

wichtsmäßig bestimmt wurde, die Richtigkeit der gefundenen Werte bestätigt.

Die in der Vorlage kondensierten, flüchtigen Bestandteile (Wasser und Teer) wurden zwecks Bestimmung des Wassergehaltes mit Xylol abdestilliert, auch hierbei wurde auf gute Kühlung der Vorlage geachtet, um Verluste zu vermeiden. Es ergab sich dabei, wenn die Destillate bis zu 160° besonders aufgefangen wurden, ein Überschuß über die zugesetzte Xylolmenge. — Dieser Überschuß wurde als Leichtölfraction in Rechnung gestellt. Die Destillation wurde dann bis 330° weitergeführt und die Menge der so erhaltenen zweiten Fraktion gemessen. In der Tabelle ist die Menge ebenso wie die der ersten Fraktion in ccm pro 100 g Kohle angegeben. Es ist dies zu beachten, wenn man diese Zahlen zu dem ebenfalls angegebenen Rückstand im Destillationskolben hinzuzählt und die Summe mit dem Gewicht der erhaltenen Teere vergleicht. Es zeigt sich dann, daß bei der Destillation kein nennenswerter Verlust eintrat, was die Richtigkeit der erhaltenen Daten bestätigt.

Von den Resultaten der Versuche sei hervorgehoben, daß sich wieder die zwei zuerst angeführten Kohlen von den späteren wesentlich unterscheiden. Sie geben einen pulverigen Halbkoks und eine Ausbeute an reinem Teer, welche 10 % nicht erreicht. Aber auch die weiteren Muster zeigen unter sich beträchtliche Unterschiede, und zwar auch dann, wenn sie aus verschiedenen Stellen derselben Grube stammen. Der erhaltene Halbkoks ist mehr oder weniger gesintert bis auf vereinzelte Fälle, bei welchen er pulverförmig geblieben ist. Die Teerausbeuten übersteigen stets 12 % und erreichen in einzelnen Fällen 20 % des Kohlengewichtes. Bei der Destillation des Teers wurden bis zu 2½ % des Kohlengewichtes als Leichtölfraction erhalten. Hierbei ist allerdings in Betracht zu ziehen, daß die praktisch erzielbaren Resultate hinter denen der Laboratoriumsversuche zurückbleiben dürften. Auffallend hoch sind die Rückstände der Destillation des Teers. Der Grund hierfür ist wohl hauptsächlich in der Form des Destillationskolbens zu suchen, der sein Abgangsrohr sehr hoch über dem Boden des Kolbens besitzt, so daß im Halse, auch bei guter Isolation, zu viel Kondensationen eintreten. Zum Teil ist daran aber der hohe Paraffingehalt schuld, der es mit sich bringt, daß auch die zwischen 160° und 330° siedende Fraktion bei gewöhnlicher Temperatur Ausscheidungen zeigt. Es ergibt sich somit, daß die chilenische Kohle bei richtiger Auswahl der Sorten für die Destillation bei tiefer Temperatur ganz besonders gut geeignet ist. Die Versuche werden in größerem Maßstabe im Laboratoriums-Drehrohrföfen fortgesetzt.

[A. 275.]

## Zur Wasserbestimmung in Fetten und anderen Stoffen.

Von Dr. W. NORMANN.

(Eingeg. 18./1. 1925.)

In der Z. d. d. Öl- und Fettind. vom 14. 8. 1924 werden die von der italienischen Kommission vorgeschlagenen analytischen Einheitsmethoden für die Öl- und Fettindustrie mitgeteilt mit der Bitte an die Fachgenossen, darauf bezügliche Anregungen oder kritische Bemerkungen an gleicher Stelle zu veröffentlichen. Zu der dort vorgeschlagenen Bestimmung des Wassergehaltes von Ölen und Fetten möchte ich einiges ausführen, bringe meine Ausführungen aber in dieser Zeitschrift, weil ich glaube, daß die zu besprechende Methode weit über das Sondergebiet der Öle und Fette hinaus Interesse bietet.

