

Die Bestimmung des Kupfers durch Elektrolyse in salpetersaurer Lösung ist entgegen den Angaben von Springer<sup>1)</sup> ausserordentlich genau. Letzterer hat angegeben, dass die Genauigkeit nur scheinbar und auf zufälligem Ausgleich zweier unvermeidlicher Fehler zurückzuführen sei. Es sei erstens unmöglich, das Kupfer vollständig abzuschcheiden, und zweitens wandere Platin von der Anode zur Kathode. Nach Hahn besteht bei Verwendung von Elektroden aus reinem Platin allerdings die Gefahr, dass dies anodisch gelöst wird, besonders, wenn man in der Wärme elektrolysiert. Platiniridiumelektroden werden dagegen nie angegriffen. Platinschalen sind für elektrolytische Bestimmungen sehr ungeeignet, ausgezeichnet arbeitet sich dagegen mit Drahtnetz-kathoden und Spiralanoden nach Winkler<sup>2)</sup> oder schnellelektrolytisch nach Fischer<sup>3)</sup>.

Durch Nachgiessen von Wasser lässt sich nicht immer erkennen, ob noch Kupfer in der Lösung ist. Elektrolysiert man aber über Nacht oder im Schnellelektrolysenapparat 10—30 Minuten je nach der Kupfermenge, so sind keine beachtenswerten Mengen Kupfer mehr in Lösung. Die letzten Spuren lassen sich durch eine schnell und einfach auszuführende kolorimetrische Restbestimmung ermitteln. Die elektrolysierte Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit wenig Wasser und ein paar Tropfen Ammoniak aufgekocht und von vorhandenem Eisen in ein Kolorimeterglas filtriert. Zu dem Filtrat gibt man nun einen Tropfen p-Nitrophenollösung, verdünnte Essigsäure bis zur Entfärbung und einen Tropfen Ferrocyankaliumlösung und bringt auf 20 *cm*. Mittels einer in derselben Weise hergestellten Vergleichslösung von bekanntem Kupfergehalt lässt sich sodann die minimale Kupfermenge bestimmen.

Das Trocknen des Kupfers ist nicht ganz leicht. Brennt man, wie vielfach vorgeschlagen, nach Eintauchen in Alkohol den anhaftenden Rest ab, so geraten die Elektroden leicht ins Glühen. In einem Trockenschrank wenig über 100°C erhitzt, läuft das Kupfer regelmäßig etwas an, ohne dass sich das Gewicht merklich zu ändern scheint. Besser sieht es aus, wenn es längere Zeit bei 80—90°C getrocknet wird. Für ganz genaue Versuche empfiehlt sich eine Vorrichtung, mittels welcher das Kupfer im Vakuum oder im Wasserstoffstrom getrocknet werden kann.

#### IV. Spezielle analytische Methoden.

##### 2. Auf Handel, Industrie und Landwirtschaft bezügliche.

Von

A. Czapski.

**Kohlen.** Für die Probenahme und Analyse von Kohlen sind von einem von der American Chemical Society eingesetzten Ausschuss<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> a. a. O. — <sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **39**, 517 (1900). — <sup>3)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **50**, 444 (1911). — <sup>4)</sup> Stahl u. Eisen **35**, 51 (1915).

folgende Normen aufgestellt worden. Die Herstellung der für das Laboratorium bestimmten Proben im Gewicht von mindestens  $2\frac{1}{4}$  kg kann auf zweierlei Art geschehen. Man lässt die Kohlen entweder auf einer Blechpfanne von bekanntem Gewicht in einer Schicht von 25 mm Höhe so lange an der Luft liegen, bis sie während einer Stunde um weniger als  $\frac{1}{10}\%$  abnehmen. Von der unmittelbar, nachdem dies erreicht ist, auf 2 mm Korngrösse zerkleinerten Masse werden 500 g in eine luftdicht verschlossene Kugelmühle gebracht, in welcher sie auf 0,3 mm Stärke vermahlen werden. Von diesen 500 g werden 60 g sachgemäß entnommen und in eine Glasflasche mit eingeriebenem Glasstopfen übergeführt. Diese sollen zur chemischen Analyse dienen. Oder man ermittelt in einer besonderen Probe die an der Luft weggehende Feuchtigkeit und zerkleinert den für die chemische Analyse bestimmten Teil ohne jegliche weitere Vorsichtsmaßregel. In diesem muss natürlich eine besondere Wasserbestimmung vorgenommen werden behufs Umrechnung der Analysenergebnisse auf die ursprüngliche Substanz.

Die Bestimmung der Feuchtigkeit kann auf viererlei Weise ausgeführt werden, doch sind die nach dem zunächst beschriebenen Verfahren erhaltenen Resultate nur annähernde. Einerseits wird eine geeignete Menge der Probe in einem Wägegläschen 1—1½ Stunden in einem Trockenschrank unter Durchleiten von durch konzentrierte Schwefelsäure getrockneter Luft auf 104—110° erhitzt und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen. Andererseits kann man statt des trocknen Luftstroms einen Kohlensäurestrom durch den Trockenschrank leiten und dann das Erkalten in einem Vakuumexsikkator geschehen lassen.

Drittens verwendet man statt des Wägegläschens ein U-Rohr, bringt dasselbe in den Trockenschrank und lässt trockenen Stickstoff hindurchgehen. Das Erkaltenlassen geschieht im Trockenofen selbst im Stickstoffstrom. Um Wägefehler möglichst auszuschliessen, wird ein U-Rohr von gleicher Gestalt als Gegengewicht benutzt.

Das vierte Verfahren nimmt zwar lange Zeit in Anspruch, zeichnet sich aber durch Einfachheit aus, und man soll mit Hilfe desselben gute Resultate erzielen. Es besteht darin, dass man die Substanz in einen mit indifferentem Gas gefüllten Exsikkator über konzentrierte Schwefelsäure bringt, denselben dann bis auf 3 mm Druck luftleer pumpt und nach etwa 3—7 Tagen wägt.

Die flüchtigen Bestandteile ermittelt man, indem man 1 g der Probe in einen Platintiegel einwägt und 7 Minuten auf 950° erhitzt. Dies geschieht am zweckmäßigsten in einer Muffel oder über einem Méker-Brenner.

Zur Bestimmung des Schwefels muss man sich, wenn es auf Genauigkeit ankommt, der Methode von Eschka<sup>1)</sup> oder einer dieser gleichwertigen bedienen. Falls aber Verkäufer und Käufer einwilligen,

<sup>1)</sup> Vergl. diese Ztschrift. 13, 344 (1874).

kann man zur Feststellung des Schwefelgehalts den Rückstand in der Sauerstoffbombe, in welcher der Heizwert ermittelt wurde, verwenden. Hierbei fallen die Ergebnisse allerdings um 3—8 % zu niedrig aus.

Die Elementaranalyse geschieht in einem mit 25 Brennern versehenen Gasofen oder einem elektrischen Heraeus-Ofen durch Verbrennen mit Luft oder reinem Sauerstoff. Für die Stickstoffbestimmung benutzt man das Verfahren von Kjeldahl-Gunning<sup>1)</sup>, und der Sauerstoff ergibt sich aus der Differenz. Der Heizwert ist mit Hilfe der Sauerstoffbombe festzustellen, und wenn eine Differenz von 1 % unter den Resultaten gestattet ist, braucht man keine besonderen Vorsichtsmaßregeln bei der Ausführung der Untersuchung zu treffen. Zum Schluss werden noch nähere Angaben über die einzelnen Verfahren und die zu verwendenden Apparate gemacht und an einem Beispiele gezeigt, auf welche Weise der Heizwert zu berechnen ist.

Mit diesen Vorschriften stimmen im grossen und ganzen die Arbeitsmethoden überein, welche nach Fred M. Stanton und Arno C. Fieldner<sup>2)</sup> von dem Bureau of Mines in Washington veröffentlicht wurden. Zu erwähnen wäre nur, dass zur Ermittlung des Phosphors 6,52 g der Probe in einer Muffel verascht und die zurückbleibenden Mineralbestandteile mit Soda und Salpeter geschmolzen werden.

