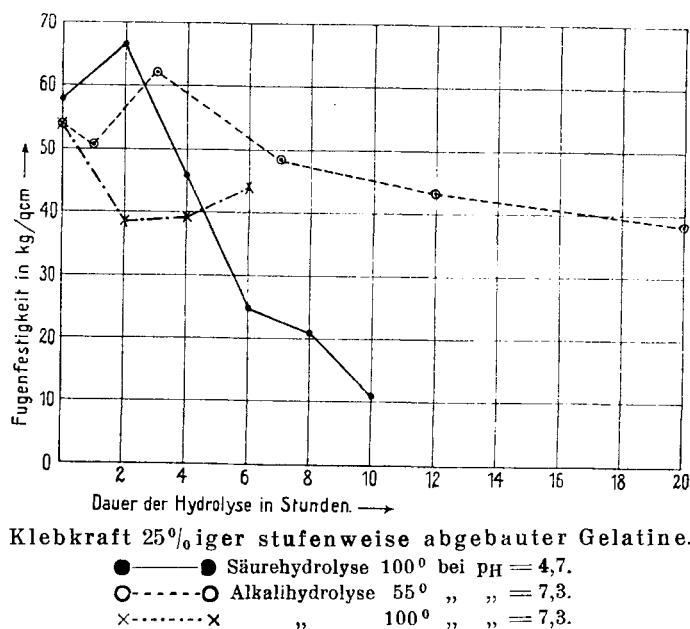


Gehalt an Glutinabbauprodukten, und mit Rücksicht darauf ist die Grenze zwischen Leim und Gelatine durchaus fließend. Führt man nun eine stufenweise vorsichtige Hydrolyse guter Gelatine bei nicht zu hoher Temperatur und speziell in der Nähe der isoelektrischen Reaktion der Gelatine bei etwa p_H 5, woselbst der Abbau nur langsam fortschreitet, durch, so ergeben sich bei geringem Abbau deutliche Klebkraftmaxima, wie die folgende, unserer zitierten Arbeit entnommene Figur zeigt.

Es muß allerdings zugegeben werden, daß dieser Anstieg der Klebkraft nur ein ganz schmales Gebiet des ersten Abbaustadiums umfaßt. Die „Hydrolyse“ im selbst nur spurenweise alkalischen Gebiete (p_H 7,3) bei



Klebkraft 25%iger stufenweise abgebauter Gelatine.

- — ● Säurehydrolyse 100% bei $p_H = 4.7$.
- - - - ○ Alkalihydrolyse 55% „ „ = 7.3.
- × - - - × „ „ = 100% „ „ = 7.3.

100% ist anfangs so rasch, daß nach der ersten Messung nach zwei Stunden das Klebkraftmaximum offenbar bereits überschritten ist.

Sehr interessant in diesem Zusammenhange ist die Mitteilung des bekannten amerikanischen Leim- und Gelatinefachmannes R. H. Bogue⁹), der zufolge offenbar die amerikanischen Tischler die theoretisch geäußerte Ansicht Kibblings von der besonderen Klebkraft leicht abgebauter Glutinpräparate in die beweiskräftige Praxis umsetzen. Diese Fachleute kaufen besonders hochwertige Leime, die sich, was geringen hydrolytischen Abbau anlangt, wohl mit Gelatine messen können, und erhitzten ihre Lösungen einige Zeit vor dem Gebrauch, weil sie behaupten, damit eine auf sonst keine andere Weise erreichbare Festigkeit der geleimten Fugen zu erzielen. Bogue, der die Berechtigung der Maßnahme seiner leimverbrauchenden Landsleute experimentell prüfen wollte, erhitzte nun eine Hautleimprobe bei 80° und untersuchte alle zwei Stunden die Klebkraft der stufenweise abgebauten Präparate. Dabei fand er eine ständige Abnahme der Fugenfestigkeit. Unseres Erachtens ist aber dieser Versuch nicht beweiskräftig, denn Bogue teilt leider in seiner Veröffentlichung nichts über die Wasserstoffionenkonzentration der Präparate mit. Er selbst aber stellte erst kürzlich in einer schönen Arbeit⁷) in Übereinstimmung mit unseren Versuchen die rasche Steigerung des Abbaus der Gelatine nach Überschreitung des isoelektrischen Ge-

bietes und Annäherung an das alkalische Gebiet fest. Da nun aber Hautleime, und nur einen solchen untersuchte er, nicht selten in der Nähe der Neutralität, ja bisweilen jenseits des Neutralitätspunktes von p_H 7 liegende Wasserstoffionenkonzentrationen besitzen⁸), ist es leicht möglich, daß bei der ersten Prüfung nach zwei Stunden das Maximum der Klebkraft bereits überschritten ist, wie dies auch selbst bei unserer ausgesuchten, erstklassigen Gelatine bei p_H 7,3 der Fall war.

