

Luft; Korn und Strauß¹⁹⁶⁾, Strahlung des radioaktiven Bleies; F. Ré¹⁹⁷⁾, Hypothese über die Natur radioaktiver Körper; F. Giesel¹⁹⁸⁾, Über Polonium und die induzierende Eigenschaft des Radiums; W. Crookes und J. Dewar¹⁹⁹⁾, Wirkung tiefer Temperaturen auf die Emanation des Radiums; Ramsay und Soddy²⁰⁰⁾, Versuche über Radioaktivität und Erzeugung von Helium aus Radium; J. C. Mc. Lennan und E. F. Burton²⁰¹⁾, Radioaktivität von Metallen; C. Runge und J. Precht²⁰²⁾, Über die Wärmeabgabe des Radiums; Frau Curie²⁰³⁾, Radioaktive Substanzen; P. Marcwald²⁰⁴⁾, Über den radioaktiven Bestandteil des Wismuts aus Joachimsthaler Blende; K. A. Hofmann und F. Zerban²⁰⁵⁾, Über radioaktives Thor; O. Dony-Hénault²⁰⁶⁾, Radioaktivität des Wasserstoffsperoxyds; W. B. Hardy²⁰⁷⁾, Einfluß von Elektronen auf kolloidale Lösungen; R. J. Strutt²⁰⁸⁾, Verlust der negativen Elektrizität durch Radium; E. P. Adams²⁰⁹⁾, Radioaktivität des Wassers; D. J. Mendelejeff²¹⁰⁾, Versuch einer chemischen Auffassung des Weltäthers; R. Blondlot²¹¹⁾, Aussendung der n-Strahlen durch verschiedene Körper; H. Zahn²¹²⁾, Versuche über n-Strahlen; R. Luther und W. A. Uschkoff²¹³⁾, Chemische Wirkung der Röntgenstrahlen; K. Regner²¹⁴⁾, Widerstandsänderung von wässrigen Salzlösungen durch Bestrahlung; A. de Hemptinne²¹⁵⁾, Einfluß der elektrischen Spitzenentladung auf die Verbindung und Zersetzung von Gasen; A. Charpentier²¹⁶⁾, Aussendung von n-Strahlen durch den menschlichen Organismus;

F. Richarz und R. Schenck²¹⁷⁾, Analogien zwischen Radioaktivität und dem Verhalten des Ozons.

Von im Berichtsjahre erschienenen Büchern und Monographien theoretisch-chemischen und elektrochemischen Inhalts wären zu nennen: W. Vaubel, Lehrbuch der theoretischen Chemie; C. Arnold, Abriß der allgemeinen und physikalischen Chemie; P. Ferchland, Grundriß der reinen und angewandten Elektrochemie; G. Tammann, Kristallisieren und Schmelzen; R. Abegg²¹⁸⁾, Die Theorie der elektrolytischen Dissoziation; W. Herz, Chemische Verwandtschaftslehre²¹⁹⁾, ferner „Über die Lösungen; Einführung in die Theorie der Lösungen, die Dissoziationstheorie und das Massenwirkungsgesetz“; weiterhin Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften, und zwar: Faraday, Experimentaluntersuchungen über Elektrizität²²⁰⁾; A. Horstmann, Abhandlungen zur Thermodynamik chemischer Vorgänge²²¹⁾; C. M. Guldberg, Thermodynamische Abhandlungen über Molekulartheorie und chemische Gleichgewichte²²²⁾; ferner G. Mie, Die neuen Forschungen über Ionen und Elektronen; H. Kayser, Elektronentheorie; schließlich die teilweise veränderten Neuauflagen der wohlbekannten Lehrbücher von Nernst, Ostwald, Van't Hoff, Lüpke und Rudolphi.

Wien, im März 1904.

Über die Ermittlung des Gehalts an Bindemittel bei Steinkohlenbriketts.

Von E. J. CONSTAM und R. ROUGEOT.

(Eingeg. d. 6./4. 1904.)

Im vorigen Jahre war das thermochemische Laboratorium des eidg. Polytechnikums, welches die Qualitätskontrolle der gelieferten Steinkohlen und Briketts für die schweizerischen Bundesbahnen und den Kohlenverband schweizerischer Transportanstalten ausübt, von diesen beauftragt worden, den Gehalt an Bindemittel der gelieferten Briketts festzustellen.

Das zur Briketherstellung verwendete Bindemittel ist hauptsächlich halbweiches

¹⁹⁶⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **136**, 1312.

¹⁹⁷⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **136**, 1393.

¹⁹⁸⁾ Berl. Berichte **36**, 2368.

