

daß sie von höheratomigen Elementen herstamme, die sich vereinzelt im Weltenraum bilden sollen. Oder man muß die Annahme machen, daß die radioaktiven Umwandlungsgesetze, wie wir sie auf der Erde beobachten, unter den auf manchen Himmelskörpern vorhandenen Temperaturbedingungen nicht mehr gelten. Allerdings haben Laboratoriumsversuche gezeigt, daß die radioaktiven Prozesse durch die höchsten herstellbaren Temperaturen nicht beeinflußbar sind. Aber dieser experimentelle Befund ist selbstverständlich, denn wie Nernst gezeigt hat, ist aus energetischen Gründen eine Beeinflussung der Zerfallsgeschwindigkeit erst bei etwa 10000 Millionen Grad zu erwarten. Diese Temperatur ist beträchtlich höher als selbst die höchsten von den Astronomen angenommenen Sterntemperaturen. Indessen verweist Joly vielleicht nicht ganz mit Unrecht darauf, daß lokal möglicherweise doch so hohe Temperaturen eintreten könnten, daß radioaktive Prozesse hervorgerufen würden. Diese durch die äußere Temperatur erzeugten Zerfallsprozesse würden dann nach Joly nicht mehr nach den uns bekannten Zerfallsprozessen ablaufen müssen, denn während die normale radioaktive Umwandlung so vor sich geht, daß von vielen vorhandenen Atomen nur ein begrenzter Bruchteil, der durch irgend eine uns unbekannte aber notwendige Kernkonstellation ausgezeichnet ist, zerfällt, ist der äußere Temperatureinfluß für alle betreffenden Atome der gleiche. Es würden also hierbei Atomumwandlungen nach Art vulkanartiger Ausbrüche stattfinden, die zu viel durchdringenderen Strahlen Anlaß geben könnten, als wir sie bei den radioaktiven Prozessen auf der Erde beobachteten.

Begreiflicherweise hat man auch versucht, die radioaktiven Vorgänge für die Erklärung der Sonnenenergie nutzbar zu machen. Die Sonne verliert ja durch die ausgestrahlte Wärme ständig außerordentlich große Energiemengen, und es ist ein seit langem diskutiertes Problem, ob und wie eine Nachlieferung von Energie stattfinden kann. Alle bisher herangezogenen Energiequellen haben kein genügendes Alter der Sonne ergeben. Indes läßt sich leicht zeigen, daß auch die gewöhnlichen radioaktiven Prozesse keine ausreichende Energiequelle liefern können. Denn selbst, wenn die Sonne ganz aus Uran bestehen würde, würde die durch den radioaktiven Zerfall in jedem Zeitmoment erzeugte Energie nur die Hälfte der in der gleichen Zeit von der Sonne ausgestrahlten Wärmeenergie decken. Es muß also eine noch viel größere Energiequelle wirksam sein, als sie der gewöhnliche radioaktive Zerfall darstellt. Die Möglichkeit einer solchen Energiequelle ist nun merkwürdigerweise durch einen Prozeß geboten, der gerade der umgekehrte Vorgang der radioaktiven Prozesse ist, nämlich, nicht der Zerfall schwerer Atome in leichtere, sondern das Zusammenschließen leichterer Atome zu einem schwereren.

Rutherford ist es bekanntlich gelungen, verschiedene Elemente wie Stickstoff, Phosphor, Aluminium u. a. zu zertrümmern, indem er diese Elemente mit sehr schnellen  $\alpha$ -Strahlen radioaktiver Substanzen bombardierte, d. h. er hat gewissermaßen eine künstliche radioaktive Umwandlung dieser Elemente erzeugt, wobei in allen Fällen die Umwandlung unter Abgabe von Wasserstoff erfolgte. Beim Helium, von dem wir heute mit großer Sicherheit annehmen, daß es aus vier Wasserstoffteilchen aufgebaut ist, gelang die Zertrümmerung nicht, und Rutherford schloß daraus, daß die Wasserstoffteilchen im Helium besonders fest aneinander gebunden sind. Diese Annahme erhält eine Stütze durch die Tatsache des sogenannten Massendefektes. Das Atomgewicht des Wasserstoffs beträgt 1,0077, ein aus vier Wasserstoffteilchen aufgebautes Heliumatom müßte daher das Atomgewicht 4,031 haben, es hat aber das Atomgewicht 4,00, d. h. ein geringeres Atomgewicht. Nun weiß man heute, daß, wenn bei der Bildung eines komplexen Systems aus einzelnen Teilen eine gewisse Energiemenge abgegeben wird, die Masse des entstandenen Systems um einen dieser Energie entsprechenden Betrag geringer sein muß als die Summe der Masse der einzelnen Teile. Diese Massenabnahme wird als Massendefekt bezeichnet. Der Massendefekt des Heliumatoms gegenüber der Masse von vier Wasserstoffatomen besagt also, daß bei der Bildung von Helium aus Wasserstoff eine entsprechende Energie frei wird. Umgekehrt, will man Helium zu Wasserstoff zertrümmern, so muß man ihm diese Energie zuführen, und die Rechnung ergibt nun, daß diese Energie tatsächlich etwa dreimal so groß ist als sie die schnellsten  $\alpha$ -Strahlen besitzen. Es ist daher begreiflich, daß eine Zertrümmerung von Helium durch  $\alpha$ -Strahlen nicht erreicht wurde.

Nimmt man nun an, daß unter gewissen Umständen eine Bildung von Helium aus Wasserstoff vor sich gehen kann, so wird dabei eine ganz außerordentlich große Energie erzeugt, und diese Energie würde ausreichen, um die Sonne mehrere tausend Millionen Jahre in ihrem jetzigen Strahlungszustand zu erhalten.

Ob auch der Aufbau komplizierterer Atome stattfinden kann, ist eine Frage, die schon an die Grenze unserer Erkenntnismöglichkeit führt. Das menschliche Empfinden wehrt sich mit aller Macht gegen einen Erschöpfungsstod des Weltalls, mag derselbe auch noch so ferne liegen, und sucht nach einem Mittel der Regeneration. Ob Zerfall und Aufbau der Materie — man denkt dabei unwillkürlich an das alte mystische Symbol der Schlange, die in ihren Schwanz beißt — die erwünschte Lösung zu bringen vermag, muß erst die Zukunft lehren.

[A. 275.]

## Entwicklung und Fortschritte in der Urteergewinnung und -verarbeitung.

Von Dr. ALFRED FABER, Leipzig.