Nach all dem wäre es gewiß wünschenswert, wenn die Versuche über den Zusammenhang von Klebkraft und Abbau an einer wirklich guten Gelatine — die Verwendung von Hautleim ist zur prinzipiellen Entscheidung der Frage weniger geeignet — mit einer einwandfreien Methode, wie es die Rudeloffsche an verleimten Hölzern ist, von anderer Seite wiederholt werden würden, um die Meinungsdifferenz, die hier offenbar besteht, zu beseitigen.

Die einfache und sicher sehr wertvolle Resultate ergebende Klebkraftsbestimmungsmethode von H. Bechhold und S. Neumann⁹) durch Zerreißung leimgetränkter Papierstreifen kommt hierfür wahrscheinlich nicht in Betracht. Es ist ja von diesen Autoren, ferner von F. W. Horst¹⁰) und B. Stern¹¹), die sich alle neuerdings mit der Theorie des Klebevorganges beschäftigt haben, die auch mit unserer Anschauung sich deckende Ansicht ausgesprochen worden, daß der Viscosität und dem Diffusionsvermögen der Leimlösung in die Poren der zu verleimenden Flächen ausschlaggebende Bedeutung für die Intensität der Leimung zu kommt. Unsere Versuche mit dem Klebkraftmaximum der abgebauten Gelatine bei sinkender Viscosität an Rotbuchenklötzen ist eine Kardinalstütze für diese Ansicht, denn ohne Frage ist die hauptsächlichste Ursache der Klebkrafterhöhung leicht abgebauter Gelatine das wachsende Eindringungsvermögen ihrer Lösung bei abnehmender Zähflüssigkeit und Teilchengröße. Es ist aber offensichtlich, daß diese Faktoren bei dem üblichen Aufstrich des Klebstoffes auf die zu verleimenden Hölzer sehr viel mehr in Erscheinung treten werden als bei der totalen Durchtränkung der Papierstreifen mit der zu prüfenden Leimlösung nach Bechhold und Neumann.

[A. 176.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Schnellbestimmung von Schwefel, besonders in Kohlen.

Von H. BAHR und W. v. D. HEIDE, Clausthal.

Auf der Rostocker Hauptversammlung in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie vorgetragen von H. Bahr

(Eingeg. 26.6. 1924.)

Die üblichen Methoden zur Bestimmung des Schwefels in Kohlen laufen fast alle auf die Überführung des Schwefels in Schwefelsäure und deren Bestimmung als Bariumsulfat hinaus. Auch das wohl am weitesten verbreitete Verfahren von Eschka arbeitet in diesem Sinne. Trotz seiner Einfachheit krankt es an zwei Übelständen: einmal braucht man zu seiner Ausführung ver-

⁸) Vgl. O. Gengroß u. H. A. Brecht, I. c. S. 261.

⁹) H. Bechhold u. S. Neumann, Z. ang. Ch. 37, 534 [1924].

¹⁰) F. W. Horst, Z. ang. Ch. 37, 225 [1924].

¹¹) B. Stern, Z. ang. Ch. 37, 403 [1924]; Ch.-Ztg. 1924, 448.

⁶) R. H. Bogue, Chemical and metallurgical Engineering 23, (5), 29 [1920].

⁷) R. H. Bogue, Industr. and Eng. Chemistry 15, 1154 [1923].

hältnismäßig viel Zeit und ferner, was schwerer wiegt, gilt es bei hohen Schwefelgehalten als nicht zuverlässig.