Die italienische Kommission erklärt die Wasserbestimmung in Ölen und Fetten als eine der allerschwierigsten Untersuchungen, weil flüchtige Fettsäuren leicht mit den Wasserdämpfen verlorengehen, die ungesättigten dagegen

an der Luft leicht oxydieren. Dementsprechend wird eine verhältnismäßig recht umständliche Bestimmungsmethode vorgeschlagen und am Schluß kurz gesagt: „Die Xylolmethode ist besonders für Mineralöle geeignet“. Hiermit wird diese bekannte Methode für Öle und Fette abgelehnt und auf Mineralöle beschränkt. Die Gründe für diese Beschränkung der Xylolmethode sind nicht mitgeteilt; sie ist mir für Öle und Fette völlig unverständlich. Ich habe den Eindruck, daß der Wert dieser Methode nicht an allen Stellen richtig erkannt wird, und daß insbesondere die vor zwei Jahren aufgetauchte neue Ausführungsform, die das Verfahren nicht nur für Öle und Fette aller Art, sondern darüber hinaus für einen außerordentlich weiten Anwendungsbereich befähigt, noch ungenügend bekanntgeworden ist. Es ist darum wohl angebracht, noch einmal ausführlich auf dieses Verfahren einzugehen.

Die Ausführung der ursprünglichen Methode: Lösen des Fettes in Xylol, Abdestillieren eines Teiles des Xylols und Auffangen des Destillats in einem graduierten Zylinder, in welchem sich das mitabdestillierte Wasser unten absetzt, setze ich als bekannt voraus<sup>1)</sup>.

Die ausführlichste Untersuchung über die Xylolmethode, welche ich finden kann, ist die von Schläpfer<sup>2)</sup>. Schläpfer stellte an einem umfangreichen Untersuchungsmaterial an festen und flüssigen Brennstoffen die Zuverlässigkeit der Methode fest und macht auf drei Punkte aufmerksam, die bei der Bestimmung in der bisherigen Form beachtet werden müssen, um gute Ergebnisse zu erreichen. Es sind das 1. Fehler des Meßrohres, dessen Einteilung sorgfältig nachgeprüft werden muß, sowie 2. eine Meniskuskorrektur und 3. eine Verlustkorrektur.

Dieser älteren Ausführungsform steht die neuere gegenüber, die unabhängig voneinander Liese und der Verfasser fanden, und die zuerst von Liese<sup>3)</sup> veröffentlicht, sodann vom Verfasser<sup>4)</sup> zugleich mit einer Erweiterung der Methode beschrieben wurde. Die einfache Apparatur des Verfassers stimmt mit der von Liese in der Chem.-Ztg. abgebildeten grundsätzlich überein, nur ziehe ich etwas abweichende Maßverhältnisse vor, wie aus der nebenstehenden Zeichnung in etwa ½ nat. Größe ohne weitere Beschreibung verständlich sein dürfte<sup>5)</sup>.

Zum Niederschlagen der Lösungsmitteldämpfe dient am besten ein Einhängkühler, wie man ihn sich aus einem Reagensglas allenfalls selbst herstellen kann. Einige Aufblasungen oben und unten verhindern das Ankleben des Kühlers an der Mantelwand. Unten wird der Kühler zu einer Spitze ausgezogen, etwa wie ein zugespitzter Bleistift. Die Spitze bewirkt ein Abtropfen des kondensierenden Wassers in sehr kleinen Tröpfchen, die sich leichter im Meßrohr zu Grunde bewegen als größere. Letztere legen sich zuweilen, z. B. bei zu heftigem Anfangsdestillieren, oben auf den Meßrohreingang und fallen dann nicht nach unten. Es ist aus diesem Grunde auch zweckmäßig, das Meßrohr nicht enger als 6–7 mm Durchmesser im Lichten herzustellen. Nicht notwendig, aber zweckmäßig ist es, wenn man viele Bestimmungen hintereinander auszuführen hat, nach Lieses Vorschlag unten am Meßrohr ein Abblähnhchen anzubringen, so daß nach Abbläse des Wassers der Apparat für den nächsten Versuch ohne weiteres wieder bereit ist. Zur Reinigung des Meßrohres ziehe ich gegenüber dem von Schläpfer<sup>6)</sup> empfohlenen das folgende einfache Verfahren vor. Der Apparat wird bis zum Überlaufrohr mit Chromschwefelsäuremischung oder auch mit heißer

<sup>1)</sup> Siehe Holde, Unters. d. Kohlenw. 1918, S. 104.

