

Es ergibt sich, daß bei frischen Holzproben der Gesamtextrakt — die Summe aller Extraktionen — ziemlich genau den gleichen Wert 7,8—8,1% ergibt. Benzol und Chloroform erweisen sich im Vergleich zum Äther als die besser geeigneten Lösungsmittel. Während Äther in einer Extraktion nur 6,3% herauslösen kann, bringen es Chloroform und Benzol auf 7 und 7,1%. Von den nachträglich angewandten Lösungsmitteln verdienen Aceton und Alkohol im Hinblick auf ihre Lösekraft besondere Beachtung. Die Kombination Benzol-Äthylalkohol scheint die wirksamste zu sein.

Wendet man die gleichen Lösungsmittel in verschiedener Reihenfolge auf gelagertes Sägemehl an, so bleibt die Zahl für den Gesamtextrakt wesentlich hinter dem Wert beim frischen Sägemehl zurück. Wie bei diesem erweisen sich Aceton und Äthylalkohol als gute Lösungsmittel. Der Petroläther, der beim frischen Sägemehl nur wenig (0,2%) auslöst, vermag dem gelagerten Sägemehl wesentlich mehr (1,1%) zu entziehen. Eine einigermaßen leidliche Übereinstimmung der Gesamtextraktzahl besteht beim gelagerten Sägemehl nicht.

Man muß aus dem mitgeteilten Zahlenmaterial schließen, daß der wahre Harzwert in lange gelagertem Sägemehl auch bei Anwendung mehrerer Lösungsmittel nacheinander nicht ermittelt werden kann. Es ist demnach die Untersuchung einigermaßen frischer und vorsichtig bei niedriger Temperatur getrockneter Proben mindestens binnen 2 Monaten nach Herstellung notwendig. Bei Hackspänen muß das Material innerhalb 14 Tage nach der Zerkleinerung untersucht werden. Das Aufbewahren von Kontrollproben hat keinen Zweck, da die Harzwerte der frischen Proben nicht wiedergefunden werden können. [A. 68.]

## Über die ausgebrauchte Gasreinigungsmasse der Gasanstalten und die Untersuchung dieses Materials.

Zu den auf S. 45—46 und 78—80 dieser Zeitschrift unter diesem Titel veröffentlichten Mitteilungen ist noch eine Reihe von Ausführungen eingegangen, die wir hier folgen lassen:

Von Dr. VALENTIN HOTTENROTH.

(Eingeg. 22./4. 1918.)

Die Wirtschaftliche Vereinigung Deutscher Gaswerke und die Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt geben in ihrer Entgegnung<sup>1)</sup> zu, daß bei der von ihnen veröffentlichten Methode „andere Extraktivstoffe als Schwefel mitgewogen werden“. Sie sagen, das sei allen Beteiligten klar. Wen sie unter den „Beteiligten“ verstehen, weiß ich nicht. Jedenfalls ist dieser Mangel der veröffentlichten Methode keineswegs allen Interessenten ohne weiteres klar, und wenn die Verfasser diese Methode ohne Hinweis auf die Mängel in einer Fachzeitschrift ersten Ranges veröffentlichten, so wird mancher Interessent, der mit der Materie im einzelnen weniger vertraut ist, die Methode im guten Glauben als einwandfrei hinnehmen und seinen Käufen oder Verkäufen zugrunde legen, zu seinem oder seiner Abnehmer Schaden.

Für solche Interessenten ist auch der am Schluß der Entgegnung gebrachte Hinweis, daß die Schwefelbestimmung an sich niedriger als der absolute Schwefelgehalt ausfalle, durchaus irreführend. Denn der „absolute“ Schwefelgehalt, d. h. der unter Einbeziehung des in wertloser Form (Gips usw.) vorliegenden Schwefels bestimmte, kann und darf für die Bewertung einer Gasmasse gar nicht in Betracht kommen. Die von den Verfassern veröffentlichte Methode gibt den Schwefelgehalt stets höher an, als wie es dem Gesamtgehalt an verwertbarem Schwefel entspricht.