Das neue Verfahren, das ich einer Anregung von Prof. Dr. Birkensbach, Clausthal, verdanke, arbeitet schnell und, soweit man es bis jetzt übersehen kann, in den meisten Fällen auch sicher. Es handelt sich um ein aluminothermisches Verfahren. Man mischt die pulverförmige Kohle mit Aluminiumgrieß und Bariumsuperoxyd in bestimmtem Mengenverhältnis, brikkettiert und zündet. Die durch das Abbrennen entstehende Schmelze enthält den gesamten Schwefel der Kohle als leicht durch Salzsäure zersetzliches Sulfid. Nach dem Erkalten wird die Schmelze in einen geeigneten Apparat übergeführt, in dem sie mit verdünnter Salzsäure erhitzt wird. Der entwickelte Schwefelwasserstoff wird in vorgelegte Cadmiumacetatlösung geleitet; das ausgefallene Cadmiumsulfid wird in bekannter Weise mit Jod und Thiosulfat auf Schwefel titriert. Die Dauer der Bestimmung hängt zwar von der Natur der Kohle ab, übertrifft aber mit den dazugehörigen Wägungen meist nicht 45 Minuten. In hartnäckigen Fällen beanspruchte das Verfahren 1½ Stunden. Die Genauigkeit der Methode bespreche ich nachher.

Als brauchbare Mischung hat sich für Kohlen der Satz ergeben:

0,5 g Kohle,
3,0 g Bariumsuperoxyd,
0,3 g Aluminiumgrieß.

Natürlich müssen Aluminiumgrieß und Bariumsuperoxyd vorher auf Freisein von Schwefel oder auf dessen Menge geprüft sein. Vor allem das Bariumsuperoxyd enthält leicht geringe Mengen Schwefel. Wird das Gemisch in der angegebenen Menge ohne weiteres im Tiegel durch Erhitzen gezündet, so verspritzt und versprüht es lebhaft. In dieser Form ist die Reaktion analytisch natürlich nicht brauchbar. Brikkettiert man jedoch, und zündet alsdann das Brikkett durch einfaches Erhitzen im Porzellantiegel, so brennt es nach der Entzündung ruhig und glatt innerhalb weniger Sekunden ab. Ersetzt man den Aluminiumgrieß durch Aluminium- oder gar Magnesiumpulver, so verläuft die Reaktion zu lebhaft, um analytisch sicher gehandhabt werden zu können. Während des Abbrennens des Brikketts entweichen reichliche Mengen brennbarer Gase aus dem Tiegel. Im Tiegel selbst bleibt eine graue, zuweilen auch schwarzbraune Schmelze zurück. Welche Vorgänge sich eigentlich beim Abbrennen des Brikketts abspielen, und welche Verbindungen in der Schmelze anwesend sind, erfährt man aus der Analyse der beim Abbrennen des Brikketts entweichenden Gase sowie derjenigen Gase, die beim Zersetzen der Schmelze mit verdünnter Salzsäure entweichen und ferner durch die Betrachtung der thermischen Verhältnisse.

Die Zersetzungsgase beim Abbrennen des Brikketts wurden ohne Rücksicht auf ihre Wasserlöslichkeit qualitativ in folgender Weise ermittelt:

Ein kleines Brikkett wurde im Porzellanschiffchen in eine beiderseitig offene Röhre aus schwer schmelzbarem Glase hineingeschoben. Dann wurde das eine Ende der Röhre mit einem Kohlensäure- oder Wasserstoffentwicklungsapparat verbunden, und nun alle Luft aus der Röhre durch Kohlensäure oder Wasserstoff verdrängt. Dann wurde an das andere Ende der Röhre ein mit Wasser gefülltes Gassammelgefäß angeschlossen und geöffnet. Durch Erhitzen mit dem Brenner wurde das Brikkett gezündet. Die Zersetzungsgase wurden nach dem Erkalten mit Kohlensäure in das Gassammelgefäß übergetrieben. Um auch Kohlensäure unter den Zersetzungsgasen feststellen zu können, wurde ein weiteres Brikkett im gleichen Apparat in einer Wasserstoffatmosphäre abgebrannt. Die Zersetzungsgase bestanden beim Verbrennen in einer Kohlensäureatmosphäre aus über 60 % ungesättigter gasförmiger, organischer Verbindungen, sowie

aus wechselnden Mengen von Kohlenoxyd, Kohlendioxyd, Wasserstoff und Methan. Auch freier Sauerstoff war zugegen. Als interessante Nebenerscheinung darf ich hier streifen, daß beim Abbrennen des Brikketts in einer Wasserstoffatmosphäre keine Spur ungesättigter Verbindungen entsteht. Anscheinend wird jede der primär entstehenden ungesättigten Verbindungen durch die Gegenwart des glühenden Metalles resp. Metalloxydes sofort hydriert. Aus der Zusammensetzung der Zersetzungsgase ergibt sich unter Berücksichtigung der thermischen Verhältnisse folgendes Bild über die Vorgänge beim Abbrennen des Brikketts:

Die angewandten 0,3 g Aluminium entsprechen ungefähr derjenigen Aluminiummenge (0,32 g), die zur Aufnahme des in dem angewandten Bariumsuperoxyd enthaltenen Peroxydsauerstoffes nötig ist. Die zur vollen Reduktion des Bariumsuperoxydes bis zu Bariummetall berechnete Menge beträgt 0,64 g Aluminium. Die angewandten 0,3 g Aluminium genügen aber völlig, um die Überführung des gesamten Schwefels der Kohle in Sulfid sicherzustellen. Geht man unter 0,3 g Aluminium oder über 3,0 g Bariumsuperoxyd wesentlich hinaus, so werden die erhaltenen Schwefelwerte zu niedrig, da ein Teil des Schwefels vom Bariumsuperoxyd in Bariumsulfat übergeführt wird. Geht man mit der Kohleinwage etwa wegen sehr hohen Schwefelgehaltes herunter, so muß man entsprechend auch die Menge der andern Bestandteile herabsetzen.

Die Bildungswärme von 1 Mol Aluminiumoxyd beträgt 380,2 Cal., die von 3 Mol Bariumoxyd 400,2 Cal. Die aluminothermische Reduktion von Bariumoxyd zu Bariummetall verläuft daher erst bei höherer Temperatur und unter Wärmebindung. Die in der Schmelze sich findende Menge metallischen Bariums ist daher auch nur gering. Sie findet sich legiert mit Aluminium vor. Die Bildungswärme dieser noch nicht untersuchten Legierung dürfte zwar positiv sein und daher fördernd auf die Bildung metallischen Bariums einwirken, doch wird dieser Einfluß bei der geringen Menge an Legierung kaum nennenswert sein. Die aluminothermische Reduktion des Bariumsuperoxydes besteht also im wesentlichen in der Überführung des Bariumsuperoxydes in Bariumoxyd, wobei das Aluminium größtenteils zu Aluminiumoxyd verbrannt wird, reichliche Wärmemengen liefernd. Von den angewandten 0,3 g Aluminium geht nun der größere Teil in Oxyd über, ein Teil legiert sich mit dem Barium oder bleibt metallisch zurück, da der Peroxydsauerstoff des Bariumsuperoxydes teilweise für die Oxydation der organischen Substanz der Kohle verbraucht wird. Das Bariumsuperoxyd erfüllt also im wesentlichen drei Aufgaben: einmal liefert es den Sauerstoff für die Verbrennung eines Teiles der organischen Substanz sowie des größten Teiles des Aluminiums. Ferner entsteht aus ihm durch Abgabe des Peroxydsauerstoffes das Bariumoxyd, das als der hauptsächlichste Binder des Kohlenschwefels auftritt. Drittens wird ein kleiner Teil aluminothermisch bis zu metallischem Barium reduziert, das sich an der Erfassung des Schwefels teilweise beteiligen mag.

Das Aluminium seinerseits dient im wesentlichen zur Erzeugung der hohen Temperatur, die zur Erfassung des Schwefels nötig ist, untergeordnet ferner auch zur aluminothermischen Reduktion des Bariumoxydes zu metallischem Barium. Wie der schwache Sauerstoffgehalt der Verbrennungsgase zeigt, wird durch die Temperatursteigerung beim Erhitzen des Brikketts zunächst etwas Bariumsuperoxyd in Bariumoxyd und Sauerstoff dissoziieren. In der Sauerstoffatmosphäre fängt die organische Substanz der Kohle an der heißesten Stelle, dem Tiegelboden, sehr bald Feuer und beginnt nun zu Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser zu verbrennen. Die Verbrennungswärme der organischen Substanz bringt das Aluminium nun auf genügend hohe Temperatur, so daß es mit Hilfe des von der organischen Substanz noch nicht erfaßten Peroxydsauerstoffes in Aluminiumoxyd übergeht, wobei die freiwerdende hohe Verbrennungswärme des Aluminiums die noch vorhandene organische Substanz der Kohle durch Krackreaktion völlig zerstört. Die gas- und dampfförmigen Spaltstücke brennen aus dem Brikkett heraus. Der Schwefel der Kohle wird von dem glühenden Bariumoxyd und wohl auch etwas metallischem Barium sofort zu Bariumsulfid gebunden.