Vergleichende Untersuchungen über die Schwefelbestimmung in Kohlen haben S. W. Parr, W. F. Wheeler und Ruth Berolzheimer<sup>3)</sup> angestellt, und zwar nach 4 Methoden, nach 3 gewichtsanalytischen und einer photometrischen. Photometrisch und gewichtsanalytisch wurde der im Parrschen Kalorimeter<sup>4)</sup> nach der Verbrennung mit Natriumsuperoxyd verbleibende Rückstand, gewichtsanalytisch allein der Rückstand in der Mahler-Atwaterschen Bombe<sup>5)</sup> untersucht, und schliesslich wurde noch eine Bestimmung nach Eschka ausgeführt. Es wurde in 35 Proben Kohle auf diese Weise der Schwefelgehalt ermittelt, und nur bei dem Rückstand aus der Mahler-Atwaterschen Bombe wurde gegenüber den anderen gut übereinstimmenden Ergebnissen ein Mindergehalt gefunden, was, wie die Verfasser annehmen, darin seinen Grund hat, dass bei diesem Verfahren nur der verbrennliche Schwefel ermittelt wurde.

Die für die Technik gut verwendbare aber nur Annäherungswerte liefernde photometrische Methode ist auf ein Verfahren gegründet, welches Hinds<sup>6)</sup> zur schnellen Bestimmung von Sulfaten vorgeschlagen hat. Dieses beruht auf der Messung der Höhe der Flüssigkeitssäule, welche eine darunter befindliche Kerze gerade zum Verschwinden bringt.

<sup>1)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **28**, 188 (1889). — <sup>2)</sup> Bureau of Mines 1912, Techn. Paper Nr. 8; durch Chem. Ztg. **37**, R. 152 (1913). — <sup>3)</sup> Journ. Ind. Eng. Chem. **1**, 689 (1909); durch Chem. Zentrbl. **81**, I, 1289 (1910). — <sup>4)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **43**, 258 (1904), **44**, 317 (1905) u. **47**, 442 (1908). — <sup>5)</sup> P. Mahler, vergl. diese Ztschrft. **32**, 77 (1893) u. **33**, 479 (1894). — <sup>6)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **18**, 661 (1896).

Nach den Versuchen von D. D. Jackson<sup>1)</sup> benutzt man am besten ein in Zentimeter und Millimeter geteiltes, weites Reagenrohr von 2,5 cm Durchmesser und 17 cm Höhe bis zur 100 ccm Marke, welches in einem innen geschwärzten Messingzylinder ruht. Die Normalkerze befindet sich etwa drei Zoll unter dem Boden des Rohres. Man füllt die auf  $H_2SO_4$  zu prüfende, schwach salzsaure Flüssigkeit in dem Versuchsrohr auf 100 ccm auf, fügt 2 g  $BaCl_2$  hinzu, schüttelt um und bestimmt nun den Punkt, bei welchem beim Hindurchsehen durch die Flüssigkeitssäule die darunter befindliche Kerze gerade verschwindet.

Es ist dann  $x = \frac{0,0574}{y + 0,1}$ , wenn x die Menge des gesuchten  $SO_3$  in Gramm und y die Höhe der Flüssigkeit im Zylinder in Zentimetern bedeutet.

S. W. Parr und C. H. McClure<sup>2)</sup> haben diese Arbeitsmethode zur Bestimmung des Schwefels in Kohlen weiter ausgearbeitet. Der von den Verfassern benutzte Apparat besteht aus einem in Millimeter eingeteilten Rohr, dessen Boden, rund und sorgfältig geblasen, frei von Schlieren ist. Die äussere Oberfläche des Bodens ist geschliffen. Dieses Messrohr wird in eine gewöhnliche Flasche gestellt, die etwas klares Wasser enthält. Letztere ruht auf einer quadratischen Glasplatte, unter der sich eine etwa  $\frac{5}{8}$  Zoll dicke, im Mittelpunkt mit einem  $\frac{1}{4}$ -zölligen Loch versehene Kohlenplatte befindet. Die Kohlenplatte wird so befestigt, dass sie sich etwa 10 Zoll über der Flamme einer gewöhnlichen Kerze befindet. Diese Anordnung bewirkt, dass auch bei schwacher Lichtquelle ein deutlich erkennbares Strahlenbündel in die Flüssigkeit eintritt (der in Wasser getauchte, geschliffene Boden des Messrohres wirkt als Linse), so dass der Endpunkt scharf bestimmt werden kann. Wird die Fällung mit einer Lösung des Ba-Salzes oder in heisser Sulfatlösung vorgenommen, so werden die von der Kerze ausgesandten Strahlen als weisses Licht durchgelassen, während eigentümlicherweise nur die roten Strahlen durchgelassen werden, wenn die Fällung durch einen Kristall des Salzes bewirkt worden ist. Im letzteren Falle wird die Lichtstärke in der Flüssigkeit weiter reduziert und die Schärfe des Endpunktes noch erhöht. Damit übereinstimmende Resultate erhalten werden, muss die Fällung in genau bestimmter Weise vorgenommen werden. Dies geschieht, indem 100 ccm der schwach sauren Lösung bei Zimmertemperatur mit dem Ba-Salz versetzt und nach vollkommener Lösung auf dem Wasserbade auf etwa 70° erhitzt werden. Nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Stehen wird auf Zimmertemperatur abgekühlt und die photometrische Bestimmung ausgeführt. Zum Vergleich bedient man sich einer eingestellten Lösung von Kaliumsulfat (0,5438 g im Liter = 0,0001 g S pro ccm), bzw. einer mit Hilfe derselben hergestellten Tabelle, welche jedoch nur individuell brauchbar ist.

<sup>1)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **23**, 799 (1901); durch Chem. Zentrbl. **73**, I, 66 (1902). — <sup>2)</sup> Journ. Americ. Chem. Soc. **26**, 1139 (1904); durch Chem. Zentrbl. **75**, II, 1339 (1904).

Henry F. Muer<sup>1)</sup> hat bezüglich des Jacksonschen Kerzen-turbidimeters mitgeteilt, dass Änderungen in der Grösse der Flamme oder der Entfernung der Spitze des Kerzenrohres vom Boden der Glasröhre keine merklichen Unterschiede in den Resultaten zur Folge haben. Nitrate sollen in der Menge, wie sie bei der Kohlenanalyse vorkommen, keinen Einfluss ausüben. Ein grosser Überschuss von freier Salzsäure bedingt in schwachen Sulfatlösungen niedrige Resultate; das Ansäuern soll erst nach der Verdünnung auf 100 *ccm* bewirkt werden. Der Hauptgrund für die verschiedenen ausfallenden Resultate soll in den Unterschieden der Grösse und Härte der Baryumchloridkristalle liegen; der Verfasser empfiehlt Baryumchloridtabletten<sup>2)</sup> anzuwenden, wodurch Volumen und Textur des Niederschlags gleichmäßiger wird.

