

chen auf der ganzen Länge. Auf einem gewöhnlichen Bunsenbrenner mit Lustregulirung sitzt wagerecht ein verhältnissmässig weites Rohr, welches nach oben 6 Löcher zum Ausströmen des Gases hat*). Dieses Rohr darf, wenn die Flammen gleichmässig brennen sollen, nicht zu eng sein. Von den entstehenden 6 Flämmchen dienen 5 zur Erwärmung des Rohres in den nicht mit Asbest gefüllten Theilen. Eine der Öffnungen und zwar diejenige über der Axe des senkrechten Brennerrohres ist etwas weiter, damit die entstehende grössere Flamme das Kupferoxydul und den Asbest genügend erwärmt. Auf der einen Seite dieser Öffnung sind 2, auf der anderen 3 der kleineren angebracht, entsprechend der Lage des Asbestes im Röhrchen. Durch ein Verschieben der Lampe, bez. auch noch durch Auslöschen eines der Flämmchen kann man der verschiedenen Länge der einzelnen Röhrchen Rechnung tragen. Das sonst bei mangelhafter Überwachung leicht vorkommende Verkohlen des Korkstopfens kommt bei Verwendung dieser Lampe kaum mehr vor. Die beschriebenen Apparate sind von der Firma Ehrhardt & Metzger Nachfolger in Darmstadt zu beziehen.

Über Paraffinbestimmung.

Aus den Laboratorien der Sächsisch-Thüringischen Actien-Gesellschaft für Braunkohlen-Verwerthung
mitgetheilt von

Dr. Hermann Eisenlohr.

Die zahlreichen vorgeschlagenen Paraffinbestimmungsverfahren beweisen, dass es ein längst gefühltes Bedürfniss ist, eine für alle Fälle brauchbare Methode zu besitzen. Dass eine solche bis jetzt nicht existirt, zeigten Paraffinbestimmungen in Weichparaffinschuppen und Gelbparaffin, die im Sommer 1896 von mir ausgeführt wurden. Die Schuppen hatten einen Schmelzpunkt von $40\frac{1}{2}^{\circ}$, das Gelbparaffin einen solchen von 41° . Die Bestimmungen wurden mit der z. Z. allgemein üblichen Methode von Zaloziecki ausgeführt, die auch für Schuppen von Scheithauer¹⁾ vorgeschlagen wird. Die genau nach den Vorschriften von Zaloziecki ausgeführten Bestimmungen ergaben für das Gelbparaffin 79,13 Proc. Paraffin, für die Schuppen 79,55 Proc.

Da es ausgeschlossen war, dass die beiden Paraffine 20 Proc. Öl enthielten, wurde reines

Weichparaffin vom Schmelzpunkt $43\frac{1}{2}^{\circ}$ gefällt und I. 86,98 Proc. Paraffin, II. 87,59 Proc., Mittel : 87,27 Proc. Paraffin erhalten. Schon wiederholt wurde auf die Unzulänglichkeit dieser Methode hingewiesen, wenn es sich darum handelt, Weichparaffine zu bestimmen. So beobachtete Höland (Chemzg. 1893, 1473), dass Weichparaffine aus Braunkohlentheer durch die Methode von Zaloziecki nicht vollständig entfernt werden. Auch in der neuerdings von Holde (Chem. Rev. 4, Heft 1 u. 2) veröffentlichten Arbeit wird auf die nicht unbedeutende Löslichkeit von Weichparaffinen in der Zaloziecki'schen Alkoholmischung hingewiesen. In der zuletzt erwähnten Abhandlung finden wir eine ausführliche Beschreibung und Kritik der bestehenden Methoden, doch ist auch hier nur im Allgemeinen auf die Fehler hingewiesen. Genaue Mittheilungen über die Grösse der Fehler, die entstehen durch die Löslichkeit der Weichparaffine in der Alkoholmischung und durch die Verdampfung bez. Zersetzung von Weichparaffinen beim Abdampfen des Amylalkohols bei 125° konnten in der Literatur nicht ermittelt werden. Zaloziecki hat die Löslichkeit von Paraffin vom Schmelzpunkt 56° in Alkohol 75° Tr. und seiner Alkoholmischung bestimmt und nur geringe Verluste constatirt, die ich für harte Paraffine bestätigen konnte.