Befeuchtet man die erkalte Schmelze mit Wasser, so beginnt sie sofort unter lebhafter Wärmeentwicklung

ganz so zu treiben, wie man es vom Kalklöschen her gewohnt ist. Die Schmelze enthält also wesentliche Mengen Bariumoxyd. Gleichzeitig entwickelt sich neben reichlichen Mengen Acetylen auch etwas Methan. Die Schmelze enthält also außer Bariumoxyd noch Barium- und Aluminiumcarbid. Schwefelwasserstoff wird durch die Befeuchtung mit Wasser noch nicht entwickelt; man darf daher wohl auf Abwesenheit von Aluminiumsulfid schließen. Läßt man an Stelle des Wassers Salzsäure auf die Schmelze einwirken, so erhält man außer den genannten Gasen noch Schwefelwasserstoff, Wasserstoff, sowie Kohlenstoff oder Koks; in der salzsauren Flüssigkeit schwimmt eine reichliche Menge an Kohlenstoff oder stark verkohter organischer Substanz. Zusammengefaßt enthält die Schmelze also: Aluminiumoxyd, Bariumoxyd, Bariumsulfid, Bariumcarbid, Aluminiumcarbid, eine Legierung von Aluminium und Barium, und Kohlenstoff resp. stark verkohkte organische Substanz. Ob die Schmelze auch Barium- resp. Aluminiumnitrid enthält, d. h. also auch den Stickstoff der Kohle in gebundener Form enthält, ist noch nicht festgestellt, wird aber verfolgt werden.

Kohlen enthalten den Schwefel in folgenden Verbindungsformen:

1. in seltenen Fällen als freien Schwefel,
2. häufig als Pyritschwefel,
3. häufig als Sulfatschwefel, besonders in Form von Gips, und
4. als organisch gebundenen Schwefel.

Wenn die neue Methode brauchbar sein sollte, mußte sie imstande sein, diese vier Verbindungsformen des Schwefels quantitativ zu erfassen. Zur Nachprüfung wurden 0,5 g schwefelfreie Zuckerkohle mit den in Frage kommenden Schwefelverbindungen in angemessener Menge gemischt und dann mit Bariumsuperoxyd und Aluminiumgrieß in der angegebenen Weise weiterverarbeitet. Sowohl Pyrit wie freier Schwefel und Gips wurden quantitativ gefaßt. Die geschilderte Methode ist also auch imstande, zu Schnellbestimmungen des Schwefels in Pyrit und Gips zu dienen. Organische Schwefelverbindungen wurden bei der Mannigfaltigkeit dieser Klasse von Verbindungen und der völligen Unkenntnis der organischen Schwefelverbindungen der Kohle nicht besonders im Gemisch mit Zuckerkohle untersucht.

Der Gang des Verfahrens gestaltet sich nun wie folgt:

In ein Wägglas wiegt man ein:

0,5000 g	Kohle
3,0000 g	Bariumsuperoxyd
0,3000 g	Aluminiumgrieß
<u>3,8000 g</u>	<u>Gemisch</u>

Bei Steinkohlen fügt man zweckmäßig noch 0,2 g Eschkgemisch hinzu.

Die durch Schütteln sorgfältig gemischten Stoffe werden nun in der Brikettresse, wie man sie allgemein zu kalorimetrischen Bestimmungen gebraucht, zum Brikett gepreßt. Das Brikett wird abermals gewogen. Die im Brikett enthaltene Kohleneinwage findet man alsdann leicht durch den Ansatz:

3,8000	Brikettgewicht
<u>0,5000</u>	<u>Gesuchte Einwage</u>

Das Brikett wiegt man zweckmäßig gleich in dem Tiegel ab, in dem man die Verbrennung auszuführen gedenkt. Als Tiegel eignen sich schmale hohe Formen aus Porzellan, etwa in der Art der Rosetriegel. Man bedeckt sie zur Vermeidung von Verlusten mit einem Lochdeckel oder besser mit einem kleineren Tiegel, den man umgekehrt wie einen Hut auf den Reaktionstiegel aufsetzt. Tiegel der Berliner Manufaktur hielten 10 Schmelzen und mehr aus, ohne zu springen. Besser ist auf alle Fälle ein Quarzriegel, den man zum Schutz gegen den korrodierenden Einfluß der Schmelze mit einer Bodenplatte aus Quarz versieht. In dieser Form sind die Quarzriegel unbegrenzt haltbar. Den beschickten und bedeckten Tiegel erhitzt man mit dem Bunsenbrenner.