¹⁹⁹⁾ Proc. royal Soc. London **72**, 69.

²⁰⁰⁾ Proc. royal Soc. London **72**, 204. Auf diese hochwichtige Arbeit, die geradezu den experimentellen Nachweis der gegenseitigen Umwandlung zweier chemischer Elemente, des Radiums und Heliums, erbringt, sei ganz besonders hingewiesen.

²⁰¹⁾ Phil. Mag. (6) **6**, 343.

²⁰²⁾ Ber. K. preuß. Akad. d. Wiss. Berlin. 1903, 783.

²⁰³⁾ Ann. Chim. (7) **30**, 99, 145, 289.

²⁰⁴⁾ Berl. Berichte **36**, 2662.

²⁰⁵⁾ Berl. Berichte **36**, 3093.

²⁰⁶⁾ Travaux de Lab. de l'Inst. Solvay. Physiologie **6**.

²⁰⁷⁾ Proc. of Cambr. Phil. Soc. **12**, III, 201.

²⁰⁸⁾ Phil. Mag. (6) **6**, 588.

²⁰⁹⁾ Phil. Mag. (6) **6**, 563.

²¹⁰⁾ Prometheus **15**, 97, 121, 129, 145.

²¹¹⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **137**, 962.

²¹²⁾ Physik. Z. **4**, 868.

²¹³⁾ Physik. Z. **4**, 866.

²¹⁴⁾ Physik. Z. **4**, 862.

²¹⁵⁾ Z. physikal. Chem. **46**, 13.

²¹⁶⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences **137**, 1049. 1277.

²¹⁷⁾ Ber. K. preuß. Akad. d. Wiss. Berlin 1903, 1102.

²¹⁸⁾ Ahrenssche Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge. **8**, Heft 5—7.

²¹⁹⁾ Ahrenssche Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge. **8**, Heft 10.

²²⁰⁾ Herausgegeben von A. J. Oettingen.

²²¹⁾ Herausgegeben von J. H. Van't Hoff.

²²²⁾ Herausgegeben von R. Abegg.

Steinkohlenteerpech, welches entweder durch Zusatz von Schweröl oder Naphtalin zu Hartpech „wiederbelebt“ worden ist¹⁾ oder dadurch gewonnen wird, daß man mit der Destillation des Steinkohlenteers aufhört, wenn das Anthracenöl etwa zur Hälfte abgetrieben ist²⁾.

Da jedes Pech freien Kohlenstoff enthält (Kohlenstaub), war es zunächst unsere Aufgabe, bei einer möglichst großen Zahl von Pechen verschiedenen Ursprungs, die in der Brikettfabrikation Verwendung finden, den Gehalt an löslichen Substanzen zu ermitteln.

Als Lösungsmittel fanden wir zweckmäßig, reinen Schwefelkohlenstoff anzuwenden.

Wir haben bisher der Untersuchung unterzogen:

23 deutsche Pechе, hergestellt von 12 verschiedenen Teerdestillationen,

6 englische Pechе, worunter 3 verschiedene Fabrikate,

3 holländische Pechе und

1 schweizerisches Retortenpech.

Wir haben die Mehrzahl dieser Proben von den Verbrauchsstellen erbeten und sind besonders den Herren des Vorstandes des Brikettverkaufsvereins zu Dortmund, sowie Herrn Hugo Stinnes in Mülheim a. d. Ruhr für die gütige Unterstützung unserer Bemühungen zu bleibendem Danke verpflichtet.

Die genannten 33 Pechproben haben wir untersucht:

1. auf ihren Gehalt an Koks.

Zu diesem Zwecke bedienten wir uns des Verfahrens, in welches eingeführt worden zu sein der eine von uns Herrn Professor Dr. Broockmann in Bochum verdankt. Dasselbe stellt eine Modifikation der Muck-schen Koksprobe³⁾ dar und besteht darin, daß man 1 Gramm der feingepulverten Substanz in einem Platintiegel erhitzt, der einen Deckel trägt, welcher in der Mitte eine Öffnung (von etwa 2 Millimetern Durchmesser) besitzt. Das Erhitzen des Tiegels mit Inhalt wird im heißesten Teile der Bunsenflamme vorgenommen, wobei der Tiegelboden sich ungefähr 6 Zentimeter über der Brennermündung befindet, und so lange fortgesetzt, bis über der Öffnung des Tiegeldeckels kein Flämmchen mehr sichtbar ist.

Der gewogene Koksrückstand wurde dann verascht und ergab so den Aschengehalt des betreffenden Pechs.