<sup>2)</sup> Z. ang. Ch. 27, 52 [1914].

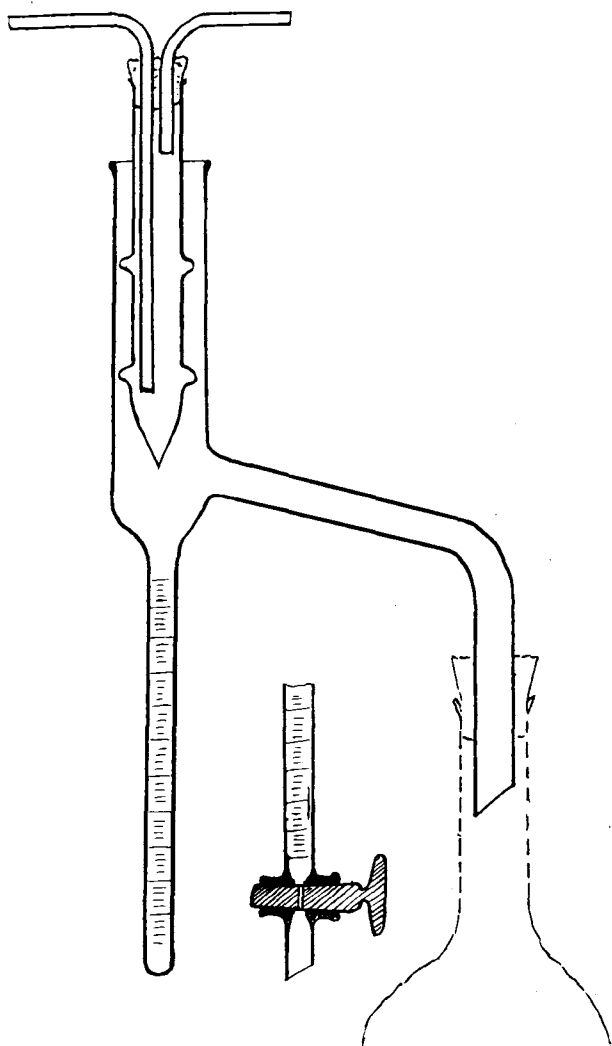
<sup>3)</sup> Ch.-Ztg. 47, 438 [1923].

<sup>4)</sup> Z. ang. Ch. 37, 519 [1924].

<sup>5)</sup> Vgl. Liesel. c.

<sup>6)</sup> l. c.

konzentrierter Schwefelsäure gefüllt und eine Weile damit stehengelassen. Danach gießt man die Säure aus, spült nun aber nicht etwa mit Wasser nach, sondern mit einer verdünnten Schwefelsäure, die man sich durch Mischen von etwa 1 Raumteil konzentrierter Säure und 3–4 Raumteilen Wasser (nach Augenmaß) herstellt. Hiermit spült man einigemal aus, bis die Säure nicht mehr gelb gefärbt ist, wobei sich unschwer vermeiden läßt, daß das Überlaufrohr von der Säure beschmutzt wird. Darauf füllt man das Meßrohr, ohne es zu trocknen, mit dem Lösungsmittel und läßt die Säurereste von der Glaswand unten im Meßrohr zusammenfließen, was sehr rasch beendet ist. Den Stand der Säure liest man ab und zieht ihn von der nach Beendigung des Versuchs gemachten Ablesung ab. An der auf diese Weise mit Säure benetzten Glaswand bleiben Wassertropfen beim Destillieren nicht hängen, sondern fließen rasch und leicht ab und sammeln sich unten im Meßrohr. Den Ein-



hängekühler reinigt man nötigenfalls in ähnlicher Weise mit Schwefelsäure. Den schrägen Teil des Dampfrohres umwickelt man während des Versuchs mit Papier oder Watte als Wärmeschutz.