(Schluß v. S. 3.)

Der modernen Technik stehen zur Durchführung der Urteergewinnung die Schwelbachtofen und die Drehstrommel zur Verfügung, die in zahlreichen konstruktiven Ausarbeitungen vorliegen. Die schonendere Entgasung liefert Urteer, Schwelgas, -wasser und Halbkoks; die restlose Vergasung im Generator Urteer, Heiz- und Kraftgas und Schlag. Die Einwirkung der Temperatur auf die Kohle beginnt mit der Abspaltung des physikalisch gebundenen Wassers bei 100°, in manchen Fällen, so bei nasser Rohbraukohle mit z. T. kolloidal gebundenem Wasser entweichen die letzten Reste Wasser erst bei 250° und darüber. Chemische Vorgänge setzen mit 150—200° ein; bei 250—300° erfolgt die Gasbildung, wobei sich zuerst Kohlensäure, Methan, schwere Kohlenwasserstoffe, Wasserstoff und Kohlenoxyd bilden. Die Hauptmenge der Urteers tritt bei 350—460° auf, gleichzeitig vermehren sich die Methan- und Wasserstoffmengen. Flüchtige Schwefelverbindungen finden sich von 300—350°. Die Urgase bestehen unterhalb 450° hauptsächlich aus Methan, Äthan, Propan, Butan; über 700° tritt starke Wasserstoffentwicklung auf, die durch teilweise Zersetzung der Kohlenwasserstoffe erklärt wird. Die Arbeitstemperaturen der Schwel- und Entgasungsprozesse liegen für die Drehstrommel bei 450—500°, für Rolleschwelöfen bei 400—900°, für Generatoren verschiedenster Bauart bei 500—600° (Generatorabgastemperatur unter 300°), für Schieferretorten bei 450—700°, für Torfcarbozit bei 250—300°.

Um die technische Durchbildung der Drehstrommel zu machen sich besonders die Firmen Thyssen, Mülheim (Ruhr) und Fellner & Ziegler, Frankfurt (Main), verdient<sup>23)</sup>. Erstere Gesellschaft begann ihre großtechnischen Versuche an einem Trommelofen mit 100 t Tagesdurchsatz im Jahre 1919<sup>24)</sup>; die Drehstrommel ist 20 m lang bei einem Durchmesser von 2—3 m; Heizung und Antrieb erfolgen von außen. Während des Entgasungsvorgangs strömt zum Schutz des sich bildenden Urteers vor Zersetzung überhitzter Wasserdampf über die Beschickung. Die Brüdendämpfe werden mit etwa 100° abgesaugt; Teerdämpfe und Schwelgase entweichen am oberen Ende der Trommel. Der in einer Ausbeute von 70—75% anfallende Steinkohlenhalbkoks hat 7000 Cal. Heizwert; bei Arbeitstemperaturen von 450—500° gibt der gewonnene Steinkohlenurter 75% Destillate und 25% Pech. Er unterscheidet sich von den Braunkohlenurteeren durch höheren Gehalt an leicht siedenden Benzinen (rund 28%, bis 200°). Das Schwelgas<sup>25)</sup> führt noch 0,5% niedrig bis etwa 100° siedende Benzine (berechnet auf Kohle), die zusammen mit vorhandenen schweren Kohlenwasserstoffen seinen hohen Heizwert von 8000—9000 Cal. bedingen. Nachteilig scheinen bei der Drehfenschwelung die durch die Rotation bewirkte stärkere Zermahlung des Halbkoks und Staubbildung; der feine Halbkoksstaub wird mit den entweichenden Gasen und Dämpfen in die Kühler mitgerissen und verunreinigt den Teer stark. Da der zugeleitete Wasserdampf nur die Oberfläche der heißen Beschickung bestreicht, sind lokale Überhitzungen des Kohlebitumens an den geheizten Trommelmäandern nicht ausgeschlossen. Die bis heute vorliegenden Betriebserfahrungen lassen diese Schwelöfen trotz anfänglicher konstruktiver Schwierigkeiten als durchaus betriebssicher für Steinkohleentgasung erscheinen; ob sie sich auch für mühelige, wasserreiche Braunkohlen eignen, ist meines Wissens nicht erwiesen. Nach Berechnungen von Holzwarth<sup>26)</sup> zeigt ein Vergleich der Braunkohleverarbeitung durch direkte Vergasung der Rohkohle, Vergasung von Briketts, Verschmelzung im Rolleofen mit anschließender Grudekoksvergasung und Verschmelzung im Drehofen mit anschließender Grudekoksvergasung im Generator die bedeutende Überlegenheit der Drehstrommel über die genannten Verfahren.

Der in der sächsisch-thüringischen Schwelindustrie in Betrieb befindliche Rolleofen arbeitet mit stückiger, bitumenreicher Kohle oder Briketts bei Temperaturen bis zu 900°. Bei geringem Tagesdurchsatz von 4—5 t sind seine Anlagekosten relativ hoch und sein Betrieb teuer. Von dem anfallenden Schwelteer werden im Ofen selbst 40—45% wieder zersetzt und in Gase gespalten, so daß der Rolleofen bei nur 60%iger Urteerausbeute der Schwelanalyse zur großtechnischen Durchführung der Urteerversorgung nicht geeignet ist. Sein Schwelteer wird in bekannter Weise<sup>27)</sup> auf Paraffin, Heizöle, Treiböle, Schmieröle weiter veredelt.

Im Kriegsjahr 1916 schritt die Deutsche Erdöl-Aktiengesellschaft unter dem Druck der täglich fühlbarer werdenden Not an Treibölen und Schmiermitteln zur Erbauung einer umfangreichen Schwelgeneratoranlage in Rositz (S.-A.). Ging früher das Bestreben des

<sup>23)</sup> Siehe auch D.R.P. 362535, 363265. Eine neue Drehretorte unter dem Namen „fusion retort“ führte 1921 Goodwin in England ein. Besonderen Wert legte der Konstrukteur auf eine exzentrisch in der inneren Schwelstrommel angeordnete Schaufelradwelle. Diese Vorrichtung soll das Aufbacken der Beschickung an der Trommelwand und die Bildung von Koksstücken verhindern. Technische Betriebsergebnisse mit der fusion retort liegen nicht vor (vgl. Glückauf 1922, 1154).

<sup>24)</sup> Roser, Stahl u. Eisen 40, 741.

<sup>25)</sup> Roser, Gas- u. Wasserfach 64, 686 [1922].

<sup>26)</sup> Braunkohle 19, 189.