Nach kurzer Zeit fängt das Brikett am Boden Feuer. Die vom Boden ausgehende Glühscheinung pflanzt sich nach oben durch die Masse des Briketts forschreitend fort, wobei entweder große Rauchwolken oder aber zuweilen stattliche Flammen aus dem Tiegel entweichen. In dem Tiegel findet sich eine graue, anfänglich glühende Schmelze, die man erkalten läßt. Nach dem Erkalten führt man den Tiegel mit Deckel in einen Apparat über, der aus folgendem Teilen besteht:

1. einem Erlenmeyerkolben von 300 ccm mit so weitem eingeschliffenem Hals, daß der Tiegel mit Deckel glatt hindurchgeht;
2. einem aufgeschliffenen Deckel mit
3. dem eingeschmolzenen Salzsäureaufgabetrichter;
4. dem eingeschmolzenen Rückflußkühler, und
5. dem eingeschmolzenen Kohlensäurezuleitungsrohr;
6. einem 10-Kugelrohr, das durch
7. einen Schliff mit dem Rückflußkühler verbunden ist;
8. einem Kapillarhahn, durch den man jederzeit Gasproben aus dem Apparat entnehmen kann.

An dem Apparat sind alle Stellen, an denen man sonst Gummiverbindungen anzuwenden pflegt, mit Schläuchen ausgestattet, weil ein auch nur ganz schwach mit Salzsäure beladener Gasstrom nennenswerte Mengen Schwefelwasserstoff aus Gummi entwickelt und das Resultat daher fälscht. Man führt den Tiegel mit der Schmelze, sowie den Deckel in den Erlenmeyerkolben über und setzt dann den Apparat zusammen. An Rohr 5 schließt man eine Kohlensäurebombe oder einen Kohlensäurekipp an. Das 10-Kugelrohr beschickt man mit Cadmiumacetatlösung. Sämtliche Schläuche dichten man alsdann mit Collodium. Man prüft den Apparat nun auf Dichtigkeit, indem man Kohlensäure hindurchschickt und den Kohlensäurestrom dann abstellt. Der Flüssigkeitsmeniskus im 10-Kugelrohr muß nach dem Zusammenfließen der Flüssigkeit unverändert seine Stellung beibehalten. Ist der Apparat dicht, so gibt man 12—14%ige Salzsäure in den Aufgabetrichter und läßt sie in den Kolben tropfen. Als bald entwickelt sich lebhaft Schwefelwasserstoffgas, dessen Entstehung sich durch Gelbfärbung des Cadmiumacetates im 10-Kugelrohr kundgibt. Man läßt soviel Salzsäure zufließen, daß Tiegel und Deckel gerade ganz bedeckt sind. Nun kocht man unter Einschaltung eines mäßigen Kohlensäurestromes kräftig. Nach etwa einer halben Stunde prüft man am Hahn Nr. 8 durch ein darunter gehaltenes Bleipapier, ob der Kohlensäurestrom noch Schwefelwasserstoff enthält. Ist aller Schwefelwasserstoff übertrieben, wird der Inhalt des 10-Kugelrohres in einen Erlenmeyerkolben übergeführt und mit Jod und Thiosulfat in bekannter Weise auf Schwefel titriert. Der geschilderte Apparat ist zum Musterschutz angemeldet. Er ist von der Firma Dr. Hase, Filiale Clausthal, Rollstraße, fertig zu beziehen.

Die verwendete Salzsäure ist etwa 12%ig¹⁾. Anwendung konzentrierter Salzsäure verbietet sich schon aus dem Grunde, weil die Schmelze sich nach wenigen Augenblicken mit einer weißen Kruste von Chloriden überzieht, die die weitere Einwirkung der Salzsäure unterbindet. Solange man mit der Salzsäurekonzentration unter 20 % bei Atmosphärendruck bleibt, kann man am Rückflußkühler beliebig lange kochen, ohne ein Übergehen von Chlorwasserstoffgas in das Cadmiumacetat befürchten zu müssen.

Über die mit der geschilderten Methode erreichte Genauigkeit gibt die folgende Tabelle Aufschluß:

Sämtliche Kohlen wurden in dem angegebenen Verhältnis mit Bariumsuperoxyd und Aluminiumgrieß gemischt. Die Zahlen in der Rubrik „neue Methode“ sind sämtlich mit feuchter Kohle erhalten worden, entsprechend den Feuchtigkeitsangaben der ersten Spalte der Tabelle. Verwendet man bei 105° getrocknete Kohle, so erhält man oft zu niedrige Werte, im Vergleich zu den Cariuswerten für trockene Kohle meist um etwa 0,4 % zu wenig. Vorhandensein der Feuchtigkeit ist also wesentlich, wenngleich die Höhe des Feuchtigkeitsgehaltes anscheinend keinerlei Einfluß auf das Ergebnis hat. Der Aschengehalt ist ohne Einfluß auf das Ergebnis.

