

#### 4. Ermittlung des Süßungsgrades einer 10%igen Alaninlösung.

Die Vergleiche mit einer Zuckerskala der Reizstufe 2,5 ergaben nachfolgende Urteile. Die Anzahl der Versuchspersonen war 15; die Zahl der Urteile für jede Reizstufe betrug 30.

Urteile	Reizstufen (g Zucker in 100 ccm Wasser)						
	0,5	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0
Schwächer	30	30	30	20	5	—	—
Stärker	—	—	—	—	16	26	30
Gleich	—	—	—	10	9	4	—
Stärker-Urteile:	72						
Schwächer-Urteile:	115						
Gleich-Urteile:	23						
Reizschwellenwerte: $S_0 = 10,25$ und $S_u = 8,33$							
Mittelwert: 9,29							
Süßungsgrad: $SG = \frac{9,29}{1,00} = 0,93$							
Molekularer Süßungsgrad: $MSG = \frac{89,093}{342} = 0,24$ .							

#### 5. Übersicht über die Alaninversuche.

Eine Zusammenstellung der erhaltenen Werte gibt die folgende Tabelle:

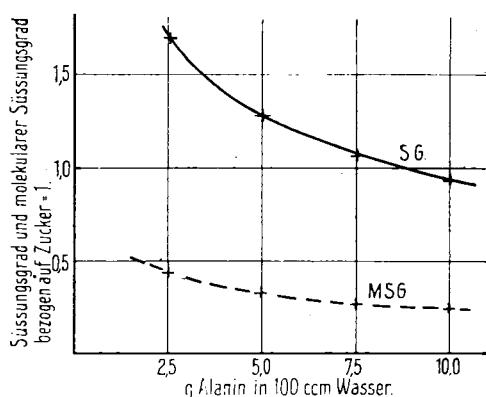
Tabelle 8.

Konzentration der Alaninlösung % ig	Obere Reizschwelle	Untere Reizschwelle	Mittelwert aus beiden Reizschwellen	Süßungsgrad	Molekularer Süßungsgrad
2,5	5,00	3,50	4,25	1,70	0,44
5,0	7,25	5,56	6,40	1,28	0,33
7,5	8,83	7,10	7,97	1,06	0,27
10,0	10,25	8,33	9,29	0,93	0,24

Die nachstehende Tabelle 9 veranschaulicht in graphischer Form die Zunahme des süßen Geschmacksreizes von Alaninlösungen verschiedener Konzentration im Vergleich zu Zuckerlösungen. Der Anstieg des Geschmacksreizes ist durch den Mittelwert aus den beiden Reizschwellen dargestellt. Die erhaltene Kurve verläuft ziemlich gleichmäßig (s. auch Tab. 7). Diese Tatsache ist als ein Zeichen für die gute Verwendbarkeit der Konzentrationsmethode zur Messung des Süßungsgrades zu betrachten.

Tabelle 9.

Anstieg des süßen Geschmackes von Alaninlösungen verschiedener Konzentration.



#### c) Bestimmung des Süßungsgrades einer Mischung aus Glykokoll und d, l-Alanin.

Zu diesem Versuche wurden 3,75 g Glykokoll und 3,75 g Alanin in 100 ccm Wasser gelöst. Die Lösung wurde in bezug auf die Stärke ihres süßen Geschmacks mit einer

Zuckerskala der Reizstufe 2,5 verglichen. Die Anzahl der Versuchspersonen betrug 10; die Zahl der Urteile für jede Reizstufe war 20.

Urteile	Reizstufen (g Zucker in 100 ccm Wasser)						
	0,5	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0
Schwächer	20	20	6	3	1	—	—
Stärker	—	—	4	15	19	20	20
Gleich	—	—	10	2	—	—	—

Stärker-Urteile: 78

Schwächer-Urteile: 50

Gleich-Urteile: 12

Reizschwellenwerte:  $S_0 = 6,50$  und  $S_u = 5,00$

Mittelwert: 5,75

$$\text{Süßungsgrad: } SG = \frac{5,75}{7,5} = 0,77.$$

Auch an dieser Stelle danken wir vielmals Herrn Direktor Scheurer und Frl. Wolf für die ermöglichen und für die tatkräftige Unterstützung bei der technischen Durchführung der Kostversuche in Dr. Laumanns Sanatorium. [A. 94.]