<sup>27)</sup> Vgl. Scheithauer, Die Schwelteere, 1922.

Generatorenbaues dahin, den im Generatorbetrieb als lästiges Bei- produkt erzeugten Teer vollständig zu verbrennen und dadurch Menge und Heizwert des Generatorgases nicht unwesentlich zu erhöhen, so sind die zur restlosen Urteergewinnung vorgesehenen Generatoren derart konstruiert, daß der sich bildende Generatorenteer möglichst quantitativ aus dem Gase ausgeschieden und die Teerdämpfe durch rascheste Ableitung aus den heißen Zonen des Generators vor sekundärer, qualitätsmindernder Zersetzung geschützt werden. Man trennte die Schwelzone von dem Vergasungsraum des Generators durch Einbau fester oder drehbarer, geeignet dimensionierter Schwelräume<sup>30)</sup> in die Entgasungszone der Generatoren. Die Generatorheißgase steigen aus der Verbrennungszone des Ofens mit 450—550° durch den eingebauten Schwelkohleschacht auf, in welchem die fühlbare Wärme dieser Gase zunächst die Entwässerung, dann die langsame Verschmelzung der so vorge- trockneten Kohle bewirkt. Die Urteerausbeute beträgt 110% der Schwelanalyse, der Teer ist von ausgezeichneter Beschaffenheit. Bei den hohen Tages Durchsatzmengen der großtechnischen Generatoranlagen ist die Frage der rationellen Nutzbarmachung der ungeheuren, im Eigenbetriebe nicht verbauchten Generatorgasmengen eine unab- weisliche Lebensfrage. Da Gase nur in einem beschränkten Maße gestapelt werden können, Stapelungsanlagen und Gelände ständiger Beaufsichtigung, großer Kapitalanlagen usw. bedürfen, so kommen für den dauernden Verbrauch des Überschussgases nur Kraftmotoren oder Gasfernleitungen in benachbarte Städte, in seltenen Fällen Zunischung zum Leuchtgas in Frage. Den Übelstand der großen Gas- mengen vermeidet ein Verfahren von Seiden-schnur<sup>31)</sup>. Führend auf Versuchen von Ramdohr<sup>32)</sup> erzielte Seiden-schnur beim Durchleiten auf 500° überheizten Wasserdampfs durch Braunkohlenbrikets einen guten Urteer bei einer Ausbeute von 110% der Schwelanalyse. Der erwähnte Vorteil dieser Urteergewinnung besteht darin, daß die dabei entstehende Gasmenge nur etwa 1/30 der bei der Generatorvergasung entstehenden Mengen beträgt; die Vergasung von Briketts liefert 2000 l Gas pro kg Brikett, die Brikettschmelzung 250 l und die Dampftreuerzeugung nur 70 l Gas. Der so gewonnene „Dampfteer“ ist reich an unzersetzenen Bitumen, und der leicht entzündliche Grudekoks hat kohlefeste Asche. Die Schwelgase bestehen zu 10% aus schweren Kohlenwasserstoffen, 90% sind Kohlensäure und Schwefel- wasserstoff, mit letzterem sind ein Drittel des Gesamtschwefels der Kohle in Gasform vorhanden.

Die Urteergewinnung bei Dampfkesselfeuерungen unter Vermeidung der umständlichen Generatorgasanlage<sup>33)</sup> versucht eine neue Konstruktion, D.R.P. 339729, der Firma Julius Pintsch, Berlin. Mit der Beschreibung und eingehenden Untersuchung einer derartigen, im Betrieb befindlichen Kesselfeuereitung mit Urteergewinnung beschäftigt sich die Diplomarbeit von C. Gerdés<sup>34)</sup>. Die räumliche Vereinigung der Kohleschmelzung mit anschließender direkter Verbrennung des Halbkoks auf dem Kesselrost ist so angeordnet, daß die Feuer- kohle in Kohlebunkern, die über den Wanderrosten der Feuerung angeordnet sind, durch die vom Rost aufwärtssteigenden Rauchgase verschwelt wird. Der dabei entstehende Halbkoks fällt automatisch noch im warmen Zustande auf den Wanderrost, der ihn der direkten Verbrennung unter dem Kessel zuführt. Die die Schmelzung besorgenden Feuerungsgase geben größtenteils ihre Wärme an die nasse Roh- kohle ab; Heizgas und Schwelgas laufen zur Abscheidung des Urteers durch Teerabscheider und Reiniger, von wo aus sie in mehreren, über den Feuerungsrost angebrachten Gasbrennern verbrannt werden. Eine bisher nicht überwundene Schwierigkeit dieser Dampfkesselfeuereitung scheint in der leicht zerreiblichen, bröseligen Art des Halbkoks zu liegen, dessen Feinkorn großenteils unverbrannt durch die Rostglieder fällt. Wird dieser Nachteil behoben, so ist mit Rück- sicht auf den außerordentlich hohen Kohlenverbrauch der Groß- kraftwerke und besonders auf die allmähliche Umstellung der reinen Dampfkesselfeuereitung auf Kesseleheizung mit Urteergewinnung, diese konstruktive Vereinigung von Schwelanlage mit dem Dampfbetrieb (unter Beibehaltung der Krafterzeugung durch Dampfturbinen) vielleicht geeignet in der Übergangszeit eine ergiebige Quelle für Urteer zu werden.

Während die Entgasung der brikettierten Braunkohle und bituminösen Steinkohle praktisch in technisch zufriedenstellender Weise als gelöst gelten kann, harrt das weit schwierigere Problem der Entgasung nasser, ungetrockneter Rohbraunkohle noch seiner konstruktiven Lösung. Nasse Rohbraunkohle allein ist in den vorhandenen Konstruktionen wegen ihres 40—60%igen Wassergehalts nur unter Betriebsschwierigkeiten verschwelbar; sie liefert infolge lokaler Schlickbildung und häufigem Auftreten von Feuerestern bei „kaltem Gang“ des Generators schlechtes Gas und wenig minderwertigen Verbrennungsteer. Trotz wiederholter gegenteiliger Behauptungen auf Fachtagungen und in zahlreichen Veröffentlichungen über Rohbraunkohle- vergasungen sind die besonderen Schwierigkeiten wärmetechnischer

und wirtschaftlicher Art durch die heute bekannten Generatorenbauarten verschiedener Konstruktionen nicht beseitigt.