Die Versuchsausführung ist nun eine sehr einfache. Eine abgewogene Menge des zu untersuchenden Stoffes wird in ein Kölbchen gebracht, mit je nach Stoffmenge 50–200 ccm Xylol [oder auch Benzol<sup>7)</sup>] übergossen und auf einem Drahtnetz, besser auf einem Aluminiumblech mit direkter Flamme (bei Benzol auf dem Wasserbad) zum sehr lebhaften Kochen gebracht. Eine besondere Annehmlichkeit ist es, daß man den Apparat jetzt ganz sich selbst überlassen kann; denn es verdunstet kein Lösungsmittel, sondern der Kolben bleibt von Anfang bis zu Ende gleichmäßig gefüllt. Man kocht so lange, bis man auch in längeren Zwischenräumen vom Kühler kein Wassertropfen mehr abfallen sieht. Meist ist die Bestimmung in einer Viertelstunde beendet, zuweilen dauert sie aber auch wohl eine Stunde

und darüber. Bleibt trotz sorgfältigen Reinigens doch einmal ein Wassertropfen irgendwo an der Glaswand hängen, so läßt es sich mit einer Federfahne leicht abstoßen.

Das angegebene Zusammenfließenlassen und Ablesen der Spülsäurereste im Meßrohr ergibt den besonderen Vorteil des Wegfalls des Meniskusfehlers; denn man hat bei der Einstellung wie bei der endgültigen Ablesung genau denselben Meniskus und braucht infolgedessen keine Korrektur dafür anzubringen. Da dieser Meniskus aber außerordentlich stark gekrümmt, fast halbkugelig ist und infolgedessen Parallaxefehler beim Ablesen leicht gemacht werden, benutze ich für die Ablesungen irgendeine Ableseblende oder Visiervorrichtung.

Nach der ursprünglichen Ausführungsform des Verfahrens benutzt man zum Übertreiben des Wassers Xylol oder einen andern, höher als Wasser siedenden Kohlenwasserstoff. Besonders wertvoll aber ist es, daß man statt dessen ebensogut Benzol anwenden kann. Benzol treibt infolge der fortwährenden Störung des Dampfgleichgewichtes das Wasser ebenso über, wie höher siedende Flüssigkeiten (z. B. Nitrobenzol, Siedep. 209°) vom Wasserdampf mitgenommen werden. Benzol bietet bei seiner Anwendung die großen Vorteile, daß das zu entwässernde Gut nur auf höchstens 80° erwärmt wird, und daß das Entwässerungsgut sehr leicht vom Lösungsmittel wieder zu befreien und zur weiteren Untersuchung zu benutzen ist. Ja, dieses Verfahren kann unter Umständen als präparatives Entwässerungsverfahren empfohlen werden, indem aus dem Kolben die letzten Reste des Lösungsmittels durch ein indifferentes Gas sehr leicht zu vertreiben sind. Die Anwendung von Benzol bietet ferner die Annehmlichkeit der sehr leichten Wiedergewinnung durch einfaches Abdestillieren auf dem Wasserbade; ferner finde ich, daß im Meßrohr des Bestimmungsapparates die Wassertropfen weit weniger leicht hängenbleiben als bei Xylol. Vor Oxydation ist der zu untersuchende Stoff bei dieser Methode sowohl bei Anwendung von Xylol wie von Benzol ebenso sicher, wenn nicht sicherer geschützt, als bei der von der italienischen Kommission vorgeschlagenen. Ich gebe also dem Benzol vor dem Xylol im allgemeinen unbedingt den Vorzug; nur für den Fall, daß das Wasser in dem zu untersuchenden Stoff in Zellen irgendwelcher Art eingeschlossen ist, deren Sprengung eine gewisse Kraft erfordert, ist ein höher siedendes Lösungsmittel anzuwenden.

Die Genauigkeit der Benzolmethode geht aus folgender Aufstellung hervor, die zugleich erfreulicherweise zeigt, daß auch die Einsetzung einer Verlustkorrektur für diesen Apparat überflüssig ist. (Eine sorgfältige Nachprüfung der Meßrohrteilung ist dagegen notwendig.) Die auftretenden Unterschiede liegen innerhalb der Ablesungsfehlergrenzen.