### Über die Zusammensetzung und Verarbeitung des technischen Steinkohlenschwelgases.

Von Dr. HEINRICH HOCK, Gelsenkirchen i. W.

Mitteilung aus dem Laboratorium der Gelsenkirchener Bergwerks A.-G., Abteilung Schalke, Gelsenkirchen.

(Eingeg. 15.6. 1925.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> wurde bereits kurz über die Zusammensetzung und Verarbeitung des technischen Steinkohlenschwelgases berichtet. Die folgenden Untersuchungen und Ausführungen bilden im einzelnen eine Erweiterung dieser Angaben und ebenso eine Grundlage für die Vorgänge und Zusammenhänge, wie sie allgemein bei der Kohlenentgasung herrschen. Auch mit Bezug auf die Eigenschaften der aus den Schwelgasen gewonnenen Erzeugnisse sollen einige ergänzende Angaben mitgeteilt werden.

Für die Beurteilung der bei der Verschmelzung in der Drehtrommel erhältlichen Gasausbeuten bietet die Bestimmung der flüchtigen Bestandteile der zu verschmelzenen Kohle lediglich einen rohen Anhaltspunkt. Nur die Verschmelzung selbst kann ein genaues Bild abgeben. In dem für die Verschmelzung in Betracht kommenden Temperaturintervall variiert die anfallende Gasmenge und Gasqualität bei einer bestimmten Kohlensorte beträchtlich mit der Schweltemperatur: Mit steigender Temperatur wächst die Gasmenge, der Heizwert des Gases sinkt, sein Prozentgehalt an Kohlenwasserstoffen geht gleichfalls zurück, was auf der andern Seite ein Ansteigen des Wasserstoffgehalts zur Folge hat. So kann man durch schrittweise Steigerung der Temperatur von etwa 500° ab Gase erhalten, die in bezug auf Menge und Zusammensetzung einen allmählichen Übergang zum Leucht- oder Koksofengas bilden.

Während also die Entfernung der Kohle bei ihrer Verschmelzung im wesentlichen bei etwa 500° zu Ende ist, ist ihr Entgasungsgrad bei dieser Temperatur nur bis zu einem Bruchteil fortgeschritten, der, auf das Volumen des Gases bezogen, im Mittel etwa rund 15% und auf das Gewicht des Gases bezogen etwa rund 30% betragen dürfte.

In den nachstehenden Zahlentafeln sollen einige der im Betriebe verschmelzenen Kohlensorten hinsichtlich ihrer wichtigsten Eigenschaften und der ihrer Entgasungspro-

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 37, 252 [1924].

dukte näher charakterisiert werden. Die Verschmelzung erfolgte bei etwa 600°.

Zahlentafel 1.

Nr.	Kohlensorte	Unt. red. Heizwert d. Kohle bei 110° getr. Cal/kg	Wasser-gehalt d. Roh-kohle %	Kohle bei 110° getr.			Gasaus-beute auf je 1 t Rohkohle cbm kg (15°)	
				Asche %	Flücht. Be-stan-dteile %	Schwe-fel %	cbm (15°)	kg
1	Rheinelb-Kohle . . .	7367	12,0	6,8	30,3	1,1	80	77
2	Hardenberg-Kohle . . .	7000	5,0	12,0	33,0	1,3	94	83
3	Baldur-Kohle (Hamm) .	6645	4,1	17,0	29,0	1,9	81	79
4	Zeche Gräfin Johanna (Oberschlesien) . . .	6198	5,5	13,4	32,2	1,47	66	63
5	Feinkoble v. Schacht Hohenzollern (Oberschlesien). . .	5742	9,0	11,0	32,0	1,4	65	64

Die Kohlen Nr. 1—5 haben, wie ersichtlich, einen Gehalt an flüchtigen Bestandteilen zwischen 29 und 33%; die auf die Tonne Rohkohle abgegebenen Gasmengen liegen zwischen 65 und 94 cbm. Zu einem genauen Vergleich sind die flüchtigen Bestandteile und Gasmengen auf wasser- und aschefreie Reinkohle zu beziehen, was das Bild noch etwas verschiebt.