Eine Methode zur Bestimmung des Schwefelgehalts von Koks hat M. Holliger<sup>3)</sup> ausgearbeitet, welche auf einer Abänderung der Baryumchromatmethode<sup>4)</sup> beruht. Die Substanz wird nach Eschka in bekannter Weise verbrannt und der Rückstand mit Wasser und etwas Brom zum Sieden gebracht. Dann wird filtriert und aus dem Filtrat unter Durchleiten von Luft oder Kohlensäure das Brom vollständig weggekocht, bis Methylorange von der Flüssigkeit nicht mehr entfärbt wird. Nun gibt man 1 *ccm* konzentrierte Salzsäure und, nachdem man zum Sieden erhitzt hat, bei Koks mit geringem Schwefelgehalt 5 *ccm*, bei Koks mit mehr als 2% Schwefel 10 *ccm* einer Baryumchromataufschlammung zu, die in der von Bruhns<sup>5)</sup> angegebenen Weise bereitet wird, und erhält einige Minuten im Sieden. Um den sich bildenden Niederschlag in einen gut filtrierbaren Zustand überzuführen, versetzt man mit einigen Tropfen normaler Eisenchloridlösung und dann mit Ammoniak bis zu deutlich wahrnehmbarem Geruch. Den Überschuss an Ammoniak entfernt man durch Kochen und fügt, nachdem man in einen 800 *ccm* fassenden Erlenmeyerkolben mit Glasstopfen filtriert und mit etwa insgesamt 100 *ccm* heissem Wasser dreimal ausgewaschen hat, nach raschem Abkühlen 20 *ccm* konzentrierte Salzsäure und 20 *ccm* 10%ige Kaliumjodidlösung zu, ergänzt auf 400—500 *ccm* und lässt den nunmehr verschlossenen Kolben 30 Minuten stehen. Dann misst man den Überschuss an Jod mit  $\frac{n}{10}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  und mit Stärkelösung als Indikator. Hat man den Umschlag nicht genau erkannt, sondern zuviel Thiosulfat zugesetzt, so kann man den Fehler durch Zufließenlassen von etwas  $\frac{n}{10}$  Jodlösung und nochmaliges Zurücktitrieren wieder gut machen. Hat man *a g* Koks eingewogen und *b ccm*  $\frac{n}{10}$   $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  verbraucht, so enthält der Koks  $\frac{b \cdot \text{Fs} \cdot 100}{a}$  % Schwefel. Fs bedeutet den Faktor der Thiosulfatlösung in bezug auf Gramm Schwefel, und man

<sup>1)</sup> Journ. Ind. Eng. Chem. **3**, 553 (1911); durch Chem. Zentrbl. **82**, II, 987 (1911). — <sup>2)</sup> Von der Fraser Tablet Co., Brooklyn. — <sup>3)</sup> Stahl u. Eisen **30**, 1376 (1910). — <sup>4)</sup> Diese Ztschrft. **49**, 84 (1910). — <sup>5)</sup> Diese Ztschrft. **45**, 573 (1906).

erhält ihn, wenn man bei der Stellung derselben auf Kaliumbichromatlösung die Anzahl der angewandten  $\text{ccm } \frac{1}{10} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  durch die Menge der verbrauchten  $\text{ccm}$  Thiosulfatlösung dividiert und mit  $\frac{8}{30}$  multipliziert.

Auf die eben beschriebene Weise kann auch der Schwefelgehalt der Kohlen unter Anwendung der kalorimetrischen Bombe ermittelt werden. Doch muss man die aus der Bombe durch Nachwaschen mit Wasser erhaltene Flüssigkeit mit 0,5  $\text{ccm}$  konzentrierter Salzsäure versetzen und 10 Minuten im Sieden erhalten, um die gebildete salpetrige Säure zu zerstören.

Die Probenahme und die Bestimmung des Wasser- und Aschegehaltes von Koks hat A. Wagener<sup>1)</sup> zum Gegenstand einer grösseren Arbeit gemacht. Er gibt, nachdem er darauf aufmerksam gemacht hat, von welcher Bedeutung der Feuchtigkeits- und Aschegehalt für den Brennwert des Koks ist, zunächst eine Übersicht über die bisher üblichen Methoden der Probenahme und schlägt dann selbst ein Verfahren vor, mit Hilfe dessen es ermöglicht wird, wirkliche Durchschnittsproben zu erhalten. Ich kann auf dasselbe hier nur hinweisen. Betreffs der Feuchtigkeitsbestimmung zeigte es sich, dass der Koks bei zu weitgehendem Zerkleinern schon während desselben Wasser verliert. Es ist deshalb am ratsamsten, die gesamte Probemenge mit einem Hammer auf Faustgrösse zu bringen und einen aliquoten Teil davon, etwa 60  $\text{kg}$ , in einem grossen, durch überhitzten Dampf geheizten Trockenschrank 24 Stunden bei 150° zu halten. Die erzielte Gewichtsabnahme gibt den wahren Feuchtigkeitsgehalt an.

Was nun die Bestimmung der Mineralbestandteile anbelangt, so wurden, um festzustellen, welche Temperatur am geeignetsten für diesen Zweck anzuwenden ist, verschiedene Kokssorten bei 750° und 950° verascht und der jedesmalige Aschenrückstand daraufhin untersucht, ob bei höherer Temperatur ein Verlust an organischen Bestandteilen eintritt. Die Untersuchung zeitigte nun folgende Resultate. Spuren Kohlenstoff entziehen sich sowohl bei 750° als auch bei 950° der Verbrennung, bei 750° betragen sie 0,046%, bei 950° 0,053%, sie sind also fast gleich. Die Ursache hierfür ist wahrscheinlich die Bildung von Karborundum mit dem im Koks enthaltenen, nicht oxydierten Silizium. Die Gewichts differenzen zwischen den bei niedriger und bei hoher Temperatur erhaltenen Aschen ergeben in bezug auf letztere einen Mindergehalt von 0,20 – 0,34%. Den Hauptanteil an dem Gewichtsverlust trägt der Schwefel, welcher einen Gewichtsverlust von 0,181%, also 86% der Gesamtgewichtsdifferenz von 0,21%, bedingt. Der Gehalt an Alkalien war in der bei 950° erhaltenen Asche bezogen auf Koks um 0,025%, bezogen auf die Asche um 12% geringer als in der bei 750° erhaltenen. Es zeigte sich also, dass die Differenz in den Resul-

<sup>1)</sup> Dissertation, Königl. Techn. Hochschule Aachen, 1913; Stahl u. Eisen 34, 882 (1914).

stehen durch die Verflüchtigung zur Asche gehöriger anorganischer Bestandteile verursacht wird, und Wagener kommt daher auf Grund seiner Versuche zu folgenden Schlussfolgerungen:

1. Die Veraschung von Koks lässt sich bei  $750^{\circ}$  im Muffelofen bei 2 Stunden Glühdauer glatt durchführen.

2. Die Veraschung von Koks bei höherer Temperatur gibt zu erheblichen Ascheverlusten Anlass, ohne den in der Asche verbleibenden geringen Kohlenstoffgehalt zu erniedrigen.

3. Die bei höherer Temperatur sich ergebende Gewichtsabnahme rührt zu  $\frac{8}{10}$  von der Verflüchtigung des Schwefels als Schwefeltrioxyd her.

4. Die bei  $750^{\circ}$  in der Asche verbleibende Kohlenstoffmenge ist sehr stark ausgeglichen durch die sich bei dieser Temperatur schon verflüchtigende Menge des Schwefels.

Die Aschenbestimmung geschieht am besten in der Weise, dass man aus einer sorgfältig gezogenen Durchschnittsprobe des fein gepulverten Koks ungefähr 3 g herausnimmt, 30 Minuten im Trockenschrank lässt und davon nach dem Erkalten im Exsikkator zweimal je 1 g in ein Platinschälchen abwägt. Man bringt dieselben in den kalten Muffelofen und erhitzt dann erst vorsichtig auf  $750^{\circ}$ . Nachdem man diese Temperatur 2 Stunden beibehalten hat, ist die Bestimmung beendet.

In einer weiteren Mitteilung gibt Wagener<sup>1)</sup> einige Abänderungen dieses Verfahrens bekannt. Er verwendet, weil es zweckdienlicher ist, für die Feuchtigkeitsbestimmung statt des nur einen Kasten fassenden Trockenschrankes einen solchen, in welchem Raum für 20 Kasten vorhanden ist; auch wird die Temperatur nicht auf  $150^{\circ}$  gesteigert, sondern bei  $130^{\circ}$  gehalten, und schliesslich benutzt er zur Ermittlung des Aschengehalts nicht dieselbe Probe, die zur Wasserbestimmung gedient hatte, sondern, um beide Untersuchungen zu gleicher Zeit ausführen zu können, eine eigens für diesen Zweck gezogene Probe des Koks.