Wasser			
angewandt:	wiedergefunden:	angewandt:	wiedergefunden:
0,27 ccm	0,30 ccm	0,78 ccm	0,78 ccm
2,59 "	2,66 "	0,84 "	0,85 "
4,05 "	4,07 "	1,44 "	1,44 "
0,44 "	0,43 "	0,56 "	0,51 "
1,27 "	1,23 "	0,57 "	0,55 "
0,55 "	0,55 "	3,52 "	3,53 "
2,50 "	2,52 "		

Die Löslichkeit von Wasser in 100 Teilen Benzol beträgt nach einer Mitteilung im Oil and Col. Tr. Journ.<sup>8)</sup>:

bei 21°	0,046 Teile
" 55°	0,013 "

Ein besonderes Trocknen des Benzols ist danach nur bei Anwendung besonders großer Mengen notwendig; doch sind die obigen Versuche mit über Chlorcalcium getrocknetem Benzol ausgeführt. Für Xylol sind mir Zahlen für die Wasserlösungsfähigkeit nicht bekannt.

Die ausreichende Übereinstimmung bei Anwendung von Xylol und Benzol zeigt folgende kleine Zusammenstellung, die auch zu gleicher Zeit erkennen läßt, daß diese Wasserbestimmungsmethode weder auf Mineralöle noch auf verseifbare Fettstoffe beschränkt ist, sondern

<sup>7)</sup> Z. ang. Ch., I. c.

<sup>8)</sup> Seifens.-Ztg. 1924, S. 39.

daß sie für einen viel umfassenderen Bereich von Stoffen ausgezeichnet geeignet ist, wobei zur Ergänzung auch noch einmal auf die Brennstoffuntersuchungen Schläpfers<sup>9)</sup> hingewiesen werden soll. Allen Fachgenossen, die mit Wasserbestimmungen zu tun haben, kann nur empfohlen werden, diese Methode für ihr Sondergebiet zu versuchen.

	Xylol	Benzol
Kons. Maschinenfett . . . . .	2,5	2,5
Kernseife . . . . .	16,5	16,1
Koks . . . . .	4,3	4,2
Ackererde . . . . .	36,8	35,9
Mehl . . . . .	14,6	15,0
Brot . . . . .	42,7	43,3
Margarine . . . . .	11,4	11,6

Zur Ausführung der Bestimmung seien noch folgende Sonderhinweise mitgeteilt:

1. Wasser in Tropfenform, wie es bei der oben ausgeführten Untersuchungsreihe vorlag, läßt sich ohne weiteres schlecht bestimmen, weil für Benzol die Verdunstungsfläche der Tropfen zu klein ist, um eine Beendigung des Versuchs in einem annehmbaren Zeitraum zu ermöglichen, und in Xylol Siedeverzüge der Tropfen nicht zu vermeiden sind. Fügt man aber eine gute Messerspitze voll eines trockenen Mineralpulvers, z. B. ausgeglühte Kieselgur hinzu, welches die Wassertropfen aufsaugt, so gelingt die Bestimmung leicht und sicher. Auf diese Weise ist die obige Versuchsreihe ausgeführt.

2. Kernseife oder sonstige feste Seife verhält sich je nach dem Seifenansatz verschieden. Zuweilen quillt sie im Lösungsmittel zu einem blasigen Schwamm auf, der den ganzen Kolben anfüllt und dadurch die Bestimmung unmöglich macht. In andern Fällen backen die Seifenspäne am Kolbenboden fest und verursachen bei Xylol regelmäßig ein Springen des Kolbens. In vielen Fällen genügt der Zusatz von etwas wasserfreiem Olein oder von Stearinsäure, in allen Fällen der Zusatz von etwa der gleichen Menge Colophonium. Diese Zusätze bewirken völlige Lösung der Seife und eine glatte Wasserbestimmung.

3. Von konsistentem Maschinenfett, dessen Wassergehalt zwischen 1—3 % zu schwanken pflegt, oder von andern Fettstoffen mit sehr geringem Wassergehalt muß man, um eine zur bequemen Ablesung ausreichende Menge Wasser zu erhalten, eine so große Einwage anwenden, daß der Siedepunkt der zu den meisten Bestimmungen ausreichenden 50—100 ccm Benzol zu sehr in die Höhe gedrückt würde, um noch ein kräftiges Sieden auf dem Wasserbade zu gestatten. In solchem Falle muß man entweder mehrere 100 ccm Benzol anwenden oder auch bei Benzol auf direkter Flamme sieden lassen. [A. 8.]

## Über Konsistenz von Aufschlämmungen, insbesondere von Malerfarben.

Von J. A. v. DEURS und P. E. RAASCHOU.

Mitteilung aus dem Laboratorium für allgemeine technische Chemie der Technischen Hochschule Kopenhagen.