Daß man auch auf Seiten der Produzenten, vor allem also der städtischen Gaswerke, nicht überall der fraglichen Veröffentlichung zustimmt, geht aus der mit erfreulicher Objektivität geschriebenen Abhandlung von Dr. Wentzel,<sup>2)</sup> dem Chemiker der Städtischen Gaswerke, Charlottenburg, hervor, der jene Methode der Rohschwefelbestimmung „wegen ihrer großen Ungenauigkeit und Verschwendung an Schwefelkohlenstoff“ ebenfalls verwirft.

Wirtschaftliche Vereinigung deutscher Gaswerke A.-G.  
Deutsche Gold- und Silberscheideanstalt vorm. Roessler.  
(Eingeg. 23./4. 1917.)

Die dankenswerte Kritik von Dr. Wentzel, Charlottenburg,<sup>2)</sup> an unseren Ausführungen (Angew. Chem. 31, I, 45 [1918]) ver-

<sup>1)</sup> Angew. Chem. 31, I, 79 [1918].

<sup>2)</sup> Angew. Chem. 31, I, 78 [1918].

anlaßt uns, hinsichtlich einiger Mißverständnisse noch zu einem kurzen Eingehen hierauf.

Wenn wir in unserm ersten Absatz die von Dr. Wentzel als besonders tadelnswert genannten „billigen Ansprüche“ nicht näher gekennzeichnet haben, so würde das praktische Eingehen auf diese Frage ohne weiteres gezeigt haben, daß neben der Arbeitsweise an sich auch das Ergebnis so weit befriedigend ist, daß insbesondere die auch diesem Verfahren eigenen unvermeidlichen Fehlerquellen untereinander ausreichende Kompensationen erfahren, um das zahlenmäßige Ergebnis letzten Endes billigenwert erscheinen zu lassen.

Es waltet zunächst ein Mißverständnis ob hinsichtlich der Beschaffenheit des Materials. Wenn der Verfasser das Material im Auge hat, wie es in den Kästen liegt, so hat dies selbstverständlich eine ganz andere Beschaffenheit als die Proben, die den Unterzeichnern des ersten Aufsatzes von den Erzeugern fertig vorzulegen sind. Daß zwischen der Beschaffenheit des ursprünglichen und des Probematerials Unterschiede bestehen, ergibt sich ohne weiteres aus den Ausführungen des Dr. Wentzel. Dies wird bestätigt u. a. auch durch den dankenswerten Hinweis auf die Gewinnung der Durchschnittsprobe, auf die der genannte Verfasser kurz zu sprechen kommt.

Ob es zweckmäßig ist, eine so große Menge wie 100 g zur Bestimmung der Feuchtigkeit zu verwenden, muß dahingestellt bleiben; hinsichtlich der gewählten Temperatur von etwa 80° stimmen wir mit Dr. Wentzel überein. Nicht gutheißen können wir jedoch auf Grund unserer sehr zahlreichen Erfahrungen das Stehenlassen der Probe an der offenen Luft des Wägezimmers 2 Stunden vor der Wägung. Die Massen sind teilweise geniegt, sehr stark Wasser anziehen. Nach unserer Erfahrung ist es richtiger, einen geschützten Raum zu wählen, dessen Feuchtigkeit durch Einsatz einer Chlorcalciumschale od. dgl. möglichst niedrig gehalten wird.