Die Ursachen, weshalb eine so geringe Übereinstimmung unter den nach verschiedenen für die Aschebestimmung in Kohlen angegebenen Verfahren erhaltenen Resultaten herrscht, hat Franz Weisser<sup>2)</sup> zu erforschen gesucht. Die chemische Untersuchung der erhaltenen Aschen zeigte, dass der Gehalt derselben an Karbonaten und Sulfaten je nach der Art der Verbrennung — 1. Veraschung in einem Platin- oder Quarzschälchen auf der freien Flamme eines Bunsenbrenners; 2. Veraschung in der Muffel; 3. Veraschung im Sauerstoff-, bzw. Luftstrom — ein verschiedener ist. Die Menge der vorhandenen Karbonate ist um so grösser, je niedriger die Temperatur war, bei welcher die Verbrennung vor sich ging; erfolgt dieselbe bei sehr hoher Temperatur, so finden sich in der Asche überhaupt keine Karbonate oder nur Spuren derselben. Diese Voraussetzung trifft bei Verwendung einer Muffel und bei Erhitzen im Sauerstoffstrom oder in einem kohlenstofffreien Luftstrom zu.

<sup>1)</sup> Stahl u. Eisen **35**, 1257 (1915). — <sup>2)</sup> Chem. Ztg. **36**, 757 (1912).

Betreffs des Gehalts an Sulfaten, der bei Erhitzen auf freier Flamme zum Teil durch Aufnahme von Schwefel aus den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases während des Veraschens verursacht wird, zeigte sich die auffallende Tatsache, dass die Aschen mehrerer Sorten Kohlen sich hierbei ganz verschieden verhielten. Wie der Verfasser feststellte, liegt der Grund hierfür in dem ursprünglichen Gehalt der betreffenden Kohlen an Karbonaten. Je grösser derselbe ist, desto mehr Schwefelsäure wird beim Veraschen absorbiert. Eine karbonatfreie Kohle, die ja allerdings zu den Seltenheiten gehören dürfte, würde also eine karbonat- und sulfatfreie Asche liefern.

Durch zahlreiche Versuche ergab sich, dass das geeignetste Verfahren zur Aschenbestimmung das Glühen im Platinschälchen oder Quarzschälchen auf der freien Flamme eines Bunsenbrenners ist. Das Erhitzen in einer Muffel oder im Sauerstoffstrom führt zu Verlusten, da die gesamte Kohlensäure und ein Teil des Schwefels hierbei entweichen.

Die Asche einer Kohle enthält folgende Bestandteile: 1. Die Kohlensäure der Karbonate; 2. die nur in Spuren oder in sehr geringen Mengen vorhandene Sulfatschwefelsäure; 3. den Pyrit; 4. das ausschliesslich in der Form von Eisenoxydul vorhandene lösliche Eisen; 5. andere anorganische Substanzen wie Kieselsäure, Kalk, Manganoxydul, Magnesia, Tonerde, Alkalien u. a.

An diese Ausführungen knüpft Weisser noch eine Anleitung zur Ermittlung einzelner Bestandteile der Kohle.

Zur Bestimmung der Kohlensäure wird die feingepulverte Kohle, um etwa eingeschlossenes Kohlendioxyd zu entfernen, kurze Zeit mit Wasser ausgekocht. Dann wird unter Zusatz von verdünnter Salzsäure zum Sieden erhitzt und die entweichende Kohlensäure in gasnormale Barytlauge, von welcher 1 *ccm* 1 *ccm*  $\text{CO}_2$  entspricht, geleitet und der Überschuss an Barytlauge unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator mit Oxalsäure gemessen.

Die Menge des Pyrits ergibt sich aus der Differenz zwischen dem in der Asche sich findenden Gesamteisen und dem, welches sich mittels verdünnter Schwefelsäure und Flusssäure aus der Kohle ausziehen lässt; denn nur das Pyriteisen ist, wie Hillebrand und Stokes festgestellt haben, in diesem Säuregemisch unlöslich. Man versetzt 5 g der feingepulverten Kohle in einer Platinschale mit 5 *ccm* Alkohol und dann unter Umrühren mit 50—80 *ccm* Schwefelsäure (1:4) und 10 *ccm* Flusssäure. Nach 2—4 stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade, unter zeitweiligem Ersatz des verdampfenden Wassers, wird filtriert, gut ausgewaschen und der Kohlenrückstand nochmals auf dieselbe Weise behandelt. Aus den vereinigten Filtraten wurde die Schwefelsäure, nach dem Eindampfen, durch Abrauchen verjagt. Dann wurde behufs Oxydation Permanganat im Überschuss zugegeben und nach Reduktion mit Zink mit  $\frac{n}{10}$   $\text{KMnO}_4$  titriert.



Eine weitere Veröffentlichung<sup>1)</sup> desselben Verfassers handelt von der Aschenbestimmung in Koks. Es war vorauszusehen, dass die Asche des Koks fast dieselben Eigenschaften aufweisen wird, wie die der Steinkohle. Ihre Bestandteile sind: 1. die Silikate von Tonerde, Manganoxydul, Kalk und Magnesia; 2. die Alkalien, in der Hauptsache auch in Form von Silikaten; 3a. Karbonate in geringen Mengen (meist unter 0,1%  $\text{CO}_2$ ). 3b. Die durch Zersetzung der in der Kohle enthaltenen Karbonate entstandenen freien Oxyde (hauptsächlich Kalk); 4. die durch Zersetzung des Pyrits entstandenen Schwefeleisenverbindungen ( $\text{Fe}_2\text{S}_3$  bis  $\text{FeS}$ ); 5. die Sulfide der Erdalkalien in geringer Menge; 6. Eisenoxydul; 7. Sulfate in geringer Menge; 8. Karbide und Silizide, über deren Anwesenheit und Menge jedoch noch nähere Angaben fehlen.

Die Umwandlung dieser Einzelbestandteile bei der Veraschung verläuft in derselben Weise wie bei der Steinkohle, nur tritt wegen der fast völligen Abwesenheit von Karbonaten, deren Zersetzung schon im Koksofen stattfand, kein Gewichtsverlust ein. Dadurch, dass aber das mit der Kohlensäure verbunden gewesene basische Oxyd in der Asche zurückbleibt, wirkt auch diese basisch und nimmt daher in gleichem Maße wie die Steinkohlenasche Schwefelsäure auf. Hierdurch, sowie in weit geringerem Maße durch die Oxydation des Eisenoxyduls, des Sulfideisens, der Erdalkalisulfide und möglicherweise auch der Karbide wird das Gewicht der Asche erhöht. Da die Gewichtsabnahme infolge der Verbrennung des Eisensulfidschwefels nur gering ist, würden auf diese Weise die Resultate immer zu hoch ausfallen, wenn nicht dafür gesorgt wird, dass eine Aufnahme von Schwefelsäure aus den Verbrennungsgasen des Bunsenbrenners nicht stattfinden kann. Deshalb ist es ratsam, die Veraschung in einer Muffel vorzunehmen. Im Gegensatz zu Wagener, der, wie schon oben ausgeführt, empfiehlt, eine niedrige Temperatur ( $750^\circ$ ) bei der Veraschung einzuhalten, um das Entweichen von Sulfaten zu verhindern, kommt Weisser zu dem Schluss, dass man auf diese Weise nur ausnahmsweise bei hohem Sulfat- und Sulfidgehalt des Koks richtige Werte erhalten kann. Im allgemeinen nimmt die Asche die Schwefelsäure erst bei der Verbrennung auf, und es ist daher richtiger, die Temperatur während derselben so zu steigern (auf  $900$ — $1000^\circ \text{C.}$ ), dass die Schwefelsäure sich wieder verflüchtigt.

Über die Tatsache, dass bei der kalorimetrischen Aschenbestimmung immer zu niedrige Resultate gefunden werden, hat Fr. von Konek-Norwall<sup>2)</sup> Untersuchungen angestellt und gefunden, dass ausser den beiden schon bekannten Ursachen, das Herausschleudern kleiner Teilchen aus dem Verbrennungstiegel bei der Zündung und das Schmelzen der Asche, der Schwefelgehalt der Kohlen die wesentlichste

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. **38**, 1289 (1914). — <sup>2)</sup> Chem. Ztg. **37**, 1181 (1913).

