Abbildungen. Gz. 7,80.

„ 23. **Die Darstellung von Bisulfiten und Sulfiten.** Von Dr.-Ing. E. Schütz. Mit 22 Abbildungen. Gz. 2,40.

„ 24. **Anwendung physikalisch-chemischer Theorien auf technische Prozesse und Fabrikationsmethoden.** Von Prof. Dr. Robert Kremann. Mit 35 Abbildungen. Gz. 7,80; gebunden 9,—.

„ 25. **Die Herstellung der Alkalibichromate.** Von Chemiker-Ingenieur Ludwig Wickop. Mit 35 Abbildungen. Gz. 5,—.

„ 26. **Die Anwendung von Fettstoffen und daraus hergestellten Produkten in der Textilindustrie.** Von Dr. Franz Erban. Gz. 13,60; gebunden 15,50.

„ 27. **Die Ceritmetalle und ihre pyrophoren Legierungen.** Von Dr.-Ing. Heinrich Kellermann. Mit 33 Abbildungen. Gz. 4,40; gebunden 5,80.

„ 28. **Die Fabrikationen von Bittersalz und Chlormagnesium als Nebenbetriebe der Chlorkalium- und Kaliumsulfat-Fabrikation.** Von Chemiker Dr. A. Berge. Mit 15 Abbildungen. Gz. 2,40; gebunden 3,50.

„ 29. **Wasserreinigung und Abwässerbeseitigung.** Von Dr. J. Tillmans. Mit 21 Abbildungen. Gz. 6,—; gebunden 7,70.

„ 30. **Die Fabrikation der Tonerde.** Von Chemiker Dr. A. Berge. Mit 20 Abbildungen. Gz. 2,70; gebunden 4,40.

„ 31. **Das Zelluloid.** Von Dr. C. Piest, Obering. E. Stich und Dr. W. Vieweg. Mit 78 Abbildungen. Gz. 7,80; gebunden 9,50.

„ 32. **Die Herstellung der Sprengstoffe.** I. Teil: Schwarzpulver, Chloratsprengstoffe, Schießbaumwolle, rauchschwache Schießpulver. Von Chemiker A. Voigt. Mit 35 Abbildungen. Gz. 7,20; gebunden 8,70.

„ 33. **Die Herstellung der Sprengstoffe.** II. Teil: Nitroglyzerin, Dynamit, Sicherheitssprengstoffe u. a. Von Chemiker A. Voigt. Mit 11 Abbildungen. Gz. 6,—; gebunden 7,50.

„ 34. **Die Herstellung von Gärungsessig,** Gewinnung von Essigsäure, Milchsäure, Buttersäure durch Gärung. Von Dr. Wilh. Hoffmann. Mit 25 Abbildungen. Gz. 3,—; gebunden 4,20.

„ 35. **Die Fabrikation der Ultramarinfarben,** ihre Prüfung und Verwendung in Industrie und Gewerbe. Von Ing.-Chemiker Direktor Laurenz Bock. 23 Abbildungen. Gz. 7,50; gebunden 9,20.

„ 36. **Die Fabrikation der Bromsalze und Brompräparate.** Von Fabrikdirektor Wilhelm Hüttner. Mit 6 Abbildungen. Gz. 2,40; gebunden 3,70.

„ 37. **Die Leuchtgas- und Wassergasindustrie.** Von Dr. Muhlert und Dr. Gwosdz. Mit 44 Abbildungen. Gz. 5,—; gebunden 6,60.

„ 38. **Die technische Herstellung von Zellstoff.** Von Dr. R. Schwarz. Mit 48 Abbildungen. Gz. 4,20; gebunden 5,70.

„ 39. **Das Glas.** Von Dr. L. Springer. Mit 20 Abbildungen. Gz. 4,—; gebunden 5,70.

In Vorbereitung: Dr. Matzdorff, **Stärke, Dextrin, Traubenzucker.** — Dr. E. Pokorny, **Molybdän.** — Dr. Bock, **Buntfarbenfabrikation.**

Durch Multiplikation obiger Gz. (Grundzahlen) mit der am Tage der Lieferung gültigen Schlüsselzahl des Börsenvereins der Deutschen Buchhändler ergeben sich die Verkaufspreise. Auf diese Verkaufspreise wird kein Teuerungszuschlag erhoben.

Verlag von Wilhelm Knapp, Halle (Saale).

Laboratoriumsbücher für die chemische und verwandte Industrien.

Herausgegeben von Patentanwalt **L. Max Wohlgemuth**, Berlin.

Band 1. **Laboratoriumsbuch für den Eisenhüttenchemiker.** Von Hütteningenieur Max Orthey. 2. Auflage. Mit 11 Abbildungen. Im Druck.

„ 2. **Laboratoriumsbuch für den Metallhüttenchemiker.** Von Dipl.-Ing. H. Nissenson. 2. Auflage. Gz. 3,50; gebunden 4,70.

„ 3. **Laboratoriumsbuch für die Industrie der Riechstoffe.** Von Chemiker Dr. Oskar Simon. 2. Auflage. Mit 5 Abbildungen. Gz. 3,—; gebunden 4,20.