Die technische Aufarbeitung des Urteers<sup>35)</sup> erstreckt sich auf seine Zersetzung in Erdölkohlenwasserstoffe einerseits und alkali- lösliche Bestandteile (Phenole) andererseits. Die Gewinnung der Paraffinkohlenwasserstoffe, die im Urteer in gewissen Mengen als Benzin, Mittelöle, Schmieröle, Paraffin, Asphalt enthalten sind, geschieht technisch bisher durch einfaches Abtreiben oder Destillation mit über- heiztem Wasserdampf<sup>36)</sup>, mit oder ohne Anwendung von Vakuum. Eine nähere Besprechung der in der Schwelindustrie üblichen Destillation des Schwelteers erübrigt sich; es sei hierfür auf die bekannten Lehrbücher von Gräfe und Scheithauer hingewiesen. Einige Patente, die sich mit speziellen Methoden zur Gewinnung von Schmieröl und Paraffin aus Urteer und seinen Destillaten beschäftigen, sind in der Fußnote<sup>37)</sup> vermerkt. Neue Verfahren streben dagegen eine chemische Wertsteigerung entweder des Urteers selbst oder seiner bisher als Heizöl, Treiböl oder Gasöl verwendeten Mittelfraktionen sowie der Phenole an. Diese Methoden, die auf die chemische Umwandlung der relativ niedrigwertigen Mittelöle und der Phenole in niedrigsiedende Leichtöle und viscose Schmieröle auf dem Wege der thermischen Aufspaltung<sup>38)</sup> und Wasserstoffanlagerung abzielen, gehört die nächste Zukunft.

Mit der technischen Aufarbeitung wasserhaltiger Generatoreteer beschäftigen sich Schnell (D.R.P. 354214) und ein Verfahren der Bäd. Anilin- u. Soda-Fabrik (D.R.P. 334658). Kurz besprochen seien die neueren chemischen Gewinnungsweisen des Paraffins aus dem Urteer. Zur Abscheidung des Paraffins aus dem Urteer bedient sich die Technik mehr und mehr chemischer Methoden, die die alten physikalischen Arbeitsweisen des Kühlens, Pressens und Schwelns<sup>39)a)</sup> allmählich zu verdrängen berufen sind. Die seit einigen Jahrzehnten in der Montanwirtschaft eingeführte Extraktion des Braunkohlenbitumens<sup>39)</sup> aus der vorgetrockneten Kohle hat auch für paraffinreiche Urteere Bedeutung gewonnen. Ist doch die Extraktion mit geeigneten Lösungsmitteln die schonendste Behandlung, durch welche das Rohparaffin in möglichst unverändertem Zustande dem Urteer entzogen wird, wogegen jede, selbst die vorsichtigste Destillation stets gewisse Bitumenbestandteile zerstört. Als Extraktionsmittel fanden zuerst Benzol, Toluol, Benzin Verwendung, an deren Stelle im Kriege zeitweise Tetrachlorkohlenstoff und Trichloräthylen traten. Als andere Lösungsmittel sind vorgeschlagen von Erdmann und Schneider<sup>40)</sup> Aceton und Alkohol in wässriger Lösung, welche die Teeröle lösen, Paraffin und unverändertes Montanwachs im Rückstand lassen. Seiden-schnur behandelt den Urteer mit einem Gemisch Benzol-Alkohol, Bube<sup>41)</sup> verwandte mit Erfolg ein billigeres Gemisch von Benzol mit Acetonölen, Edeleano<sup>42)</sup> löst das Paraffin in flüssiger schwefeliger Säure. Die Druckoxydation von Paraffin unter den verschiedensten Versuchsbedingungen war Gegenstand eingehender experimenteller Untersuchungen des Mülheimer Kohleforschungsinstituts<sup>42a)</sup>.

Urteerausbeuten verschiedener Kohlensorten und die Aufarbeitungsprodukte des Urteers, der mit den angeführten Apparaturen erzeugt wurde, gibt nebenstehende Tabelle.

Die als Treiböl, Gasöl und Heizöl bezeichneten Mittelfraktionen der Urteerdestillation finden neben ihrer Verwendung für motorische Zwecke bei der enormen Zunahme der Ölfeuerung für ortsfeste Kessel, im Lokomotivbetrieb und vor allem in der Schifffahrt glatt Aufnahme auf dem Ölmarkt. Allein 25% der im Weltverkehr befindlichen Schiffe<sup>43)</sup> fahren heute mit ölbeheizten Dampfkesseln; die Zahl der ortsfesten und beweglichen Dieselmotoren ist in ständigem Wachsen begriffen. Trotz des steigenden Bedarfs der Industrie an Treib- und Heizöl ist das Bestreben der Verarbeitungsindustrie darauf gerichtet, direkt aus dem Urteer oder durch weitere Veredelung der relativ minderwertigen Mittelfraktionen leichtsiedende Motorbetriebsstoffe und hochwertige Schmieröle zu erzeugen. Wenn auch der deutsche Inlandsbedarf in absehbarer Zeit nicht annähernd durch die Urteerbenzine und -schmieröle gedeckt werden kann, so entlastet die wirtschaftliche Gewinnung dieser aus inländischen Rohstoffen erzeugbaren Produkte doch in nicht unbedeutendem Ausmaße unsere Volkswirtschaft und schafft in Zeiten der Not eine Hilfsquelle für hochwertige Erzeugnisse, für die sonst große Mengen ins Ausland fließen. Wie in Amerika bei der jährlich näher rückenden Erschöpfung der vorhandenen Erdöllager und dem dadurch hervorgerufenen Benzinmangel die Crackdestillation der schweren Rohöle und Rückstände der Erdölderstellung, ferner die Gewinnung leichtsiedender

<sup>35)</sup> D.R.P. 307166, 340314, 340784, 337784.

<sup>36)</sup> D.R.P. 305349, 341763, 325165.

<sup>37)</sup> D.R.P. 305105, 307166, 301252, 310652, 310075, 335190, 337190, 337157, 340074, 341872, 350442.

<sup>38)</sup> Fischer, Abhandl. Kohle 1, 211; 2, 36; 3, 122.

<sup>39)a)</sup> D.R.P. 180637, 262153, 222596, 252791, 310850, 246478, 249552.

<sup>39)</sup> Petrol. 18, 447 [1922].

<sup>40)</sup> D.R.P. 360745. Braunkohle 17, 425, 435, 508; D.R.P. 305349 325165, 341763.

<sup>41)</sup> D.R.P. 276994, 289879.

<sup>42)</sup> Abhandl. Kohle 4, 35, 48, 94, 101, 118, 134; s. auch Zentralbl. 1920, 349; Chem. Ztg. 1920, 309, 561; Ber. 53, 2128.