Die Bestimmung des Rohschwefels wird von Dr. Wentzel wegen ihrer großen Ungenauigkeit und Verschwendung an Schwefelkohlenstoff verworfen. Wie wir bereits eingangs andeuteten, enthält das Verfahren wie wohl sämtliche andere Schwefelbestimmungsverfahren Ungenauigkeiten. Diese Ungenauigkeiten finden indessen bei diesem Verfahren, wie wir oftmals feststellen konnten, einen Ausgleich in dem Teergehalt des Rohschwefels, auf den der Verfasser ebenfalls eingeht. Die von ihm angegebenen Werte von durchschnittlich 1,5%, die in einem Falle 2,6% erreichten, und die wir übrigens in einigen Fällen noch höher fanden, gleichen das etwaige geringere Ergebnis einer Bestimmung des Rohschwefelgehaltes aus. Das Auswaschen mit Äther erreicht den gesuchten Zweck nur sehr mangelhaft, zumal gerade Äther recht wenig geeignet erscheint. Es hat sich bei den recht zahlreichen Versuchen immer wieder gezeigt, daß sich die beiden Fehlerquellen gegeneinander aufheben, und daß somit nicht ohne weiteres ersichtlich ist, weshalb der Verfasser die Methode kurzer Hand verwirft. Auf die Methode Drehschmidt<sup>3)</sup> einzugehen, ist uns heute noch unmöglich, da hierüber vergleichende Versuche im Gange sind, auf die wir früher oder später noch zurückkommen werden. Worin die Verschwendung des Schwefelkohlenstoffs beruhen soll, entzieht sich unserer Kenntnis. Wir können jedenfalls versichern, daß unser Verbrauch sich in sehr erträglichen Grenzen bewegt, und daß es keineswegs schwierig ist, bei sorgsamem Arbeiten die zur Extraktion verwendeten Mengen in recht hohem Prozentsatz wieder zu gewinnen. Ganz und gar nicht sind wir aber mit dem Verfasser der Meinung, die Untersuchung der Proben nur einmal anzusetzen. Ganz abgesehen davon, daß eine doppelte Untersuchung handelsüblich ist, müssen wir die eigene Kontrolle jeder Untersuchungsstelle für unbedingt erforderlich ansehen, und wir wissen, daß wir in dieser Auffassung einer Meinung sind mit einer ganzen Anzahl unserer Fachgenossen.

Das was endlich der Verfasser über die Vorzüge der Methode Feld gegenüber der Methode Knublauch anführt, ist zweifellos richtig. Die Methode Feld ist gewiß die elegantere, und es wäre wünschenswert, wenn sie allgemeiner eingeführt würde, als dies heute der Fall ist.

Die Unterschiede in den Ergebnissen nach Feld und Knublauch gehen übrigens nach unseren Beobachtungen in manchen Fällen weit über 0,3% hinaus. Unterschiede von 1,00% und mehr sind häufiger beobachtet worden, so daß es unseres Erachtens einstweilen unbedingt erforderlich ist, die Blaubestimmungsmethode bei der Anführung des Analysenergebnisses mit zu nennen. Wenn unsererseits die Knublauchsche Methode gewählt wurde, so

hatte dies seinen Grund in Faktoren, die sich der öffentlichen Erörterung entziehen und im übrigen in der geschichtlichen Entwicklung der Blauanalyse und der Verarbeitung des Blauen ihre Begründung besitzen.

Von Dr. WENTZEL, Charlottenburg.

(Eingeg. 15./8. 1918.)

Infolge mehrfacher Anfragen bezüglich der in meinem Aufsatz<sup>2)</sup> erwähnten Drehschmidt'schen Extraktionsmethode des Rohschwefels in ausgebrauchter Reinigungsmasse sehe ich mich veranlaßt, diese Methode nochmals näher zu beschreiben.

Als Extraktionsgefäß dient ein Tiegel mit durchlöcherter Boden, ähnlich dem Gooch'schem, aber mit geraden Wänden und umgebördeltem Rand. Derselbe wird zunächst in einen Gummiring und mit diesem in die in Abb. 1 gezeichnete Saugvorrichtung eingehängt, dann mit fein zerzupftem, in Wasser aufgeschwemmtem, reinem Asbest beschickt, den man mehrmals mit destilliertem Wasser

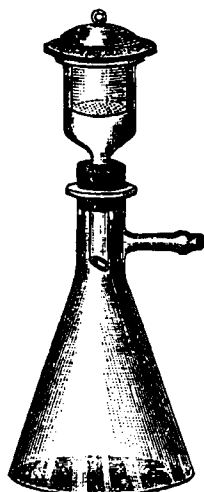


Fig. 1.