„ 4. **Laboratoriumsbuch für Tinktorialchemiker, Koloristen, Ingenieure und technische Reisende in Färbereien, Druckereien, Farben-, Lack- und Papierfabriken.** Von Dr. Franz Erban. Mit 21 Abbildungen. Gz. 4,—; geb. 5,80.

„ 5. **Laboratoriumsbuch für die Erdöl-Industrie.** Von Dr. Richard Kißling. Mit 22 Abbildungen. Gz. 3,—; gebunden 4,90.

„ 6. **Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteer-Industrie,** Braunkohlengruben, Braunkohlenteer-Schwelereien und Destillationen, Paraffin- und Kerzenfabriken, sowie Oelgasanstalten. Von Dipl.-Ing. Prof. Dr. Ed. Graefe. 2. Auflage. Mit 64 Abbildungen. Gz. 5,40; gebunden 7,20.

„ 7. **Laboratoriumsbuch für die Industrie der verflüssigten und komprimierten Gase.** Von Dr. Karl Urban. Mit 24 Abbildungen. Gz. 1,50.

„ 8. **Einrichtung von Laboratorien und allgemeine Operationen.** Von Dr. Victor Samter. 2. Auflage. Mit 53 Abbildungen. Im Druck.

„ 9. **Laboratoriumsbuch für die Zementindustrie.** Von Dr. Ferdinand R. von Arlt. Mit 33 Abbildungen. Gz. 3,60; gebunden 5,40.

„ 10. **Laboratoriumsbuch für die Tonindustrie.** Von Dr. Hermann Bollenbach. Mit 27 Abbildungen. Im Druck.

„ 11. **Laboratoriumsbuch für den klinischen Chemiker.** Von Dr. R. Tandler. Mit 10 Abbildungen. Gz. 4,50.

„ 12. **Laboratoriumsbuch für die Kaliindustrie.** Von Dr. L. Tietjens und Dr. H. Römer. Mit 8 Abbildungen. Im Druck.

„ 13. **Laboratoriumsbuch für die anorganische Großindustrie.** Von Dr. C. von Hohorst. Nebst einem Kapitel: Kunstdüngerindustrie. Gz. 4,50.

„ 14. **Die Untersuchung der Fette und Oele.** Von Dr. J. Marcusson. 2. Auflage. Mit 21 Abbildungen. Gz. 4,80; gebunden 6,30.

„ 15. **Analytische Schnellmethoden.** Von Dr. Victor Samter. 2. Auflage. Mit 21 Abbildungen. Im Druck.

„ 16. **Keramisches Praktikum.** Anleitung zu keramischen Laboratoriumsarbeiten auf chemischer Grundlage usw. Von Chemiker Dr. A. Berge. Mit 10 Abbildungen. Gz. 3,30; gebunden 4,50.

„ 17. **Die chemische Untersuchung von Wasser und Abwasser.** Von Dr. J. Tillmans. Mit 19 Abbildungen. Gz. 9,50; gebunden 11,30.

„ 18. **Laboratoriumsbuch für Agrikulturchemiker.** Von Dr. G. Metge. Gz. 8,70; gebunden 10,30.

„ 19. **Laboratoriumsbuch für die Glasindustrie.** Von Dr. L. Springer. Gz. 5,40; gebunden 7,—.

„ 20. **Laboratoriumsbuch für die Weinuntersuchung.** Eine Einführung in die Hauptabschnitte der Weinprüfung. Von Dr. P. Haße. Mit 26 Abbildungen. Preis 5,—; gebunden 6,40.

„ 21. **Laboratoriumsbuch für die Tonerde- und Aluminiumindustrie.** Von Dr. H. Hiller. Gz. 2,—.

„ 22. **Laboratoriumsbuch für die Kunstseide- und Ersatzfaserstoff-Industrie.** Von Ing.-Chem. H. Jentgen. Gz. 4,—; gebunden 5,60.

„ 23. **Laboratoriumsbuch für die Kokerei- und Teerproduktenindustrie der Steinkohle.** Von Dr. K. Keller. Durchgesehen von Generaldirektor Dr. A. Spilker. Mit 28 Abbildungen. Im Druck.

„ 24. **Laboratoriumsbuch für die Sprengstoffindustrie.** Von Dr. P. Günther. Mit 24 Abbildungen. Im Druck.

Durch Multiplikation obiger Gz. (Grundzahlen) mit der am Tage der Lieferung gültigen Schlüsselzahl des Börsenvereins der Deutschen Buchhändler ergeben sich die Verkaufspreise. Auf diese Verkaufspreise wird kein Teuerungszuschlag erhoben.

0-21 HL.

Verlag von Wilhelm Knapp, Halle (Saale).

Moderne Chemie. Von Prof. Sir William Ramsay, übersetzt von Dr. M. Huth.
I. Teil: Theoretische Chemie. 3. Auflage. Gz. 1,80; gebunden 2,80.
II. Teil: Systematische Chemie. 2. Auflage. Gz. 3,80; gebunden 5,30.