2. auf die Beschaffenheit des Koks-rückstands;

3. auf ihre Erweichungs- und Schmelztemperatur;

Diese bestimmten wir in derselben Weise, wie sie im berggewerkschaftlichen Laboratorium zu Bochum geübt wird, und die in dem oben erwähnten Werke von Lunge-Köhler (auf S. 432) beschrieben ist.

4. auf ihr Verhalten in erweichtem Zustande, worüber untenstehend berichtet wird;

5. auf ihren Gehalt an schwefelkohlenstofflöslicher Substanz.

Letztere Bestimmung führen wir folgendermaßen aus: Um die zu untersuchende Pechprobe durch das Lösungsmittel (CS_2) angreifbarer zu machen, mischen wir sie mit ungefähr der zehnfachen Gewichtsmenge ausgeglühtem Seesand, indem wir wie folgt verfahren: 1—2 Gramm möglichst fein verriebenes Pech werden in einem Wägegias mit Stopfen abgewogen. Hierauf wird Sand hinzugegeben und durch Umschütteln mit dem Pech gemengt. Nachher wird der Inhalt des Wägegefäßes in eine Extraktionshülse geschüttet, der Rückstand aus dem Glase mit etwas Sand in die Hülse nachgespült und mit etwas Watte bedeckt. Die so beschickte Hülse wird in einen Soxhletapparat gebracht und so lange mit Schwefelkohlenstoff extrahiert, bis das Lösungsmittel auch nach längerer Berührung mit dem Hülseinhalt vollkommen farblos erscheint. Dies dauert bei Anwendung von 2 Gramm Pech etwa dreimal 24 Stunden. Nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs aus dem tarierten Kölbchen wird der Rückstand mit dem Kölbchen im Vakuumexsikkator über Phosphorpentoxyd bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was 4—5 Tage dauert.

Der bessern Übersicht wegen stellen wir die Ergebnisse unserer Beobachtungen in folgender Tabelle zusammen (s. S. 847).

Sämtliche Proben mit Ausnahme von Nr. 14 (Weichpech) waren halbweiche Pechе.

Wie man aus der Tabelle ersehen kann, hinterlassen die untersuchten Pechproben im Mitteleinen Verkokungsrückstand von 39,3%. Der Gehalt der Pechе an schwefelkohlenstofflöslicher Substanz (Extrakt) beträgt im Mittel 76,3%.

Die Qualität der Pechе (ihre Verwendbarkeit zur Briketherstellung) haben wir in derselben Weise beurteilt, wie dies im berggewerkschaftlichen Laboratorium zu Bochum geschieht; auf Grund der Beobachtung der Erweichungs- und Schmelztemperaturen, sowie des Verhaltens der Pechе im erweichten Zustande: ob sie sich alsdann zu langen,

¹⁾ Lunge-Köhler, Die Industrie des Steinkohlenteers und Ammoniaks, IV. Aufl., 1, 403.

²⁾ H. Köhler, Die Chemie und Technologie der natürlichen und künstlichen Asphalte, Braunschweig 1904, 96.

³⁾ Muck, Die Chemie der Steinkohle 2, 9 ff.

Laufende Nr.	Herkunft des Pechs	Er- weichungs- temperatur	Schmelz- temperatur	Verkokungsrückstand		Aschen- gehalt	Schwefel- kohlenstoff- extrakt
		Grad	Grad	%	Beschaffenheit	%	%
1	Deutschland	40	51	47,74	geflossen	0,44	60,43
2	"	50	59	48,79	"	0,19	62,64
3	"	50	60,5	47,77	"	0,04	65,35
4	"	47	58,60	36,27	gesintert	0,19	70,58
5	"	50	58	32,54	geflossen	0,18	87,50
6	"	47	54 1/2	31,66	"	0,20	89,07
7	"	47	59	50,47	geflossen, sehr stark gebläht	0,54	64,60
8	"	50	61	32,36	geflossen	0,29	87,21
9	"	51	54 55 1/2	46,96	"	0,13	69,72
10	"	51	59 1/2	30,90	"	0,26	88,06
11	"	62 1/2	69	45,68	"	2,54	61,78
12	"	53	61 1/2	34,14	"	0,17	85,60
13	"	56	63	30,45	"	0,25	90,21
14	"	37,8	44	29,17	"	0,31	88,21
15	"	56	69	42,96	"	0,33	70,10
16	"	57	61	32,00	"	0,16	88,37
17	"	54	64 5	33,70	"	0,44	83,50
18	"	54	62 3	32,66	"	0,32	85,30
19	"	48	57	29,28	"	0,27	89,15
20	"	46	53	28,98	"	0,27	88,84
21	"	52	66	36,95	"	0,18	75,40
22	"	54	62	29,78	"	0,30	88,63
23	"	43	48 9	25,47	"	0,20	91,22
24	England	44	53	46,57	geflossen, etwas gebläht	0,81	67,11
25	"	50	61	49,82	"	0,12	66,59
26	"	55	60	43,35	geflossen	0,25	73,25
27	"	43	52 3	45,73	"	0,15	71,43
28	"	50/1	60	40,60	"	0,14	78,68
29	"	50	57	44,94	"	0,21	69,88
30	Holland	45	52	50,61	geflossen, etwas gebläht	0,15	64,32
31	"	49	55 6	53,04	geflossen	0,19	64,50
32	"	52	59	50,28	"	0,19	63,58
33	Schweiz	53	61	35,38	"	0,27	67,82