Das Gleiche gilt für diese Paraffine beim zweistündigen Erhitzen auf 125° , bei denen Zaloziecki einen Gewichtsverlust von einigen Decimilligrammen feststellte. Zaloziecki selbst sagt, dass seine Zahlen keine strenge Gültigkeit für alle Paraffinarten haben können; „nichtsdestoweniger dürfen diese Abweichungen nicht allzugross ausfallen.“ Diese letzte Annahme konnte ich keineswegs bestätigen, worauf schon die eingangs mitgetheilten Zahlen hinweisen. Gute Resultate liefert diese Methode nur dann, wenn es sich darum handelt, harte Paraffine aus Lösungen abzuscheiden. Man hat dieselbe trotzdem für Braunkohlentheer bis jetzt bevorzugt, weil sie Werthe gab, die sich annähernd mit den momentanen Ausbeuten des Grossbetriebes decken. Eine grössere Paraffinausbeute im Grossbetrieb ist aber offenbar nur eine Frage der Zeit.

I. Zunächst wurde der Einfluss höherer Temperatur auf die Paraffine untersucht. Um zu vergleichenden Zahlen zu gelangen, wurde das Paraffin in gleich grossen Wägelgläsern den verschiedenen Temperaturen ausgesetzt und annähernd gleich grosse Mengen abgewogen. Man erzielt dadurch eine annähernd gleich dicke Schicht und eine gleich grosse Verdampfungsfäche. Die Paraffine

*) In der Abbildung nicht richtig dargestellt.

¹⁾ Die Fabrikation der Mineralöle S. 206.

vom Schmelzpunkt unter 38° erhielt ich aus Ablaufölen von Weichparaffinen, indem dieselben bei mehreren Graden unter 0 noch einmal zur Krystallisation gebracht wurden.

Die grossen Verlustzahlen beim Erhitzen der weichen Paraffine liessen es nicht un interessant erscheinen, den Entflammungspunkt verschiedener Paraffine zu bestimmen.

Schmelzpunkt °	Bei 70 bis 75°			Bei 100°			Bei 125°		
	Angew. Substanz in g	Abnahme in g	Abnahme in Proc.	Angew. Substanz in g	Abnahme in g	Abnahme in Proc.	Angew. Substanz in g	Abnahme in g	Abnahme in Proc.
27 $\frac{1}{2}$	0,9462	0,0180	1,902	0,9462	0,1522	16,085	0,9876	0,3656	37,019
29 $\frac{1}{2}$	1,0342	0,0052	0,502	1,0342	0,1026	9,920	0,9580	0,2440	25,469
38	1,4172	0,0014	0,098	-	-	-	0,9958	0,1850	18,578
38	1,3210	0,0014	0,106	1,2266	0,0158	1,288	1,0686	0,0884	8,272
38	1,0680	0,0010	0,094	-	-	-	-	-	-
40	1,5440	0,0012	0,078	2,0748	0,0274	1,320	1,2356	0,0724	5,859
40	1,2356	0,0004	0,032	1,2746	0,0172	1,349	-	-	-
44	1,2908	0,0002	0,015	1,2908	0,0146	1,131	1,6784	0,0512	3,050
48	-	-	-	2,3732	0,0042	0,177	1,5514	0,0278	1,792
52	-	-	-	-	-	-	1,4362	0,0034	0,237
60	-	-	-	-	-	-	2,0734	0,0010	0,048
60	-	-	-	-	-	-	1,7782	0,0008	0,045

Die Tabelle zeigt die Verdampfung unter vollständig gleichen Verhältnissen, da die Bestimmungen alle zu gleicher Zeit ausgeführt wurden; sie soll aber keineswegs Anhaltspunkte bieten, die man etwa bei Correcturen verwenden könnte. Bei geringer Abänderung der Versuchsbedingungen können die Zahlen nicht unbedeutend schwanken, so dass bei nahe aneinander liegenden Schmelzpunkten sogar verschiedentlich der höhere Schmelzpunkt mehr an Gewicht verlor, wie der niedrigere. In wie weiten Grenzen die durch das Erhitzen auf 125° während zwei Stunden entstandenen Verluste schwanken können, zeigen Bestimmungen, die Herr Dr. Helfers ausführte. Geringe Temperaturschwankung, durch die Aufstellung der Gläser im Trockenschrank bedingt, ferner verschiedene Verdampfungsfläche und verschiedene Dicke der Paraffinschicht verursachten die folgenden Abweichungen:

Die mit dem Pensky-Martens'schen Apparatur gefundenen Entflammungspunkte waren für Paraffin vom Schmelzpunkt $29\frac{1}{2}^{\circ}$ 158° —
- - - - 33 162 —
- - - - 38 168 168°
- - - - 46 182 —
- - - - 50 192 195

Es war mir bis dahin nicht gelungen, Paraffine vom Schmelzpunkt unter 27° darzustellen, und hoffte ich, auf dem Wege der Verdampfung im Vacuum die ganze Reihe zu erhalten. Eine Retorte mit Paraffin vom Schmelzpunkt $29\frac{1}{2}^{\circ}$ wurde zu diesem Zweck in einem Trockenkasten auf die constante Temperatur 125° erhitzt. Der Retortenhals steckte in einer seitlichen Öffnung desselben und war mit einer Vorlage verbunden, die evakuiert werden konnte. Paraffin, das sich nach 6 stündiger Versuchsdauer in der Vorlage condensirt hatte, zeigte einen Schmelzpunkt von $21\frac{1}{2}^{\circ}$ und stechenden Geruch

Schmelzpunkt °	Angew. Substanz	Abnahme in g	Abnahme in Proc.	Bemerkungen			
				Höhe des Wägeglases	Durchmesser des Wägeglases . .	Höhe des Wägeglases	Durchmesser des Wägeglases . .
15	1,3532	0,0992	7,83				
15	0,6755	0,3365	49,81				
27 $\frac{1}{2}$	0,6132	0,1428	23,29				
27 $\frac{1}{2}$	1,4305	0,1400	8,91				
29 $\frac{1}{2}$	1,0740	0,1730	16,10				

Bei einer Bestimmung des Verlustes durch andauerndes Erhitzen auf 125° wurden folgende Werthe erhalten:

nach Acrolein und anderen Zersetzungsp producten. Das durch wiederholtes Umkristallisiren gereinigte Präparat war geruchlos und

Schmelzpunkt °	2 Std. auf 125°			4 Std. auf 125°			6 Std. auf 125°			8 Std. auf 125°			Nach 8 stünd. Erhitzen Schmelz- punkt °	
	Angew. Subst. in g	Abnahme in g		Angew. Subst. in g	Abnahme in g		Angew. Subst. in g	Abnahme in g		Angew. Subst. in g	Abnahme in g			
		in g	in Proc.											
27 $\frac{1}{2}$	0,9876	0,3636	37,019	0,9876	0,5398	54,658	0,9876	0,6684	67,679	0,9876	0,7412	75,050	34	
29 $\frac{1}{2}$	0,9580	0,2440	25,469	0,9580	0,3152	32,901	0,9580	0,5160	53,862	0,9580	0,6944	72,481	33 $\frac{1}{2}$	
33	0,9958	0,1850	18,578	0,9958	0,2416	24,262	0,9958	0,2882	28,941	0,9958	0,3858	36,035	39	
38	1,0706	0,1034	9,658	1,0706	0,1732	16,177	1,0706	0,2730	25,499	1,0706	0,3858	36,035	39	

hatte einen Schmelzpunkt von 24° . Niedrigere Schmelzpunkte konnten auf diesem Wege aus den zur Verfügung stehenden Paraffinen nicht erhalten werden. Es wurden nun Versuche

die Fehler beim Zusammenwirken beider Fehlerquellen sein können. Fällungen aus Paraffinlösungen in Amylalkohol durch Äthylalkohol 75° Tr. ergaben folgende Werthe:

Schmelzpunkt $^{\circ}$	Angew. Substanz	Gefunden I in g	Gefunden I in Proc.	Gefunden II in g	Gefunden II in Proc.	Zusammen
$27\frac{1}{2}$	1,0950	0,6235	56,940	0,2522	23,031	79,971
$29\frac{1}{2}$	1,0325	0,6355	61,549			
33	1,0185	0,7345	72,115	0,1415	13,893	86,008
38	0,9900	0,7770	78,484	0,1110	11,212	89,696
40	0,9735	0,7990	82,074	0,0835	8,577	90,651
$42\frac{1}{2}$	1,0400	0,9060	87,115	0,0670	6,442	93,557
44	1,0725	0,9560	89,137	0,0503	4,689	93,826
48	0,9975	0,9065	90,877	0,0435	4,360	95,237
62	1,0295	0,9920	96,357	0,0195	1,894	98,251

angestellt, die zeigen sollten, ob das bei 125° verdampfte Paraffin ein Product der Zersetzung war, oder ob Paraffine von bedeutend niedrigerem Schmelzpunkt in den Weichparaffinen enthalten seien.