Vom Kohlenstoff. Vorlesungen über die Grundlagen der reinen und angewandten Chemie von Henri Le Chatelier. Uebersetzt von H. Barschall. Mit 52 Abbildungen. Gz. 14,50; gebunden 16,30.

Einführung in die Chemie und chemische Technologie des Bergbaues. Von Bergassessor W. Heyer.
I. Teil: Die Nichtmetalle. Mit 39 Abbildungen. Gz. 2,70; gebunden 3,70.
II. Teil: Die Leicht- und Schwermetalle. Mit 71 Abbildungen. Im Druck.

Technische Elektrochemie. 2. Auflage von „Die elektrochemischen Verfahren der chemischen Großindustrie". Von Privatdozent Prof. Dr. Jean Billiter.
I. Band: Elektrometallurgie wässeriger Lösungen. 2. Auflage. Mit 127 Abbildungen und vielen Tabellen. Gz. 9,60; gebunden 11,60.
II. Band: Elektrolysen mit unlöslichen Anoden ohne Metallabscheidung. Mit 228 Abbildungen und 53 Tabellen. 2. Auflage. Im Druck.
III. Band: Die Elektrolyse feuerflüssiger Schmelzen. Mit 62 Abbildungen und 27 Tabellen. Gz. 10,—.

Die Kunstseide. Von Dr. F. Becker. Mit 142 Abbild. Gz. 17,50; gebunden 19,50.

Vergasung und Gaserzeuger. Ein Hilfsbuch für Konstruktion und Betrieb von Gaserzeugungsanlagen. Von Ing. H. Hermanns. Mit 234 Abbildungen und vielen Zahlentafeln. Gz. 9,60; gebunden 11,—.

Generatorgas. Grundlagen und gegenwärtiger Stand der technischen Brennstoffvergasung mit Berücksichtigung der Nebenerzeugnisse, Von Dr.-Ing. J. Gwosdz. Mit 52 Abbildungen. Gz. 7,20; gebunden 8,80.

Die Tieftemperaturverkokung der Steinkohle. Von Dr. W. Gluud. 2. Auflage. Mit 23 Abbildungen. Gz. 3,80; gebunden 5,20.

Ueber Extraktion und Destillation der Braunkohle. Von Dr. W. Schneider. Gz. 2,70.

Ueber den Stand der Kohlenforschung mit besonderer Berücksichtigung der Destillation bei niederer Temperatur. Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. F. Fischer. Gz. 1,—.

Tafeln der vierstelligen Umwertungszahlen für vollkommene Gase nebst Hilfstafeln. Zugeschnitten für den Betrieb meßtechnisch vorwiegender Betriebszustände. Von Obering. A. Gohmann und P. König. Gz. 4,50.

Färbemethoden der Neuzeit. Von Professor M. Bottler. Gz. 11,—; gebunden 12,60.

Die Trockenmittel in der Lack-, Firnis- und Farbenfabrikation. Von Prof. M. Bottler. Gz. 2,50; gebunden 3,70.

Verhalten der wichtigsten seltenen Erden zu Reagenzien. Zum Gebrauch im Laboratorium. Von Dr. J. von Panayeff. Gz. 3,20.

Die Eisenhüttenchemie. Von M. Orthey. Mit 36 Abbildungen. Gz. 8,—.

Kurze Analysenvorschriften zum Gebrauch in Metallhüttenlaboratorien. Zusammengestellt von Hüttenchemiker E. Pancke. Gz. 1,70; gebunden 2,80.

Tabellen zur Berechnung der Kalianalysen. Von Dr. R. Ehrhardt. Gz. gebunden 4,20.

Keramische Rechentafeln zum Gebrauch in den Laboratorien der Ton-, Glas- und Email-Industrie. Von Dr. H. Bollenbach. Gz. 4,—.

Kohlensäure und Pflanzen. Ein Beitrag zur Kohlenstoffdüngung der Pflanzen und ein Versuch zu einer geophysischen Pflanzenphysiologie. Von Dr. E. Reinau. Gz. 6,—.

Photographische Chemie und Chemikalienkunde mit Berücksichtigung der Bedürfnisse der graphischen Druckgewerbe. Von Reg.-Rat Prof. E. Valenta. 2. Auflage.
I. Teil: Anorganische Chemie. Gz. 8,—; gebunden 9,50.
II. Teil: Organische Chemie. Gz. 9,50; gebunden 11,—.

Rezepte und Tabellen für Photographie und Reproduktionstechnik, welche an der staatl. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien angewendet werden. Von Hofrat Prof. Dr. J. M. Eder. 10.—11. Auflage. Gz. 4,50; gebunden 5,60.

Durch Multiplikation obiger Gz. (Grundzahlen) mit der am Tage der Lieferung gültigen Schlüsselzahl des Börsenvereins der Deutschen Buchhändler ergeben sich die Verkaufspreise. Auf diese Verkaufspreise wird kein Teuerungszuschlag erhoben.

BG Politechniki Śląskiej
nr inw.: 11 - 14989
Dyr.1 26794