Veranlassung zu Verlusten bildet. Es zeigte sich nämlich, dass bei der Titration der durch Ausspülen der Bombe erhaltenen Lösung mit  $\frac{n}{10}$  NaOH bei Siedetemperatur unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator beim Eintreten des Farbumschlags in rosa voluminöse gelblich-weiße Niederschläge ausfielen, die, wie sich bei näherer Untersuchung herausstellte, von wasserlöslichen Sulfaten der aus der Asche stammenden Erdalkalien und Eisenoxyde herrührten und beim Zusatz von Natronlauge als unlösliche Hydrate gefällt wurden, während gebildetes Alkalisulfat der Fällung entging. Bringt man diese zur Wägung und addiert deren Gewicht zu dem der im Verbrennungstiegel vorhandenen Asche, so vermindern sich die Differenzen zwischen den Resultaten der kalorimetrischen Aschenbestimmung, auf welche, wie aus dem oben Gesagten klar ersichtlich ist, der Schwefelgehalt der Kohle einen grossen Einfluss ausübt, und den nach anderen Methoden erhaltenen ganz bedeutend.

Der Verfasser bemerkt noch, dass bei der kalorimetrischen Schwefelbestimmung die Titration insofern zu etwas zu hohen Resultaten führen kann, als hierbei auch die eventuell vorhandene Salpetersäure mittitriert wird. Aus diesem Grunde ist es richtiger, den Schwefelgehalt gewichtsanalytisch durch Fällung mit Baryumchlorid zu ermitteln.

Auf eine Fehlerquelle bei der Elementaranalyse von Kohlen, die eine grössere Menge kohlensaurer Erden enthalten, macht Knublauch<sup>1)</sup> aufmerksam. Zunächst redet er der Anwendung der Elementaranalyse bei der Untersuchung von Kohlen, vor allem aber bei der Heizwertbestimmung anstelle der kalorimetrischen Bombe das Wort, weil sie bei richtiger Ausführung zuverlässige Resultate gibt, nicht viel mehr Zeit und nicht so viele Korrekturen erfordert, als das Arbeiten mit dem Kalorimeter. Abgesehen von der Kostspieligkeit der kalorimetrischen Bombe, ist auch nur ein geübter Chemiker imstande, mit Hilfe derselben richtige Werte zu erzielen, unter Berücksichtigung der Korrektur für gebildete Salpetersäure und Schwefelsäure und Bestimmung des Verbrennungswassers. Wencélius hat auf einer Tagung der Chemiker-Kommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute<sup>2)</sup> über die Untersuchung von 22 Kohlenproben berichtet, in welchen er die Verbrennungswärme sowohl mittels des Kalorimeters als auch durch Elementaranalyse feststellte. Bei 16 dieser Proben erhielt er gut übereinstimmende Werte, die Differenzen betrugen nur 0,1 bis 0,5 %; bei den übrig bleibenden 6 Proben steigerten sie sich bis auf 1,85 %. Es soll nun in folgendem auseinandergesetzt werden, dass auch diese grossen Unterschiede in den Resultaten nicht in der Wahl der Methode ihre Ursache haben, sondern veranlasst sind durch den Kohlensäuregehalt der Kohle, und dass sie durch Anbringung einer Korrektur für denselben auf ein ganz geringes Maß zurückgeführt werden. Die alkalischen

<sup>1)</sup> Ztschrft. f. angew. Chem. 28, I, 492 (1915). — <sup>2)</sup> 23. 3. 1912. Bericht Nr. 9.

Erden, welche die Kohle enthält, sind zum größten Teil in Form von Karbonaten vorhanden, und von diesen Karbonaten zersetzt sich das Kalziumkarbonat bei etwas über  $600^{\circ}$ , das Magnesiumkarbonat bei über  $300^{\circ}$ , Temperaturen, die bei der Elementaranalyse, der Verbrennung der Kohle im Sauerstoffstrom, wesentlich überschritten werden. Die entweichende Kohlensäure wird nun zugleich mit der durch Oxydation des Kohlenstoffs erzeugten im Kaliapparat absorbiert.  $\frac{3}{11}$  des Gewichtes der ersteren sind reiner Kohlenstoff, und um diesen Betrag fallen je nach der Menge der vorhandenen Karbonate die Resultate für Kohlenstoff zu hoch aus.

Auch die im Verbrennungsschiffchen zurückbleibende Asche wird durch diese Tatsache beeinflusst.

Richtige Werte für die Asche ergeben sich, wenn man dieselbe vor der Wägung mit kohlenisaurem Ammon befeuchtet und nochmals ziemlich stark, aber nicht bis zum Glühen erhitzt. So vorzugehen ist vor allem geboten, wenn die Aschenbestimmung in einem Porzellantiegel vorgenommen worden ist, da hierbei die Menge der ausgetriebenen Kohlensäure abhängig ist von der Dauer des Glühens und der Höhe der dabei angewandten Temperatur, während sich bei der Elementaranalyse und dem Erhitzen in der Muffel kohlenisaurefreie Aschen ergeben.

Enthält die Kohle nur geringe Mengen Asche, so kann man von der Anbringung einer Korrektur absehen.

Aus den angeführten Gründen ist es natürlich notwendig, den Kohlensäuregehalt der Kohle zu ermitteln, und dies geschieht nach Knublauch am besten auf volumetrischem Wege durch Auffangen des aus 5 g der fein gepulverten Kohle durch Salzsäure freigemachten Kohlendioxyds in einer Gasbürette.

Eine Trennung von Spuren Schwefelwasserstoff, die der Kohlensäure ab und zu beigemischt sind, ist nicht vonnöten.

Über Kohlenanalysen und eine neue Form der Kohlenuntersuchung veröffentlicht H. Gröppel<sup>1)</sup> ausführliche Mitteilungen. Zunächst gibt er eine kritische Besprechung der zur Zeit üblichen Verfahren für die Ermittlung der Feuchtigkeit, der Koksausbeute, bezw. der flüchtigen Bestandteile und der Asche, welche man mit dem Begriff der Immediatanalyse bezeichnet, im Gegensatz zur Bestimmung des Schwefels, des Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Stickstoffs, welche eine weniger wichtige Rolle spielen.

Für die Feststellung der Feuchtigkeit sind indirekte, gasometrische und direkte Methoden vorgeschlagen worden. Die indirekten beruhen hauptsächlich darauf, dass die Kohle entweder im Exsikkator bei gewöhnlicher Temperatur oder im Trockenschrank unter Erwärmen getrocknet und aus dem Gewichtsverlust der Feuchtigkeitsgehalt berechnet wird. Sie sind aber aus dem Grunde unzuverlässig, weil

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. 41, 413 u. 431 (1917).

Kohle schon bei gewöhnlicher, noch viel mehr natürlich bei erhöhter Temperatur von dem Luftsauerstoff angegriffen wird, indem ein Teil desselben absorbiert wird, ein anderer zur Bildung von Kohlensäure und Wasser beiträgt. Bei Erhitzen unter  $100^{\circ}$ , unter Überleiten eines trockenen Luftstromes, entstehen, wie Mahler<sup>1)</sup> beobachtete, Wasser, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd und wenig über  $100^{\circ}$  ausserdem noch geringe Mengen riechender Kohlenwasserstoffe. Eine weitere Fehlerquelle bei den indirekten Verfahren ist der Umstand, dass nach den schon vor langer Zeit gemachten Angaben von v. Meyer<sup>2)</sup> alte und frische Kohlen Gase eingeschlossen enthalten.

Es gibt sogar Kohlenarten, die beim Erwärmen zu- statt abnehmen. Archibald und Lawrence<sup>3)</sup> erhielten bei der Ermittlung der Feuchtigkeit in bituminösen Kohlen durch Trocknen im Toluoltrockenschrank bei  $104\text{--}107^{\circ}$  Resultate, die bei bituminösen Kohlen bis um  $40\%$  voneinander abwichen.