Die Paraffine wurden mit siedendem Alkohol $94\frac{1}{2}^{\circ}$ Tr. behandelt, der ungelöst gebliebene Paraffinkuchen nach dem Erkalten abgehoben und der anhaftende Alkohol auf dem Wasserbade verjagt, dann wurde der Schmelzpunkt bestimmt. Das bei $+4^{\circ}$ und -18 bis -20° auskristallisierte Paraffin wurde filtrirt und ebenso wie das obige behandelt. Bei dem letztern wurde zum Filtern doppelter Trichter, wie ihn Holde beschreibt, benutzt.

Ursprünglicher Schmelzpunkt	38°	33°	$29\frac{1}{2}^{\circ}$
Schmelzpunkt des in Alkohol gelösten Theiles	$38\frac{1}{2}$	34	$30\frac{1}{2}$
Schmelzpunkt des bei $+2^{\circ}$ auskristallisierten Paraffins . .	37	32	—
Schmelzpunkt des bei -18° bis -20° auskristallisierten Paraffins	$34\frac{1}{2}$	$26\frac{1}{2}$	$24\frac{1}{4}$

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, dass in den durch die übliche Krystallisation erhaltenen Paraffinen die homologe Reihe eng begrenzt ist, und man zur Isolirung der untersten Glieder einen anderen Weg einschlagen muss. Durch die geschilderten Versuche wird bewiesen, dass bei Paraffinbestimmungsmethoden von Weichparaffinen möglichst niedrige Temperaturen zur Verdunstung des Fällungsmittels gewählt werden müssen, und dass alle Methoden, die zum Trocknen Temperaturen von 100° und über 100° verlangen, für die Bestimmung von Weichparaffinen unbrauchbar sind.

II. Wie im Vorstehenden erläutert, combiniren sich die Fehler bei den Paraffinbestimmungsmethoden aus der Zersetzung bez. Verdampfung von Paraffin bei Anwendung höherer Temperatur und der Löslichkeit von Paraffin in den verschiedenen Agentien.

Es soll nun gezeigt werden, wie gross

Bei unter I zusammengestellten Versuchen wurde das Paraffin in 50 cc Amylalkohol in der Wärme gelöst und 50 cc Äthylalkohol 75° Tr. zugegeben. Bei den Schmelzpunkten $27\frac{1}{2}^{\circ}$, $29\frac{1}{2}^{\circ}$ und 33° waren erst bei Abkühlung Paraffinausscheidungen bemerkbar. Nach 12stündigem Stehen bei einer Temperatur von $+2^{\circ}$ bis $+4^{\circ}$ wurde filtrirt. Das auf einem bei 90° bis zum constanten Gewicht getrockneten Filter gesammelte Paraffin wurde im Wägglas bei 90° getrocknet und gewogen. Um die Verluste zu reduciren, die entstehen beim Verjagen des Amylalkohols bei 125° , wurde derselbe durch Waschen mit gekühltem Äthylalkohol von 75° Tr. möglichst entfernt. Durch den Waschalkohol fielen bei mittleren und weichen Paraffinen reichliche Mengen Paraffin aus, die wie oben behandelt, getrocknet und gewogen wurden. Diese zweiten Fällungen sind unter II angeführt, wo auch die Summe aus beiden Wägungen angegeben ist.

Durch die in der Zusammenstellung angeführten Zahlen wird die Unbrauchbarkeit der Methode von Zaloziecki für die Bestimmung von Paraffinen in den Ölen aus Braunkohlentheer erwiesen, da dieselbe nur bei harten Paraffinen gute Resultate liefert, in den eben genannten Ölen aber die ganze Reihe der Paraffine vorkommt.

[Schluss folgt.]

Apparat zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase.

Von

Ferd. Fischer.

Der früher¹⁾ beschriebene Apparat zur Bestimmung des Schwefels im Leuchtgase erfordert gleichmässigeres Eintropfen des Ab-

¹⁾ Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 281 u. 293.