<sup>42a)</sup> D.R.P. 325165.

<sup>43)</sup> Henning, Der Siegeslauf der Ölschiffahrt, Deutsche Bergwerksztg. 23, Nr. 268 [1922]. 14. 11. 1922.

Tabelle 3.  
Urteerausbeuten und Urteerdestillate<sup>44)</sup>.

	Gasflamm-kohle <sup>45)</sup> Drehofen	Oldenburg. <sup>46)</sup> Torf Retorte	Rheinische <sup>44)</sup> Braunkohle Urteer	Böhmisches <sup>47)</sup> Braunkohle Generator	Westfäl. <sup>48)</sup> Fettkohle Urteer	Böhmisches <sup>47)</sup> Braunkohle Mondgas	Mitteld. <sup>45)</sup> Braunkohle Generator	Mitteld. <sup>45)</sup> Braunkohle Rollefen
Spezifisches Gewicht . . . . .	1.04	0,980	0,96	1,078	—	1,026	0,963	0,857
Urteerausbeute . . . . .	10—12%	2—5%	7—8%	—	3—5,5%	—	22—24%	22—24%
Asphalt . . . . .	9,0%	3,0%	12,1%	55,5%	8,0%	26,3%	5,9%	2,0%
Phenole (+ Basen) . . . . .	53,5%	30,0%	27,6%	17,7%	16,2%	10,2%	11,5%	5,5%
Neutralöl . . . . .	21,5%	45,0%	29,3%	4,6%	38,6%	24,5%	31,6%	59,0%
Paraffin . . . . .	2,5%	7,0%	14,5%	9,2%	0,6%	10,7%	32,2%	19,2%
Schmieröl . . . . .	13,5%	15,0%	16,5%	10,0%	17,6%	28,3%	18,8%	14,3%

<sup>44)</sup> Berechnet auf wasserfreien Teer ohne Destillationsverluste. <sup>45)</sup> Gluud, Tieftemperaturverkokung der Steinkohle 1921, 84 ff. <sup>46)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 34, 328 [1921]. <sup>47)</sup> Petroleum 15, 39, 86. <sup>48)</sup> Petroleum 15, 884.

Benzine aus Erdgas in die Bresche gesprungen ist, so in Deutschland die Herstellung niedrig siedender Treiböle und viscoser Schmieröle aus dem Urteer und dessen Destillaten. Zahlreiche Chemiker und Ingenieure beschäftigen sich mit diesem Problem. Auf dem Wege der Zersetzungsdestillation von Urteeren<sup>49)</sup> liegen die Patente von Gräfe-v. Walther und von Strache-Stransky-Porges, während andere die Umwandlung der Urteere und ihrer Destillate in leichtsiedende Kohlenwasserstoffe und viscose Öle auf schonende chemische Weise vornehmen; hierher gehören die Verfahren von Melamid, Blümner und Bergius<sup>50)</sup>.

Gräfe-v. Walther (D. R. P. 303883) bringen das zu spaltende Rohmaterial in einem Autoklaven durch Erhitzen auf den Eigengasdruck von 20—50 atm. In dem möglichst groß zu haltenden Dampfraum soll der Gasdruck konstant bleiben. Die Zersetzungsdestillate werden periodisch abgelassen und entsprechend Rohmaterial zugeführt. An Ausbeuten werden für Wietzer Erdölrückstände neben heizkräftigem Gas und pechartigem Rückstand 21% bis 150% siedendes Leichtbenzin angegeben. Ebenfalls ein Crackpatent ist das Verfahren von Stransky-Porges-Strache (Österr. Pat. 76202), das durch Aufspaltung der hochmolekularen Kohlenwasserstoffe unter Anwendung von Katalysatoren wie Eisenoxyd, Nickeloxyd und Zuführung von Wasserdampf arbeitet. Die Spaltungsstemperatur liegt bei 600°; die schwerer siedenden Crackdestillate laufen zu erneuter Zersetzung in den Crackprozeß zurück. Die Crackbenzine enthalten 30% ungesättigte Verbindungen; die Ausbeute an aromatischen Kohlenwasserstoffen, Benzol und Toluol beträgt 4,6%. In den Gasen dieser destruktiven Destillationen sind bedeutende Mengen ungesättigte Verbindungen enthalten. Die Angaben des Patents, daß nach der geschilderten Methode Öle und Rückstände ganz in Gas und Benzin ohne Teer und sonstige Nebenprodukte aufspaltbar seien, scheint dem Fachmann zum mindestens unwahrscheinlich, da sich bei den Reaktionsbedingungen einer Crackdestillation stets Koks und feste Rückstände bilden.

Das Melamidverfahren<sup>50a)</sup> behandelt die zu veredelnden Rohmaterialien wie Teer, Urteer, Mineralpech unter verschiedenen, der Eigenart des Rohmaterials angepaßten Temperatur- und Druckbedingungen mit technischer Phosphorsäure oder anderen Phosphorsäurestoffverbindungen als Katalysatoren. Aus sehr phenolreichen Urteeren will Melamid unter Umgehung der Phenolwäsche durch direkte Verarbeitung des Teers säurefreie Schmieröle erhalten haben in einer um 30% höheren Ausbeute als bei Destillation mit vorangegangener Phenolwäsche. Aus verschiedenen Teerarten stellt Melamid niedrigsiedende Produkte unter dem Namen „Melanol extra“ her, das ein dem Benzol ähnliches Produkt ist und als Automobilbetriebsstoff und Lösungsmittel empfohlen wird. Einzelheiten über das noch im Versuchsstadium befindliche Verfahren sind nicht bekannt.