Die Erreichung genauer Ergebnisse war bei Stein-

¹⁾ Man mischt einen Teil konzentrierte Salzsäure mit zwei Teilen Wasser.

1. Braunkohlen.

Herkunft	Feuchtigkeit %	Asche %	Schwefel			Abweichung bei Verwendung von bei 105° getrockneter Kohle gegen die mit der Carius-Methode gefundene Werte
			nach Carius %	nach Eschka %	neue Methode %	
Mitteldeutschland	8,76	11,01	2,24	1,93	2,15	— 0,22
	37,03	5,83	1,51	1,47	1,45	— 0,14
Böhmen	25,38	8,96	1,41	1,35	1,45	— 0,56
	12,20	11,30	2,94	2,61	3,04	± 0,00
Niederbayern	15,31	21,06	2,10	2,06	2,02	— 0,45
	16,16	14,49	3,35	3,32	3,30	— 0,42
Bitterfeld	9,35	12,18	5,04	4,94	4,87	— 0,45
Bulgarien						

kohlen schwieriger als bei Braunkohlen. Die Abweichungen von den Cariuswerten werden hier zuweilen auch schon merklicher. Die sehr schwefelreichen Osnabrücker Kohlen wollten anfänglich gar nicht stimmen. Die Methode ergab aber sofort richtige Werte, als man der zu brikettierenden Mischung noch 0,2 g Eschkagemisch zusetzte. Dies Mittel half auch bei der Arsakohle, deren Überlassung ich dem freundlichen Entgegenkommen von Geh.-Rat F i s c h e r, Mülheim, danke. Der Zusatz der Eschkamischung zum Brikett ist aber durchaus kein generelles Mittel zur Erzielung genauer Werte für Steinkohlen. Die Steinkohle Nr. 3, die eine Abweichung

2. Steinkohlen.

Nr.	Herkunft	Asche %	Schwefel			Bemerkungen
			nach Carius %	nach Eschka %	neue Methode %	
1	Westfalen	1,13	1,17	1,04	1,01	—
2	Unbekannt	5,71	1,37	1,39	1,33	—
3	"	—	1,87	1,81	1,70	—
4	Osnabrück	25,09	6,32	6,24	6,24	
5	"	23,17	8,71	8,47	8,75	
6	"	32,50	8,11	7,74	8,09	
7	"	23,57	7,72	7,53	7,56	unter Zusatz von 0,2 g Eschkagemisch zum Brikett
8	"	15,55	7,08	7,00	7,09	
9	"	22,57	4,75	4,49	4,74	
10	"	18,59	2,10	2,14	2,09	
11	"	24,75	7,08	6,98	7,31	
12	Arsakohle	—	9,38	—	9,14	
13	Anthrazit (England)	2,18	0,87	0,72	0,81	

von 0,17 % gegen den Cariuswert aufweist, ergab auch nach Zusatz des Eschkagemisches keinen anderen Wert. Wie weit hier andere Mittel Abhilfe schaffen können, muß die Zukunft lehren.

Ob die Methode für alle Braun- und Steinkohlen zuverlässig arbeitet, läßt sich zurzeit noch nicht sagen. Die bisher untersuchte Zahl an Mustern ist zu gering, um als Basis für einen solchen Anspruch der Methode dienen zu können. Für Koks arbeitet die Methode leider nicht zuverlässig. Sie liefert für Grudekoks Werte, die um etwa 0,3 % niedriger liegen als die richtigen Werte, für Steinkohlenkoks sind die Werte noch schlechter. Ein Koks mit 1,2 % Schwefel ergab nur 0,57 %. Anscheinend liegt das daran, daß der Koks sehr hohen Temperaturen von 1200—1400° ausgesetzt worden ist, und der in ihm enthaltene Schwefel daher sich in einer außerordentlich hitzebeständigen Verbindungsform befindet. Da das Koksbrückett beim Abbrennen die Temperatur des Koksöfens nicht erreicht, so wird diese Verbindungsform nicht zerstört, und der Schwefel wird daher nicht gefaßt²⁾. Ersatz eines Teiles des Aluminiumgrieses durch Magnesium-

²⁾ Wie Direktor Dr. Spilker mir liebenswürdigerweise mitteilte, sieht er den Grund für das Versagen der Methode bei Koks mehr in mechanischen Gründen. Die Kokspartikelchen bestehen aus im Schmelzfluß oder in teigigem Zustand ent-

pulver steigerte zwar die Temperatur, ohne aber in dem Resultat eine Besserung zu bringen. Ich halte aber die Aufgabe, auch den Koksschwefel nach der neuen Methode zu erfassen, nicht für aussichtslos und werde sie weiter verfolgen.