Gasometrische Methoden sind von Zerewitinoff<sup>4)</sup> und von P. V. Dupré<sup>5)</sup> angegeben worden. Die erstere beruht auf der Einwirkung von Magnesiumhalogenmethyl auf das durch Pyridin aus der Kohle extrahierte Wasser und Messung des dabei entstandenen Methans, das zweite auf der Bildung von Azetylen durch Behandeln der Kohle mit Kalziumkarbid.

Ganz einwandfrei sind beide Verfahren nicht; abgesehen davon, dass die Herstellung des Magnesiumhalogenmethyls sehr umständlich ist, stellen sie an die Geschicklichkeit des Analytikers grosse Anforderungen, ohne von Fehlerquellen frei zu sein, denn einerseits könnten auch sonstige Hydroxylgruppen mit dem Reagens von Zerewitinoff reagieren, und andererseits kann sich durch sekundäre Einwirkung von Wasser bei der Dupréschen Methode Kalziumhydroxyd bilden, und auf diese Weise können Verluste von Azetylen entstehen.

Für die direkte Feuchtigkeitsbestimmung stehen uns verschiedene Arbeitsweisen zur Verfügung. Den meisten von ihnen ist das Grundprinzip, dass das aus der Kohle durch Erwärmen ausgetriebene Wasser in einem gewogenen Absorptionsapparat aufgefangen wird, gemeinsam. Sie unterscheiden sich aber in der Wahl des Absorptionsmittels und in der Art des Erhitzens. Ferd. Fischer<sup>6)</sup> treibt das Wasser aus der in einem Reagierzylinder befindlichen Kohle unter Überleiten von trockenem Wasserstoff oder trockener Kohlensäure in konzentrierte Schwefelsäure oder in Kalziumchlorid. Er erwärmt ein Paraffinbad 2 Stunden auf  $100^{\circ}$ . In dem Paraffinbad ist ein Quecksilberbad angebracht und in diesem steht der die Kohle enthaltende Reagenszylinder. F. W. Hildebrandt und W. L. Badger<sup>7)</sup> treiben das Wasser in einem

<sup>1)</sup> Compt. rend. **150**, 1521 (1910). — <sup>2)</sup> Journ. f. prakt. Chem. (2) **5**, 144, 407 (1872); vergl. diese Ztschrft. **11**, 188 (1872). — <sup>3)</sup> Journ. Ind. Eng. Chem. **4**, 258 (1912). — <sup>4)</sup> Diese Ztschrft. **50**, 680 (1911). — <sup>5)</sup> Analyst **31**, 213 (1906); vergl. diese Ztschrft. **50**, 766 (1911). — <sup>6)</sup> Chem. Technologie d. Brennstoffe I, S. 109. — <sup>7)</sup> Stahl u. Eisen **33**, II, 1250 (1913).

Strom von trockenem Wasserstoff aus und benutzen als Absorptionsmittel konzentrierte Schwefelsäure. Die von ihnen beobachtete Erscheinung, dass die Zunahme des Gewichts der Schwefelsäure nicht gleich, sondern grösser ist als die Verminderung des Gewichts der Kohle, beruht aber nicht, wie sie vermuteten, auf einem Sauerstoffgehalt des Wasserstoffs, auf einer Absorption von Wasserstoff durch die Kohle oder auf einer Abspaltung von Hydroxyl aus der Kohle, sondern sie wird dadurch verursacht, dass sich beim Erwärmen der Kohle durch Schwefelsäure absorbierbare Kohlenwasserstoffe abspalten. Es ist daher ratsam, anstelle der Schwefelsäure mit Kohlendioxyd gesättigtes Kalziumchlorid als Absorptionsmittel anzuwenden, weil dieses nur die Feuchtigkeit aufnimmt, die Kohlenwasserstoffe aber passieren lässt. Infolgedessen nimmt es auch an Gewicht in geringerem Maße zu als die Kohle abnimmt. Nach dem Verfahren von Tweed<sup>1)</sup> wird das Wasser im luftverdünnten Raum bei 100° in eine Vorlage mit Ätzkalk übergetrieben und diese während der Bestimmung in ein siedendes Chlorkalziumbad gestellt. Für die annähernde Ermittlung des Wassers an Ort und Stelle schlägt Crisfield<sup>2)</sup> vor, eine Durchschnittsprobe der Kohlen von etwa 500 g in einem mit Wasserdampf geheizten Wasserbad zu erhitzen und das entweichende Wasser in einen graduierten Messzylinder zu treiben. Schläpfer<sup>3)</sup> bedient sich des Hoffmann-Marcussonschen Xylol-Verfahrens zur Feuchtigkeitsbestimmung der Kohlen und zwar in folgender Form. Man behandelt 30—50 g der Substanz mit 200 ccm Xylol und treibt das Gemisch von Xylol und Wasser unter halbstündigem Erhitzen auf einem Sandbade und Vorlegen eines Kühlers in einen besonderen Messzylinder, der in  $\frac{1}{20}$  ccm eingeteilt ist. Nachdem der Zylinder 15 Minuten in warmes Wasser gestellt war, lässt sich die Menge des Wassers, das sich aus der anfangs milchigen Flüssigkeit klar abgeschieden hat, direkt ablesen. Betreffs der Korrekturen, die bei diesem Verfahren angebracht werden müssen, muss ich auf das Original verweisen. Dieses letztere Verfahren lässt sich in kurzer Zeit ausführen und hat den Vorteil, dass man das Resultat direkt ablesen kann, ohne die Wage benutzen zu müssen. Die zuverlässigsten Resultate aber erhält man, wenn man eine Probe der zu untersuchenden Kohle unter Überleiten eines trockenen indifferenten Gasstromes erhitzt und das übergehende Wasser aus den oben angeführten Gründen nicht in Schwefelsäure, sondern in Kalziumchlorid auffängt. Der allgemeinen Anwendung dieser Methode steht nur entgegen, dass es bisher noch an einem leicht zu handhabenden und einfachen Apparat für die Ausführung derselben mangelt.

Auch für die Bestimmung der Ausbeute an Koks, bzw. der flüchtigen Bestandteile<sup>4)</sup> sind eine grosse Anzahl von Verfahren

<sup>1)</sup> Inst. of Min. and Met. Mai 1913. — <sup>2)</sup> Journ. Franklin-Inst. 172, 495 (1911). — <sup>3)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 53, 313 (1914). — <sup>4)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 48, 60 (1909), 49, 61 (1910), 50, 316 (1911) u. 54, 379 (1915).

angegeben worden. Die meisten derselben unterscheiden sich nicht wesentlich, da sie nur geringfügige Abänderungen der allgemein üblichen Methode, den Gewichtsverlust von 1—2 g Kohle beim Erhitzen im bedeckten Platintiegel über der hohen Flamme eines Bunsenbrenners festzustellen, enthalten. Hierbei sind aber die Resultate von so geringfügigen Umständen abhängig, dass Übereinstimmung bei den einzelnen Ausführungsweisen nur erzielt wird, wenn man sich äusserst streng an die Vorschrift hält.

Die nach verschiedenen Verfahren erhaltenen Werte sind gar nicht miteinander zu vergleichen, sie zeigen Abweichungen bis zu etwa 7<sup>o</sup>/<sub>10</sub>. Die höchsten Ergebnisse liefert die Finkenersche Methode<sup>1)</sup>, die im Königlichen Materialprüfungsamt angewandt wird, etwas niedrigere die Mucksche<sup>2)</sup>, noch niedrigere die Bochumer<sup>3)</sup> und die geringsten die amerikanische<sup>4)</sup>.

Welche von denselben nun den Vorzug aus dem Grunde verdient, dass sie am einwandfreiesten erkennen lässt, wie sich die Koksausbeute der untersuchten Kohle nun auch wirklich im Grossbetriebe gestalten wird, darüber herrscht unter den verschiedenen Forschern keine Einigkeit; es könnte im Gegenteil mit Recht behauptet werden, dass aus den durch die Tiegelmethoden erhaltenen Resultaten kein Schluss darauf gezogen werden kann, wie sich die betreffende Kohle nun im grossen Ofen verhalten wird, weil schon in demselben Ofen nicht immer die gleiche Ausbeute erhalten wird; noch viel weniger ist dies natürlich bei verschiedenen Öfen der Fall. Und dabei wäre es allein der Schiedsanalysen wegen notwendig, dass eine allgemein gültige einheitliche Vorschrift als maßgebend angenommen würde.