Ein gangbarer Weg wurde durch Blümner<sup>51)</sup> beschritten. In Anlehnung an den natürlichen Entstehungsprozeß des Erdöls, der in langen Zeiträumen bei relativ niederen Temperaturen vor sich ging, arbeitet das Blümnerverfahren bei einer Temperatur, die wohl eine Umwandlung des Rohmaterials in Benzin und Schmieröl ermöglicht, aber keinen Koks liefert. Der zur Bildung leichtsiedender Produkte aus höhermolekularen Kohlenwasserstoffen nötige Wasserstoff wird dabei aus den Ölen selbst entnommen. Das flüssige Rohmaterial durchläuft eine Bleischmelze; sein Weg innerhalb dieser ausgezeichnet wärmeübertragenden Metallschmelze wird durch geeignet eingetauchte Füllkörper verändert. Durch besondere Konstruktion bleibt die Metallschmelze in ständiger Strömung; Überhitzungen finden an keiner Stelle statt. Das Verfahren arbeitet mit Überdruck bei etwa 400°. Je nach Betriebsführung werden leichtsiedende Motorbetriebsstoffe, Schmieröl, Paraffin und hochwertiges heizkräftiges Gas in wechselnden Mengen erzeugt. Als Ausbeuten werden angegeben<sup>52)</sup> für mitteldeutsches

Schieferöl 32,5% Benzine, 31,1% Schmieröl und Paraffin, 15,4% Asphalt, 0,5% Gas und Verluste, 0,5% Wasser; für Rositzer Braunkohlenengertorter 30,2% Benzine, 34,4% Schmieröl und Paraffine, 15% Asphalt, 16,9% Gas und Verluste, 2,5% Wasser.

Das einzige bisher großtechnisch ausgebauten Verfahren von Bergius<sup>53)</sup> läßt auf die zu behandelnden Öle, Peche, Teer unter mindestens 20 atm Überdruck und bei Temperaturen 400—500° molekularen Wasserstoff ohne katalytische Übertragung wirken. Ausgehend von der Hydrierung fester Kohle unter 200 atm Überdruck, wobei 85—90% der angewandten Kohlemenge in flüssige Ole aufgelöst werden<sup>54)</sup>, will Bergius aus Teerölen 80% leichtflüssige Öle und nur 20% Pech erhalten haben. Genaue Daten über Ausbeuten sind streng geheim gehalten, so daß sich ein zureichendes Urteil über das Berginverfahren nicht gewinnen läßt; die in Rheinau bei Mannheim liegende Versuchsanlage ist Eigentum der Bergin A. G. Es ist unter Fachleuten bekannt, daß das nach dem Berginverfahren gewonnene Benzin, ähnlich wie das amerikanische Crackbenzin, bedeutende Mengen ungesättigter Verbindungen enthält; dies widerspricht der Angabe des Patents D. R. P. 304348, das neben der Bildung von leichtsiedenden Kohlenwasserstoffen eine gleichzeitige Überführung der ungesättigten Verbindungen in gesättigte anführt. Ob das Berginverfahren trotz seiner längeren Betrieberfahrungen im Großbetrieb wirtschaftlich durchführbar ist, und wie weit die technische Durchbildung der Apparatur gediehen ist, läßt sich von dem Außenstehenden nicht beurteilen.

Neben Paraffin, Benzin und Schmieröl, die nach den besprochenen Patenten in wechselnden Mengen zu gewinnen sind, richtet sich das Augenmerk der Urteerverwertungs-industrie besonders auf die möglichst weitgehende Veredelung der alkalilöslichen Urteerbestandteile, der Phenole, denn die Frage der wirtschaftlichen Verwertung der in vielen Urteeren in bedeutenden Mengen vorhandenen Phenole ist für die industrielle Technik des Urteers von größter Wichtigkeit. Bei manchen Steinkohlensorten beträgt der Phenolgehalt des Urteers etwa die Hälfte; Braunkohlenurteere weisen wegen ihres hohen Montanwachsgehaltes und Reichtums an Paraffinen weniger phenolische Anteile — bei den Braunkohlenurteeren Kreosotöle genannt — auf. Wird jedoch mit der Zeit auch die bitumenärmeren Feuerkohle zur Urteergewinnung herangezogen, so treten in den Braunkohlenurteeren die Kreosote immer mehr in den Vordergrund. Die steigende Braunkohlenvergasung wird die nutzbringende Verwendung der Phenole zu einem immer dringenderen Bedürfnis der verarbeitenden Industrien machen, da die Kunstharsindustrie, ebenso die Holzimprägniertechnik nur kleine Mengen Kreosotöle benötigen. Chemisch sind die Urteerphenole ein Gemenge von wenigen Prozenten Kresolen, Xylenolen, Benzalketin, sauren Harzen mit größeren Quantitäten höher als Xylenol siedender Phenole, wahrscheinlich ungesättigter Natur<sup>55)</sup>. Die Abtrennung der Phenole vom Urteer geschieht nach drei Methoden: Auslaugen mit Natronlauge, Ausfällen mit Kohlensäure und Regenerierung der Lauge mit Kalk (Rositz), als sogenannte Spritwäsche mit wässrigerem Alkohol oder Aceton<sup>56)</sup> (Riebeck) oder nach Edelenan mit flüssigem Schwefelkohlenstoff. Die von Fischer vorgeschlagene Entphenolierung des Urteers mit überhitztem Wasser unter Druck, wie auch die Gewinnung heller, nicht nachdunkelnder Phenole nach Pfautsch (D. R. P. 341231) mit einer heißen 10%igen Lösung von Natriumbisulfat und unterschweflig-saurem Natrium scheinen noch nicht reif für die Technik. Mit Erfolg sind Phenolöle vom Siedepunkt 170—250° und einem Phenolgehalt von 45% als Motorbetriebsstoff verwendet worden, ohne daß nachteilige Wirkungen der saueren Öle auf den Motorbetrieb und die Konstruktionsmetalle des Motors beobachtet wurden. Die Adler-Automobilwerke in Frankfurt a. M. bauen bereits Lastkraftwagenserien mit Siedekühlung nach Semmler, deren Betriebsfähigkeit mit Phenolölen als Treibmittel durch große Versuchsfahrten erwiesen wurde.

<sup>49)</sup> Siehe auch D. R. P. 302585.  
<sup>50)</sup> Vgl. auch Löffler D. R. P. 303332, 306356.

<sup>50a)</sup> Haupt D. R. P. 264811; Zusatzpatente 266300, 270537, 276765, 278192, 332112. Ferner O. Beyer, Fortschritte auf dem Gebiet der Mineralöl-, Teeröl- und Holzindustrie, Chem. Ztg. 1920, 621, 633.

<sup>51)</sup> D. R. P. 338846, 340991.  
<sup>52)</sup> Frey u. Faber, Über die Herstellung von Benzin und Schmieröl aus Kohlen und Rohölen, Chem. Ztg. 1922, Heft 50.

<sup>53)</sup> D. R. P. 299783, 303272, 307681, 301231, 303893, 303348, Chem. Ztg. 1922, 954.

<sup>54)</sup> D. R. P. 301231; Chem. Techn. Übers. 1920, 18; Chem. Ztg. 1922, 955. „Neue Methode zur Verarbeitung von Mineralöl und Kohle“, Ztschr. f. angew. Chemie 34, 341 [1921].