Fig. 2.

an der Saugpumpe auswäscht. Der so vorbereitete Tiegel wird getrocknet und geglüht und nach seinem Erkalten im Exsiccator gewogen und mit 10 g Masse gefüllt. Tiegel und Masse werden bei 90° im Trockenschrank getrocknet. Der Gewichtsverlust nach dem Erkalten im Exsiccator ergibt den Feuchtigkeitsgehalt der Masse. Nun bringt man den Tiegel in einen mit 3 Nasen versehenen Glas-aufsatz, der oben mit einem gut wirkenden Rückflußkühler, unten mit dem vorher tarierten und mit reinem, über Kalk abdestilliertem und über Quecksilber aufbewahrtm Schwefelkohlenstoff beschickten Kolben verbunden ist. (Abb. 2) Um ein eventuelles späteres Spritzen zu vermeiden, tut man gut, auch die Masse im Tiegel mit etwas Schwefelkohlenstoff anzufeuchten. Nun erhitzt man auf dem Wasserbade und extrahiert so lange, als das Extraktionsmittel noch gefärbt abtropft. Wenn es eine halbe Stunde lang wasserklar abläuft, kann man sicher sein, daß die Extraktion beendet ist. Den Tiegel bringt man gleich in den Trockenschrank. Aus dem Kolben destilliert man den Schwefelkohlenstoff ab, verjagt die letzten Reste durch Ausblasen mittels eines Handgebläses und setzt den Kolben ebenfalls in den Trockenschrank. Nach dem Erkalten im Exsiccator wird gewogen, und man erhält sowohl durch den Verlust des Tiegels wie durch die Zunahme des Kolbens den Gehalt an Rohschwefel.

Die Extraktion dauert kaum 1½ Stunden.

Von Dipl.-Ing. ERNST WOLFF, Mannheim.

(Eingeg. 6./5. 1918.)

Auf S. 78 des laufenden Jahrganges dieser Zeitschrift wird zur Bestimmung des Gehalts des Rohschwefels an Reinschwefel der Oxydationsmethode mittels rauchender Salpetersäure Erwähnung getan. Ich habe die Erfahrung gemacht, daß die Oxydation des Rohschwefels mittels rauchender Salpetersäure eine sehr zeitraubende Methode ist, und daß man ohne gleichzeitige Anwendung

größerer Mengen Kaliumchlorat beinahe überhaupt nicht zum Ziele kommt. Infolgedessen habe ich folgende Methode ausprobiert, bei der das lästige Arbeiten mit rauchender Salpetersäure, die man immer wieder in kleinen Mengen bis zur Auflösung des Schwefels zusetzen muß, wegfällt. Außerdem macht die Oxydation nach der folgenden Methode weniger Arbeit, und man kann während ihrer allerdings auch langen Dauer sich anderen Arbeiten zuwenden.

Ich verrieb den nach Drehschmidt extrahierten Rohschwefel in einer Reibschale möglichst fein, brachte etwa 0,5 g davon in einen Porzellantiegel (Höhe = 30 mm; Durchmesser, Rand = 45 cm; Inhalt = 25 cm), fügte etwa 8 g eines feinpulverigen Gemisches von 100 g Kaliumnitrat und 250 g calc. Soda zu, mischte gut durch und überstreute mit dem Sodasalpetergemisch. Ebenso verfuhr ich mit der Innenseite des Tiegeldeckels, den ich dann über freier Flamme erhitzte, bis das Gemisch zum Schmelzen kam und haften blieb. Zur Oxydation erhitzte ich den bedeckten Tiegel zunächst mindestens 4 Stunden lang über ganz kleiner Bunsenflamme (Flammenhöhe; etwa ¾ cm; Abstand der Flamme vom Tiegelboden etwa 5 cm); hierauf vergrößerte ich vorsichtig die Flamme auf etwa 1,5 cm und nach 1 Stunde nochmals vorsichtig auf etwa 2,5 cm, erhitzte wiederum 1 Stunde lang und schraubte dann die Flamme so hoch, daß sie den Tiegelboden berührte. Nach ½ Stunde kann man die Oxydation nahezu als beendet betrachten. Man erhitzt nun mit großer Flamme, bis die Masse zu schmelzen beginnt. Nach dem Erkalten löst man in verdünnter Salzsäure und fällt wie üblich mit Bariumchlorid.