biegsamen Fäden ausziehen lassen oder nicht; ob diese glatt oder rauh sind; ob sie längere Zeit elastisch bleiben oder nicht u. s. f.

Wir haben dann unsere Schlußfolgerungen den Einsendern der betreffenden Pechproben, also den Brikettfabrikanten mitgeteilt und uns deren Rückäußerung darüber erbeten, ob unsere Begutachtung mit ihren Erfahrungen im Betriebe übereinstimme. In weitaus den meisten Fällen traf dies zu.

Durch Vergleichung des Verhaltens der untersuchten Proben in erweichtem Zustande mit dem Gehalte derselben an schwefelkohlenstofflöslicher Substanz haben wir gefunden: je löslicher ein Pech in Schwefelkohlenstoff war, desto plastischer erwies es sich in der Wärme, und desto geeigneter schien es uns zur Brikettfabrikation.

Dies ist auch leicht erklärlich. Das, was im Pech in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist, ist Kohle, also kein Bindemittel. Von zwei Pechen, die annähernd dieselbe Erweichungs- und Schmelztemperatur aufweisen, wird dasjenige das bindekräftigere sein, welches am meisten in Schwefelkohlenstoff löslich ist. Wir glauben daher, außer dem physikalischen Verhalten eines Pechs, den Grad der Löslichkeit desselben in Schwefel-

kohlenstoff als ein gutes Kriterium für seine Brauchbarkeit zur Brikettfabrikation bezeichnen zu dürfen.

Nach der obenstehenden Tabelle schwankt der Gehalt der untersuchten Pechen an schwefelkohlenstofflöslicher Substanz innerhalb weiter Grenzen, zwischen 60,4 und 91,2 %. Es ist also nicht angängig, aus dem ermittelten Extraktgehalte eines Briketts seinen Rückschluß auf dessen Pechgehalt zu ziehen.

Da wir aber aus unseren Untersuchungen schließen dürfen, daß Pechen mit hohem Extraktgehalte bindekräftiger sind als solche mit niederem, so folgt daraus, daß man durch Zusatz einer geringeren Menge eines extraktreichen Pechs zu einer Feinkohle dieser ebensoviel Bindemittel zuführt, wie mit einem größeren Quantum eines extraktarmen Pechs. Wenn wir also zurzeit nicht imstande sind, aus der Bestimmung des Schwefelkohlenstofflöslichen einer Brikettsorte deren ursprünglichen Gehalt an Pech anzugeben, so können wir doch auf Grund der oben mitgeteilten Versuchsergebnisse beurteilen, ob ein Brikett genügend Bindemittel enthält oder nicht.

Es wird im allgemeinen angenommen, daß ein gutes Steinkohlenbrikett nicht weniger als 7 % Pech enthalten solle. Unter der

Voraussetzung, daß das von uns gefundene Mittel — 76,3 % Extraktgehalt — dem Gehalte an schwefelkohlenstofflöslicher Substanz eines guten, d. h. bindekräftigen Pechs entspreche, würde ein solches Brikett 7 % mal $76,3\% = 5,34\%$ Extrakt geben müssen. Würde der Fabrikant dieses Briketts an Stelle des „mittleren“ Pechs ein anderes verwenden, welches nur 65 % Schwefelkohlenstofflösliches enthielte, so müßte er 8,2 % von diesem Pech anwenden, um ebensoviel Bindesubstanz in seinem Brikett zu haben wie im ersten Falle, d. h. um ebenso feste Briketts zu erzeugen, da, wie ja oben gezeigt worden ist, das in Schwefelkohlenstoff Nichtlösliche als Bindemittel nicht fungiert. Andererseits würde es bei Anwendung eines Pechs, das 90 % Extrakt gibt, genügen, 5,93 % desselben der Feinkohle zuzusetzen, um daraus Briketts von derselben Festigkeit herzustellen, wie mit 7 % Pech von mittlerem Extraktgehalt von 76,3 %.