<sup>55)</sup> Gluud und Bräuer, Abhandl. 2, 236; Weindel, Brennstoffchemie, 3, 249.

<sup>56)</sup> Riebeck, D. R. P. 302398, 337190.

Die Hydrierung der Phenole zu Hexalin und Methylhexalin, zwei Rohstoffen, die in großen Mengen von der Seifenindustrie aufgenommen werden können, ist in Angriff genommen<sup>57)</sup>. Hexalin = Cyclohexanol wird durch Wasserstoffanlagerung an kristallisiertes Phenol gewonnen, das durch Hydrierung des technischen Rohkresols erhaltene Methylhexalin ist ein Gemisch der drei isomeren Methyl-derivate.

Beide Hydrierungsprodukte haben einen angenehmen, camphartigen Geruch. Hexalinseifen zeichnen sich durch starkes Emulgierungsvermögen aus; Hexalinazetat eignet sich als Lösungsmittel für Zapon- und Kopallacke sowie für eine Reihe von Kunstharzen und als Trockenmittel zur Sikkativherstellung. Das durch Oxydation von Hexalin gewinnbare Cyclohexanon bewährte sich als Motorbetriebsstoff.

Durch neuere Arbeiten von Fischer-Schrader-Zerbe<sup>58)</sup> über die Hydrierung der Kokereiteer- und Urteerphenole im verzinnten Eisenrohr ist ein aussichtsreicher Weg zur technischen und wirtschaftlichen Verarbeitung dieser Verbindungen gegeben. Die mit einer halbtechnischen Apparatur<sup>59)</sup> erzielten Ergebnisse sind angesichts der heute angestrebten Heranziehung des Urteers zur Gewinnung von Motorbetriebsstoffen von größter Wichtigkeit. Zu den bei Temperaturen von 700–750° durchgeführten Versuchen wurden die Urteerphenole dem Teer durch Extraktion mit überhitzen Wasser unter Druck entzogen und das Wasser mechanisch abgetrennt. Auf diese Weise ohne nochmalige Destillation extrahierte Phenole aus Röchlingeneratorteer ergaben beim Durchsatz durch das Hydrierungsrohr 39,6% Rohbenzolausbeute (Gemisch von Benzol, Toluol und Xylol, Siedg. 80–180°). Eine destillierte Phenolfraktion von 150–250° aus dem gleichen Ausgangsmaterial ergab 58,5%, die höhere Fraktion von 210–270° nur noch 33,3% Ausbeute. Versuche mit technischem Trikresol hatte eine Rohbenzolausbeute von 64,7% der angewandten Trikresolmenge ergeben. Durch diese halbtechnischen Versuche wurden die Resultate früherer Laboratoriumsarbeiten von Fischer bestätigt. Braunkohlenteerphenole können bis annähernd zur Hälfte ihres Gewichts zu Rohbenzol (80–180°) reduziert werden; die unter 250° siedenden Phenole geben bei der Hydrierung gute Ausbeuten, die bei über 250° siedenden Phenolen wesentlich geringer sind<sup>60)</sup>. Da der Übertragung der Phenolreduktion zu Benzol in die Großtechnik keine unüberwindbaren Schwierigkeiten entgegenstehen, ist wohl die Aufarbeitung der Urteerphenole auf dem beschriebenen Wege in absehbarer Zeit zu erwarten. Wie wir aus den Schwelprodukten der Steinkohle Benzine gewinnen, so sind nun durch diese Versuche die Bedingungen gefunden, unter welchen wir aus Braunkohle Benzol herstellen können.

Überblicken wir zum Schluß das geschilderte Gebiet der Urteergewinnung und -verarbeitung, so erfreut uns zunächst die bedeutsame Tatsache, daß vielversprechende Anfänge einer jungen, neue Werte schaffende Industrie gegeben sind, die auf breiter, gesunder Rohstoffgrundlage im eigenen deutschen Lande ruht. In enger Anlehnung an den weiteren Ausbau der Generatorvergasung bei gleichzeitiger Urteergewinnung eröffnen sich für die inländische Verarbeitungsindustrie hoffnungsvolle Aussichten; unsere chemische Industrie im weitesten Sinne und unsere engere Volkswirtschaft treten damit in ein neues Entwicklungsstadium. Die auf den wertvollen Bodenschätzten, besonders unseren Braunkohlenlagern, sich entwickelnde Urteerverarbeitungsindustrie dürfte zu einem wichtigen Faktor unseres industriellen Wirtschaftslebens werden. Inwieweit die wirtschaftliche Bedeutung des Urteers überschätzt oder zu gering bewertet wird<sup>61)</sup> und inwieweit die technische Entwicklung der Urteergewinnung mehr auf die restlose Vergasung der Kohle, also der Generatorerzeugung mit Urteer als Nebenprodukt, oder mehr auf die Verschmelzung der Kohle mit Teergewinnung als Hauptzweck, sich entwickelt, läßt sich heute noch nicht übersehen. Ob die Gewinnung von Benzin, Benzol, Schmieröl usw. aus dem Urteer in naher Zukunft dazu berufen sein wird, eine wesentliche Entlastung unserer Öliefuhrbilanz herbeizuführen, liegt weniger in der fortschreitenden wissenschaftlichen Durcharbeitung und Kenntnis des Problems, hängt auch nicht von der technisch-konstruktiven Durchbildung der Apparatur ab, sondern lediglich von weltwirtschaftlichen Zusammenhängen verwickelter Natur, deren zukünftige politische Verknüpfung und wirtschaftliche Abhängigkeit voneinander heute außerhalb unseres Wissens liegen.

Eines jedenfalls zeigt uns die intensive Beschäftigung unserer Wissenschaft und Technik mit dem Urteerproblem: den unermüdlichen deutschen Geist zielbewußten Forschens und Planens, der, selbst in tiefer wirtschaftlicher und geistiger Not nicht erschaffend, klar, in lebendiger, schaffensfroher Tat und immer wahrer Hoffnung an Deutschlands Aufbau wirkt.

### Zusammenfassung.

Nach kurzer historischer Beschreibung der heute über das Urteerproblem vorhandenen wissenschaftlichen Forschungsergebnisse werden die ausländischen Verfahren der Urverkokung besprochen. Über-

<sup>57)</sup> Schrauth, „Über hydrierte Phenole und ihre Verwendung in der Seifenindustrie“, Öl- und Fettindustrie-Zeitung 1921, 129.