Zum Schlusse möchte ich darauf hinweisen, daß die neue Methode sich wie auf Kohlen sicherlich auf alle möglichen anderen schwefelhaltigen Stoffe anwenden lassen wird. Ich werde alle Stoffe, deren Schwefelgehalt von wissenschaftlichem oder technischem Interesse ist, auf Eignung der Methode verfolgen. Auch den Stickstoff wird man durch geeignete Abänderung der Methodik fassen können. Ich danke auch an dieser Stelle der Mitteldeutschen Braunkohlenindustrie für die großzügige Unterstützung des Clausthaler mineralölchemischen Laboratoriums der Bergakademie.

[A. 152.]

Rundschau.

Die Ergebnisse des Preisbewerbs der XXI. Deutschen Gersten- und Hopfenausstellung in Berlin 1924.

Am 3. und 4. Oktober 1924 haben die Preisrichter über die Verteilung von Auszeichnungen an die Aussteller der zum Preisbewerb gestellten Braugersten-, Brauweizen- und Hopfenmuster entschieden.

Die vom Preußischen Landwirtschaftsministerium für die beste Gerste gestiftete preußische Staatsmedaille erhielt die Dr. Francksche Saatzuchtwirtschaft, Strassenheim i. Baden, die vom Thüringischen Ministerium für Inneres und Wirtschaft in Weimar gestiftete thüringische Staatsmedaille für die beste thüringische Gerste Amtsrat W a g n e r - Amesdorf. Der vom Verbande der Brauereien von Dresden und Umgebung gestiftete Sonderpreis von 500 M. für die beste schlesische Gerste wurde der Großgrundbesitzerin S e l l e - Jätschau verliehen. Die preußische Staatsmedaille für den besten Hopfen erhielt Zinngießer S e b a s t i a n K r a f f t in Au.

Neue Bücher.

Praktikum der Färberei und Druckerei. Von Prof. Dr. K. B r a ß. 86 S. 4 Abb. Berlin 1924. Verlag J. Springer. G.-M. 3,90

Vor vielen Jahren hat A. B i n z zunächst für das kleine Praktikum, welches er an der Universität Bonn in Färberei und Druckerei abzuhalten pflegte, eine kurze Broschüre geschrieben, in der die Methoden dieser Gebiete in glücklich gewählten Beispielen unter Zuhilfenahme einfachster Mittel wiedergegeben sind. In ihrem Farbenchemischen Praktikum haben B u c h e r e r und Referent ein Kapitel der Anwendung der Farbstoffe in der Färberei der Spinnfasern gewidmet und unter möglichster Klarlegung der sich dabei abspielenden Vorgänge eine Anleitung zur Herstellung solcher Färbungen gegeben.

Nun hat Verfasser vorliegender Schrift es unternommen, damit demjenigen Chemiker, welcher später in einem Textilveredelungsbetrieb tätig sein wird, eine systematische Anleitung zu einer Einführung in die Färberei und den Zeugdruck zu bieten, um ihn durch das Durcharbeiten der mit entsprechenden Erläuterungen versehenen Übungsbeispiele mit den verschiedenen Farbstoffgruppen und mit den wichtigsten Gebieten ihrer Anwendung bekannt und vertraut zu machen. Zugleich erblickt er in seiner Schrift einen Vorschlag zu einem Lehrplan für ein Praktikum, das der Erkennung und Veredlung von Textilmaterialien dient.

Verfasser gibt zunächst eine kurze Übersicht der Spinnfasern und der Farbstoffe, letztere vom Standpunkt ihrer Verwendung. Für den Praktikanten ist es meist weniger wichtig, über die Spinnfasern produzierenden Länder unterrichtet zu werden, als ihre Form und unterschiedlichen Eigenschaften kennenzulernen. In dieser Hinsicht vermißt Referent die standenen Hüllen, die schwer angreifbar sind, und das Innere des Partikelchens gegen den Einfluß des Thermitgemisches schützen.