Ein Verfahren, das grosse Ähnlichkeit mit der Entgasung im Koksofen hat, ist von A. Bauer<sup>5)</sup> angegeben worden. 20 g Kohle werden in einem an einer Seite zugeschmolzenen Verbrennungsrohr aus Jenaer Glas im luftverdünnten Raum bis zur Verkokung erhitzt und die entweichenden flüchtigen Bestandteile durch eine glühende Schamotteschicht von bestimmter Länge geleitet. Bei äusserst umsichtiger und geschickter Ausführung sollen auf diese Weise brauchbare Resultate erzielt werden.

Eine für die Ermittlung des Flüchtigkeitsgrades der Steinkohle sehr geeignete und auch gut übereinstimmende Werte liefernde Methode hat H. Beck<sup>6)</sup> ausgearbeitet. Er erhitzt die Kohle, die sich in einem mit durchlochtem, gut passendem Deckel verschlossenen Platin- oder

---

<sup>1)</sup> Hinrichsen-Taczak, Glückauf 1908, S. 1325; vergl. diese Ztschrft. 48, 62 (1909). — <sup>2)</sup> Steinkohlenchemie 1881, S. 8; vergl. diese Ztschrft. 48, 60 (1909). — <sup>3)</sup> Hinrichsen-Taczak, Die Chemie der Kohle. 3. Aufl., 1916, S. 326; vergl. diese Ztschrft. 48, 61 (1909). — <sup>4)</sup> Vergl. diese Ztschrft. 48, 61 (1909). — <sup>5)</sup> Beiträge zur Chemie der sogenannten trockenen Destillation der Steinkohle. Dissertation, Rostock 1908. — <sup>6)</sup> Journ. f. Gasbel. u. Wasservers. 1909, S. 960; diese Ztschrft. 50, 316 (1911).

Porzellantiegel befindet, bis zum Beginn der Entgasung nach dem Entweichen der teerigen Bestandteile mit grosser, während der Entgasung mit kleiner und zum Schluss wieder mit grosser Flamme. O. Simmersbach<sup>1)</sup> hat weiter das Verfahren nach R. Lessing<sup>2)</sup> modifiziert. Er bedient sich zur Verkokung eines auf 1200° C. vorgeheizten elektrischen Ofens, in welchen die Kohle in einem besonderen Quarzapparat hineingebracht wird. Der allgemeinen Anwendung dieser Methode steht die Kompliziertheit der Apparatur im Wege.

Zur direkten Ermittlung des Gasheizwerts der Kohle ohne Berücksichtigung von Wasser, Koks und Asche benutzt Strache<sup>3)</sup> ein an einer Seite geschlossenes Glasröhrchen, in welchem er 0,1 g Kohle unter Abschluss von Sauerstoff bis zur vollständigen Vergasung erhitzt. Die Menge der flüchtigen Teerbestandteile wird durch Absorption in einem gewogenen Asbeststopfen, der Heizeffekt des entweichenden Gases in einem Explosionskalorimeter ermittelt. Die Mineralbestandteile können dabei gleichfalls bestimmt werden und zwar durch Verbrennung des Koksrückstandes im Sauerstoffstrom. Diese Methode birgt manche Fehlerquelle in sich; schon die geringe Menge angewandter Substanz erhöht die Einwirkung von Ungenauigkeiten während der Ausführung und beim Wägen auf das Ergebnis, und die Anwendung des Asbeststopfens führt insofern zu Unzuträglichkeiten, als es vorkommen kann, dass sich nicht aller Teer in demselben sammelt, sondern ein Teil in dem zugeschmolzenen Teil des Röhrchens zurückbleibt und dort zersetzt wird; auch entweichen beim Trocknen des Stopfens im Schwefelsäurevakuumexsikkator behufs Entfernung der Feuchtigkeit mit derselben die leichten Kohlenwasserstoffe, und es ist nicht ausgeschlossen, dass die Schwefelsäuredämpfe mit den basischen Bestandteilen des Teers in Reaktion treten.

Um diese Übelstände zu vermeiden hat Heinrich Hiller<sup>4)</sup> dem Röhrchen eine andere Form gegeben und nimmt das Erhitzen in einer Stickstoffatmosphäre vor. Die entweichenden Teerbestandteile verdichten sich in dem mit dem Erhitzungsröhrchen im Zusammenhang stehenden U-Rohr, das während der Ausführung der Bestimmung in einer Kühlflüssigkeit steht. Nach Beendigung wird es abgesprengt und nach 6—12 stündigem Trocknen im Vakuumexsikkator gewogen. Dann behandelt man den Teerrückstand mit Benzol bis zur vollständigen Lösung, trocknet das nun leere Rohr und wägt wieder. Den Gasheizwert ermittelt Hiller genau in derselben Weise wie Strache mit Hilfe des Explosionskalorimeters.

Gröppel gibt nun ein Verfahren an, das in derselben Einwaage die Ermittlung der Feuchtigkeit, der Koksausbeute

<sup>1)</sup> Stahl u. Eisen **33**, II, 1325 (1913). — <sup>2)</sup> Iron Coal Trade Rev. 1912, S. 1034; Journ. Soc. Chem. Ind. **31**, 465 u. 674 (1912). — <sup>3)</sup> Ztschrft. d. Österr. Ing.-Arch.-Vereins 1911, S. 24. — <sup>4)</sup> Ztschrft. f. Gas u. Wasser **55**, 261 (1915); durch Ztschrft. f. angew. Chemie **28**, II, 622 (1915).

und des Aschengehalts gestattet; er hat weiter eine Methode zur Feststellung des Gehalts an Teer und an Zersetzungswasser angeschlossen.

Für alle diese Bestimmungen benutzt er ein und denselben Apparat, ein entenförmig, aus schwer schmelzbarem Glase gebogenes Glasröhrchen, welchem er kurz den Namen Ente gegeben hat. Es besteht aus einem wagerechten Teil, der zur Aufnahme der Substanz dient, und zwei an beiden Seiten schiefwinkelig nach oben gebogenen ausgezogenen Teilen, an welche die Trockenapparate für die durchzuleitenden Gase und die Absorptionsröhrchen für die entweichende Feuchtigkeit angeschlossen werden.

Die Feuchtigkeitsbestimmung wird in folgender Weise ausgeführt: Etwa 1 g der Kohle bringt man mit Hilfe eines Rohres aus Glanzpapier in den wagerechten Teil des vorher gewogenen Apparates, dann wird wieder gewogen, die Verbindung mit den Chlorkalziumröhrchen mittels Gummischlauchs hergestellt und die im Apparat vorhandene Luft durch mit Chlorkalzium getrockneten Wasserstoff verdrängt. Man bringt nun den die Substanz enthaltenden Teil des Apparats in ein Gefäß mit konzentrierter Schwefelsäure, erhitzt unter fortgesetztem Durchleiten von Wasserstoff langsam auf  $105^{\circ}$  und behält diese Temperatur etwa 30 Minuten bei. Hierauf wird der Apparat aus der Schwefelsäure herausgenommen und, nachdem der darin befindliche Wasserstoff durch Luft ersetzt ist, ebenso wie das vorgelegte Chlorkalziumrohr gewogen. Sowohl aus der Abnahme des ersteren wie aus der Zunahme des letzteren ergibt sich der Feuchtigkeitsgehalt der Kohlen. Die aus der Zunahme des Chlorkalziumrohrs berechneten Werte sind natürlich richtiger als die aus der Abnahme des Apparates sich ergebenden. Diese fallen deshalb stets, bei Kannel- und Braunkohlen bis um 0,5 % zu hoch aus, weil die Kohle beim Erhitzen auf  $105^{\circ}$  ausser Wasser noch Gase abgibt, die mit dem Wasserstoff, ohne absorbiert zu werden, durch das Chlorkalziumrohr hindurchgehen.