<sup>58)</sup> Brennstoffchemie 1, 4; Abhandl., Kohle 4, 373; 5, 413.

<sup>59)</sup> Brennstoffchemie 3, 289.

<sup>60)</sup> Brennstoffchemie 1922, 305.

<sup>61)</sup> Vgl. Doleb, „Zur Frage der Urteergewinnung und Bewirtschaftung“ hierzu Ztschr. f. angew. Chemie 34, 648 [1921]. Gerdes „Bedeutung der Kohlewirtschaft für die Ölirtschaft“, Brennstoffchemie 3, 220 [1922].

gehend zu einer näheren Charakteristik des Urteers. Halbkoks und Ur-gas schließen sich daran die Kohleentgasungsverfahren der modernen Technik in der Drehtrommel und den Schwelschachtöfen. Die Schilderung der technischen Urteeraufarbeitung und Paraffingewinnung leitet über zu den neueren Verfahren der chemischen Umwandlung durch Zersetzungdestillation nach Gräfe-v.Walther, Strache-Stransky und Blümner, der Hydrierung ohne Katalysatoren nach Bergius und der katalytischen Behandlung mit Phosphorsauerstoffverbindung nach Melamid. Den Schluß bildet eine eingehende Besprechung der Gewinnung, Zusammensetzung, Verwendung und Hydrierung der Urteerphenole nach Fischer und dem Hexalinverfahren. [A. 257.]

## Wie verfährt man zweckmäßig beim Einstellen von Maßlösungen?

### Ein Beitrag zur Fehlerrechnung bei chemischen Arbeiten.

Von Prof. Dr. FRIEDRICH L. HAHN, Frankfurt a. M.

(Eingeg. 12/10. 1922.)<sup>62)</sup>

Das Berechnen der Genauigkeit, die einem experimentellen Befund zukommt, bei physikalischen Messungen allgemein üblich, wird bei analytischen Arbeiten, soweit es sich nicht um Atomgewichtsbestimmungen handelt, leider meist unterlassen. Daher kommt es, daß vielfach unzweckmäßige Arbeitsweisen allgemein in Gebrauch sind und sogar gegenüber besseren nachdrücklich verteidigt werden. So ist es z. B. durchaus üblich, zum Einstellen von Maßlösungen eine größere Menge Urmaßsubstanz abzuwägen, zu lösen und mehrfach einen bestimmten Teil der Lösung zu titrieren, obwohl sich nachweisen läßt, daß es erheblich genauer ist, eine Anzahl kleinerer Mengen abzuwägen und jede einzelne ungeteilt zu titrieren.

Wir müssen zwei Arten von Fehlern unterscheiden: solche, die infolge der Unvollkommenheit unserer Sinneswerkzeuge, Geräte und Arbeitsmethoden unvermeidbar sind, und solche, die zwar bei sorgfältigstem Arbeiten vermieden werden können, aber erfahrungsgemäß doch bis zu einem gewissen Grade oft begangen werden. Die Summe der Fehler erster Art läßt sich für jedes Arbeitsverfahren durch eine Fehlerrechnung ermitteln; man hat dabei von der Voraussetzung auszugehen, daß sich alle möglichen Fehler nach einer Richtung addieren. Von zwei Verfahren verdient das den Vorzug, bei dem dieser Höchstfehler der kleinere ist. Mit Rücksicht auf die Fehler zweiter Art wird man das Verfahren so wählen, daß man nicht unnötig die Quellen solcher Fehler häuft, und daß diese Fehler, wenn sie etwa begangen werden, sich durch auffällige Schwankungen im Ergebnis verraten. — Es wären deinnach in unserm Fall folgende Fragen zu prüfen:

1. Wie groß kann durch die unvermeidlichen Arbeits- und Gerätefehler maximal der Fehler einer einzelnen Bestimmung werden?
2. Wie groß der Fehler des Mittels mehrerer?
3. Wie verhalten sich beide Verfahren gegenüber Fehlerquellen, die zwar nicht unvermeidlich sind, aber doch so häufig vorkommen, daß man mit ihnen rechnen muß?

### A. Einzeleinwagen.

1. Es sei  $s$  die eingewogene Menge Urmaßsubstanz,  $v$  die bei der Messung verbrauchte Menge Lösung,  $N$  die Menge Substanz, die theoretisch 1 ccm Lösung verbrauchen müßte. Dann ist der Normalitätsfaktor der Lösung  $f = \frac{s}{N \cdot v}$ .

Sind nun  $s$  und  $v$  um  $\Delta s$  und  $\Delta v$  falsch bestimmt worden, so wurde ein falscher Faktor ermittelt, nämlich

$$f' = \frac{s + \Delta s}{N(v - \Delta v)} = \frac{s(1 + \Delta s/s)}{Nv(1 - \Delta v/v)},$$

wenn man, um den maximalen Fehler zu erhalten, die Einzelfehler so rechnet, daß sie nach einer Richtung wirken. Der Quotient aus dem fehlerfreien und dem mit dem maximalen Fehler behafteten

Faktor ist  $f' = \frac{1 + \Delta s/s}{1 - \Delta v/v} = 1 + \Delta s/s + \Delta v/v$  (Näherungsregeln für das

Rechnen mit kleinen Größen, vgl. z. B. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik). Also:

$$(A) f', f = 1 + \Delta s/s + \Delta v/v.$$

### B. Auffüllen und Teilen.

Der Teil  $a$  der eingewogenen Substanzmenge  $S$ , der gemessen wird, ist hier mit einem konstanten und einem variablen Fehler behaftet, die getrennt behandelt werden müssen. Der konstante setzt sich zusammen aus den Fehlern beim Abwägen der Substanz, beim Auffüllen des Maßkolbens und dem, der dadurch entsteht, daß die Pipette nicht genau der  $n^{\text{te}}$  Teil des Maßkolbens ist; der variable ist der Fehler, der beim Füllen und Entleeren der Pipette begangen wird. Wenn  $S$  die eingewogene Substanzmenge ist,  $Q$  das Soll-Volumen des

<sup>62)</sup> Bei der letzten Hauptversammlung kam zum Ausdruck, daß rein analytische Arbeiten, die nicht unmittelbar die technische Analyse betreffen, im allgemeinen als außerhalb des Rahmens unserer Zeitschrift stehend betrachtet werden sollen. Im vorliegenden Falle wird eine Ausnahme gemacht, weil der Verfasser aus einem besonderen Grunde (s. die Nachschrift) zu Worte zu kommen wünscht.

Der Schriftleiter.