Von J. A. v. Deurs in der Fachgruppe für Chemie der Erd-, Mineral- und Pigmentfarben auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Rostock 1924 vorgetragen.

(Eingeg. 8./I. 1925.)

Bei Untersuchungen der Malerfarben kann es von Bedeutung sein, die Konsistenz einer Farbe zu ermitteln oder eine Farbe auf eine bestimmte Konsistenz einzustellen. Dies ist z. B. der Fall, wenn man die Deckfähigkeit der Aufschlämmungen bestimmen will. Während

diese jetzt auf Gewichts- oder Volumprozent der Farbe im Bindemittel bezogen wird, würde es richtiger sein, sie auf eine bestimmte Konsistenz zu beziehen. Es haben jedoch Methoden gefehlt, nach welchen man leicht eine Farbenaufschlämmung von einer beliebigen Konsistenz herstellen könnte. Die nachfolgende Untersuchung wurde ausgeführt, um eine solche Methode auszuarbeiten. Die Resultate beschränken sich jedoch nicht auf Malerfarben, sondern können auf jede Aufschlämmung eines festen Stoffes in einer Flüssigkeit Anwendung finden.

Die Konsistenz der Aufschlämmungen ist zuerst von E. C. Bingham<sup>1)</sup> eingehend untersucht. Seine Annahmen wurden durch unsere Arbeit bestätigt und bildet die Grundlage für die untenstehenden theoretischen Ausführungen.

### Theoretischer Teil.

Bei der Untersuchung von Aufschlämmungen fester Partikel in einer Flüssigkeit kann man drei Gebiete unterscheiden:

1. Gebiet. Es befinden sich in der Aufschlämmung so wenige Partikel, daß sie sich gegenseitig nicht berühren. Es ist dann zu erwarten, daß die Aufschlämmung sich wie eine Flüssigkeit verhalten wird.
2. Gebiet. Es befinden sich in der Aufschlämmung so viele Partikel, daß sie sich berühren, ohne jedoch ihre gegenseitige Bewegung ganz zu verhindern. Es ist dann zu erwarten, daß die Aufschlämmung Eigenschaften zeigen wird, die teils die einer Flüssigkeit, teils die eines festen Stoffes sind.
3. Gebiet. Die Partikel liegen ganz fest aneinandergepackt, so daß eine innere Bewegung nicht zu bewerkstelligen ist. Die Aufschlämmung wird die Eigenschaften eines festen Stoffes zeigen.

Die Verhältnisse sind am leichtesten zu veranschaulichen, wenn man sich den festen Stoff aus lauter gleichgeformten Partikeln, z. B. Kugeln, bestehend vorstellt.

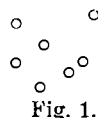


Fig. 1.



Fig. 2.



Fig. 3.

Das 1. Gebiet streckt sich zwischen den Zuständen, die in Figg. 1 und 2 gezeigt sind.

Das 2. Gebiet streckt sich zwischen den Zuständen, die in Figg. 2 und 3 gezeigt sind.

Das 3. Gebiet ist in Fig. 3 gezeigt.

Betrachten wir besonders die Verhältnisse der Reibung in bleibendem (stationären) Zustand in den drei Gebieten, so wird es sich herausstellen, daß

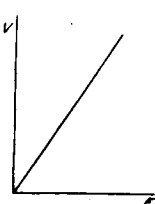


Fig. 4.

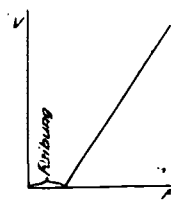


Fig. 5.

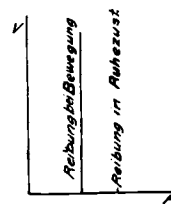


Fig. 6.

im 1. Gebiete die Gesetze der Flüssigkeitsreibung herrschen. Die Geschwindigkeit  $V$  eines Elementes ist der Schubkraft  $F$  proportional, wie es Fig. 4 zeigt.

Im 2. Gebiete wird eine Aufschlämmung sich, wenn man kleine Schubkräfte einwirken läßt, wie ein fester

<sup>9)</sup> l. c.

<sup>1)</sup> E. C. Bingham, Fluidity and Plasticity, New York 1922.