Es ist bei dieser Methode unbedingt nötig, sich genau an die angegebenen Arbeitsbedingungen zu halten, besonders muß das erstmalige mehrstündige Erhitzen bei ganz kleiner Flamme geschehen. Sonst kann es vorkommen, daß der Tiegel mit lautem Knall auseinanderfliegt. Dies trat jedoch beim Einhalten der angeführten Arbeitsweise nie mehr ein, so daß die Tiegel eine ganze Reihe von Schmelzen aushielten. Zur Vorsicht habe ich trotzdem immer ein kleines Holzkästchen, dessen eine Seite entfernt worden war, so auf den Dreifuß über den Tiegel gestellt, daß es mit der offenen Seite nach der Wand zu gerichtet war.

Man erhält nach dieser Methode Resultate, die bis auf wenige Zehntelprozente untereinander übereinstimmen. Die Menge der teerigen Verunreinigungen im Rohschwefel betrug als Mittel von 22 verschiedenen Untersuchungen 2,33%, bei Schwankungen von 4,54—0,68% auf die lufttrockene Gasreinigungsmasse berechnet, bei einem mittleren Reinschwefelgehalt der letzteren von 55,00% S.

Von H. DREHSCHMIDT, Berlin-Tegel.

(Eingeg. 22./4. 1917.)

Auf S. 79 dieser Zeitschrift ist von Dr. Hottenroth mitgeteilt worden, daß die Methode der Behandlung des Rohschwefels mit Äther behufs Entfernung der darin enthaltenen teerigen Beimengungen von mir herrühre. Als Quelle für diese Behauptung ist angeführt: „Leuchtgasindustrie von Dr. Bertelsmann“. Ich habe nun aber eine solche Methode nicht angegeben, sondern habe vielmehr an anderen Stellen darauf hingewiesen (Chemisch-Technische Analyse von Post, 1881 S. 90; Muspratts Chemie 1896, Bd. V, S. 502), daß der Reinschwefel in dem Rohschwefel durch Überführung in Schwefelsäure bestimmt werden müsse. Auch in dem mir unterstellten Laboratorium der Berliner städtischen Gaswerke, dem auch Dr. Bertelsmann angehört, ist die Ätherbehandlung niemals ausgeführt und wäre auch von mir als ungenau verworfen worden.

Die Methode ist von Dr. Pfeiffer in Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden von Lunge 1900, 4. Aufl., Bd. II, S. 664 angegeben, aber in der späteren 6. Auflage Bd. III, S. 338 nicht mehr erwähnt worden.

Bei den Verhandlungen mit der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt über die zu vereinbarende Untersuchungsmethode ist auch auf die Überführung des Rohschwefels in Schwefelsäure hingewiesen, aber von dieser nicht als notwendig und die Bestimmung des Rohschwefels als ausreichend erachtet worden.

Die von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt beschriebene und von ihr entgegen der Vereinbarung angewandte Methode hat häufig zu recht erheblichen Differenzen geführt. Diese sind aber nicht allein auf den Teergehalt des Rohschwefels zurückzuführen. Derartig hohe Teergehalte, wie sie Dr. Hottenroth anführt, kommen wohl nicht in den Gasreinigungsmassen von zweckmäßig eingerichteten und gut geleiteten Gasanstalten vor.

<sup>2)</sup> Angew. Chem. I. c.