Nach Beendigung der Wasserbestimmung wird der Apparat wieder mit dem für die Trocknung des einzuleitenden Gasstroms bestimmten Chlorkalziumrohr verbunden und die Bestimmung der Koksausbeute vorgenommen. Man verdrängt zunächst die Luft in gleicher Weise wie oben durch Wasserstoff und setzt, nachdem dies geschehen, die Stelle des Rohrs, an der sich die Substanz befindet, der anfangs kleinen, dann bei weiterem Überdestillieren des Teers vergrößerten Flamme eines Teclu-Brenners aus, indem man dafür sorgt, dass sich in dem Hals der Ente kein Teer absetzt. Ist die Destillation beendet, so steigert man die Temperatur noch einige Zeit bis zur hellen Rotglut, und bis das Glas zu schmelzen beginnt. Nach dem allmählichen Erkalten verdrängt man den Wasserstoff wieder durch Luft und wägt den zurückbleibenden Koks. Diese Methode hat vor den sonst üblichen verschiedene Vorzüge, abgesehen davon, dass die durch sie erhaltenen Werte



etwa in der Mitte von denen liegen, die nach den anderen erzielt werden. Die Wasserstoffatmosphäre verhindert den Abbrand des Koks, man kann gut die einzelnen Stadien der Entgasung genau verfolgen und man bedarf keiner Platingeräte.

Der erhaltene Koksrückstand wird nun weiter zur Aschenbestimmung benutzt, indem man den Apparat wieder an das vordere Chlorkalziumrohr anschliesst, Sauerstoff durchleitet und nach vollständiger Entfernung der Luft durch Erhitzen die Entzündung einleitet. Die Zufuhr von Sauerstoff regelt man je nach der Art des Koks; bei festem kann man einen starken Strom durchleiten, da derselbe schwerer verbrennt als lockerer, bei welchem die Gefahr vorliegt, dass einzelne kleine Teilchen aus dem Apparat hinausgerissen werden. Das Erhitzen wird auch nach Beginn der Entzündung fortgesetzt, um zu vermeiden, dass das Glasrohr springt. Nach beendigter Veraschung erhöht man die Temperatur auf Rotglut und bringt den Apparat nach dem Verdrängen des Sauerstoffs durch Luft und nach völligem Erkalten zur Wägung. Auch dieses Verfahren nimmt bedeutend weniger Zeit (20—30 Minuten) in Anspruch als die Veraschung in der Muffel (2—3 Stunden) und liefert gut übereinstimmende Werte.

Zur Ermittlung des Teeres und des Zersetzungswassers veränderte Gröppel den oben beschriebenen Apparat in der Weise, dass er an das eine Ende zwei U-förmige, oben etwas zu einander geneigte, parallel zu einander stehende Röhren anschmolz. Die zweite Röhre, die mit kleinen hohlen Glasperlen gefüllt wurde, soll verhüten, dass nicht, wie es sich bei dem Anfügen von nur einem U-Rohr gezeigt hatte, mit den entweichenden Gasen Teernebel mitgerissen werden. Die Bestimmung des Teers reiht man am besten an die Wasserbestimmung an. Man arbeitet genau wie bei der Ermittlung der Koksausbeute, nur dass man die beiden U-Röhren in ein Kältgemisch aus Kochsalz und Eis stellt, so dass alle Teerbestandteile verdichtet werden. Nachdem man den ganzen Apparat zur Wägung gebracht hat, schneidet man mit Hilfe einer Feile die beiden U-Röhren von dem entenförmigen Teil ab und kann mit dem in diesem zurückgebliebenen Koks die Aschenbestimmung vornehmen. Die beiden U-Röhren wägt man nun gesondert, löst den Teer mit Benzol und Chloroform heraus, trocknet und ermittelt durch nochmaliges Wägen den Gehalt an Teer und Zersetzungswasser. Die auf diese Weise erhaltene Ausbeute an Teer ist äusserst hoch, sie steht in gar keinem Verhältnis zu der in der Technik erhaltenen und ist deshalb vorläufig ohne Wert. Das Verfahren kann aber möglicherweise als Fingerzeig dafür dienen, dass ein Entgasen der Kohle in dünner Schicht und ein sofortiges Abkühlen des Teers in den Fällen, wo es sich hauptsächlich um die Gewinnung des letzteren handelt, von grossem Vorteil ist.

Für die technische Untersuchung der Steinkohlen im Kokereibetriebe mit Nebenproduktengewinnung hat

A. Rzehulka<sup>1)</sup> eine Reihe von Verfahren ausgearbeitet, die, wie er sich selbst ausdrückt, aus der Praxis stammen, für die Praxis bestimmt sind und keinen Anspruch auf strenge Wissenschaftlichkeit erheben. Ich kann auf dieselben hier nur verweisen.

### 3. Auf Pharmazie bezügliche Methoden.

Von

H. Mühe.

Über die Untersuchung von Sandelholzölen<sup>2)</sup> berichten Schimmel & Co.<sup>3)</sup>. Gelegentlich der Darstellung verschiedener Präparate aus dem Sandelholzöl oder dem Vorlauf dieses Öles waren die Verfasser in der Lage, sich mit den einzelnen Bestandteilen des Sandelöles zu befassen. Aus den Arbeiten der verschiedenen Chemiker, die sich im Laufe der Zeit mit dem erwähnten Öle beschäftigt haben, geht hervor, dass neben dem Hauptbestandteile des Öles, dem Santalol, noch eine Reihe anderer Verbindungen im Sandelöle vorkommt. Schimmel & Co. haben einen Vorlauf von Sandelholzöl im Gewicht von 11,7 kg in sechs Fraktionen zerlegt und die einzelnen Destillate näher untersucht. Die erste und zweite Fraktion (85—87° bei 140 mm) enthielten hauptsächlich Santen; die dritte Fraktion (76—90° bei 9 mm) die besonders näher untersuchten Bestandteile und z. T. auch schon Sesquiterpene. Die fünfte und sechste bestanden fast nur aus Sesquiterpenen. Die Resultate der Versuche der Verfasser lassen sich in folgender Weise zusammenfassen: Im Vorlauf des Sandelholzöles finden sich Fettaldehyde, identifiziert wurde Isovaleraldehyd. Von neuen, bisher weder im Sandelöl noch überhaupt in ätherischen Ölen, beobachteten Verbindungen gelang es nachzuweisen ein Keton  $C_9H_{14}O$ , Santenon ( $\pi$ -Norkampfer); Santenonalkohol  $C_9H_{16}O$ ; einen Kohlenwasserstoff  $C_{11}H_{18}$ ; Nortritykloeksantalol  $C_{11}H_{16}O$  und Teresantalol. Von neuem wurde das Vorkommen des schon von F. Müller isolierten Ketons, des Santalons  $C_{11}H_{16}O$  festgestellt. Ausserdem trat noch ein vielleicht mit Santalon isomeres Keton auf. Die Santalene wurden in reinerer Form dargestellt und durch Hydratisieren in einen tertiären Alkohol von der Formel  $C_{15}H_{26}O$  übergeführt. Durch die genauere Fraktionierung der Santalene treten auch deren Beziehungen zu den Santalolen mehr zutage. Desgleichen ist durch die Untersuchung auch zum ersten Male das Vorkommen eines zyklischen Ketons und Alkohols der Norterpeneihe, sowie eines Aldehyds der Homoterpenreihe unzweifelhaft nachgewiesen worden.

Über seine Untersuchungen des Santalols gibt F. W. Semmler<sup>4)</sup> eine Übersicht, aus der folgendes hervorgeht:

<sup>1)</sup> Chem. Ztg. **37**, 1503, 1568 (1913). — <sup>2)</sup> Vergl. diese Ztschrft. **57**, 248 (1918). — <sup>3)</sup> Schimmel & Co., Ber., Oktober 1910, S. 97. — <sup>4)</sup> Ber. Deutsch. Chem. Ges. **43**, 1893 (1910); durch Schimmel & Co., Ber., Oktober 1910, S. 110.