Um den Gehalt von Steinkohlenbriketts an Bindemittel zu bestimmen, verfahren wir in derselben Weise, wie oben für Pech angegeben. Da jedoch in den Briketts das Pech bereits durch Kohle verdünnt ist, brauchen wir keinen Sand zuzusetzen. Wir tragen also ungefähr 10 Gramm der feingepulverten Briketts direkt in die Extraktionshülse ein und verschließen sie mit einem doppelten Wattepfropfen. Die Extraktion im Soxhletapparat dauert etwa zweimal 24 Stunden, das Trocknen des Extrakts (im Vakuum über P_2O_5) ungefähr 3 Tage. Die gefundenen Zahlen stimmen recht gut aufeinander. Wir lassen zum Beleg hierfür eine Anzahl Kontrollbestimmungen folgen, die wir als Stichprobe (aufeinanderfolgend) den Hunderten von Bestimmungen entnehmen, die wir nach dieser Methode ausgeführt haben.

		Probe I %	Probe II %	Differenz %
Brikett	Nr. 1	5,33	5,31	0,02
"	" 2	5,47	5,47	0,00
"	" 3	6,27	6,45	0,18
"	" 4	4,44	4,28	0,16
"	" 5	4,33	4,44	0,11
"	" 6	6,29	6,43	0,14
"	" 7	5,72	5,61	0,11
"	" 8	5,24	5,38	0,14
"	" 9	4,38	4,38	0,00
"	" 10	4,44	4,45	0,01
"	" 11	4,77	4,70	0,07
"	" 12	5,22	5,19	0,03

Da der Gehalt der 23 bisher von uns untersuchten Pechen an schwefelkohlenstofflöslicher Substanz im Mittel rund 76 % beträgt, da ferner angenommen wird, daß ein gutes Brikett nicht unter 7 % Pech ent-

halten soll, so beurteilen wir Briketts, die weniger als 5 % Schwefelkohlenstoffextrakt geben als solche, die einen ungenügenden Pechzusatz bekommen haben.

Bei Briketts, die aus Fettkohlen hergestellt sind, genügt ein geringerer Zusatz von Pech, um ihnen eine genügende Kohäsion zu geben. Bei diesen gibt aber nach unseren Erfahrungen schon die Feinkohle allein an Schwefelkohlenstoff bis zu 0,7 % lösliche Bestandteile ab. Dies würde also im Mittel ungefähr 1 % Pech entsprechen. Um diesen Betrag wird also der Extraktgehalt höher gefunden werden, als dem Pechzusatz entspricht, so daß also auch in solchen Fällen der Extraktgehalt (und nicht der Pechgehalt) ein treues Bild der Festigkeit der untersuchten Briketts gibt.

Diese Schlußfolgerungen werden durch folgende mechanischen Versuche bestätigt: Von zwei Lieferungen Briketts (A und B), die beide aus derselben Feinkohle hergestellt waren, war die eine (B) wegen ungenügender Festigkeit der Briketts beanstandet worden. Diese Briketts waren zum größten Teile so morsch und abgebröckelt, daß eine Durchschnitssprobe davon nicht auf Druckfestigkeit geprüft werden konnte. Wir entnahmen den beiden Lieferungen je eine größere Durchschnitssprobe und bestimmten deren Inhalt an schwefelkohlenstofflöslicher Substanz.

Die Briketts A (fest) ergaben 5,35 % Extrakt

" " B (locker) " 4,49 % "

Hierauf suchten wir aus beiden Lieferungen je sechs tadellose, glattflächige und scharfkantige Briketts heraus und übergaben dieselben, sorgfältigst verpackt, der Materialprüfungsanstalt am eidg. Polytechnikum zur Ermittlung der Druckfestigkeit.

Die Druckfestigkeit in Tonnen pro Quadratcentimeter betrug:

beiden 6 ausgesuchten Briketts A im Mittel 35,3, " 6 " " B " " 36,0.

Wie die Druckfestigkeit hier gleich gefunden wurde, so erwies sich auch der Gehalt an Bindemittel der ausgesuchten Briketts beider Lieferungen praktisch gleich:

Die 6 Briketts A ergaben 5,94 % Extrakt,

" 6 " B " 5,56 % "

während der Durchschnitt der lockeren Briketts B nur 4,49 % ergeben hatte.

Wir setzen diese Untersuchung fort und hoffen, auch den Pechgehalt von Steinkohlenbriketts auf experimentellem Wege direkt ermitteln zu können.

Zürich, 30. März 1904.