Zahlentafel 2.

Nr.	Unt. red. Heizwert d. Reinkohle Cal/kg	Flücht. Bestand-teile der Reinkohle %	Gasausbeute auf je 1 t Reinkohle	
			cbm (15°)	kg
1	7850	32,6	98,5	94,7
2	7950	37,5	113,0	100,0
3	8000	34,8	102,0	100,0
4	7150	37,2	81,3	77,8
5	6450	35,8	81,2	80,0

Über die Natur der erhaltenen Rohgase ist Näheres aus der folgenden Zahlentafel zu entnehmen:

Zahlentafel 3.

Nr.	Litergew. bei 24° gr	Unt. red. Heizwert Cal/cbm	Rohgaszusammensetzung in Prozenten								
			CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> S	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	Leichtöl-dämpfe	Olefine	Athan u. höh.	CH <sub>4</sub>	
1	0,960	7343	3,2	2,0	6,8	10,0	2,2	4,6	6,8	42,5	21,9
2	0,886	7128	5,8	0,4	7,5	23,5	2,0	4,4	6,4	45,3	4,7
3	0,977	7049	5,0	0,0	6,6	16,8	2,4	4,7	6,8	43,0	14,7
4	0,960	8148	3,0	2,8	7,8	12,9	2,7	5,2	7,8	48,3	9,5
5	0,990	8315	8,4	0,2	7,6	12,0	3,0	5,3	7,9	47,2	8,4

Hinsichtlich ihrer wesentlichen Bestandteile zeigen die erhaltenen Rohgase größere Schwankungen bezüglich ihres Wasserstoffgehalts, ihr Methangehalt liegt im Mittel bei etwa 45%, der Gehalt an Olefinen und Methanhomologen zusammen beträgt ungefähr 11—12%, der Gehalt an Leichtöldämpfen etwa 2—3%.

Eine weitere Zahlentafel gibt Aufschluß über die nach unserer Verarbeitungsweise aus den Schwelgasen abgeschiedenen Mengen an Leichtölen und an tiefstiedenden Kohlenwasserstoffen (hauptsächlich niederen Olefinen und Methanhomologen), welch letztere wir mit dem Namen „Gasol“ bezeichnen:

Zahlentafel 4.

Nr.	Leichtöl aus Rohgas		Gasol aus Rohgas	
	g/cbm	kg/t Rohkohle	g/cbm	kg/t Rohkohle
1	70	5,6	161	12,8
2	64	6,0	153	14,4
3	74	6,0	158	12,8
4	86	5,7	188	12,4
5	95	6,2	185	12,0

Die erhaltenen Gasolmengen bewegen sich zwischen 12 und 14,4 kg je Tonne Rohkohle, also im Mittel etwa 13 kg, während die Leichtölmengen mit etwa 6 kg je Tonne Rohkohle anzusetzen sind. Für die Gesamtmenge an Leichtöl wäre noch der zusammen mit dem Teer niedergebrachte Anteil zu berücksichtigen.

Aus den vier aufgeführten Zahlentafeln läßt sich ein gutes Gesamtbild bezüglich der erhaltenen Gase und der aus den letzteren abgeschiedenen Produkten gewinnen.

Was den Einfluß der Temperatur auf Gasausbeute und Gaszusammensetzung anlangt, so haben wir hierauf bereits oben kurz verwiesen. Auch unsere früheren Angaben (loc. cit.) über das Schwelgas aus Hardenbergkohle bei etwa 500° und die vorstehend gegebenen Zahlen für dieselbe Kohle bei 600° lassen die Unterschiede erkennen. Bei 600° wird also dem Volumen nach etwa die doppelte Gasmenge entbunden, der Wasserstoffgehalt steigt, die Ausbeute an Gasol steigt gleichfalls mit der Temperatur, die Benzinmengen zeigen keine merklichen Unterschiede.

Über das aus den gereinigten Schwelgasen auf dem Wege der Verflüssigung abgetrennte Gasol sollen einige Daten angeführt werden. Das mittlere Molekulargewicht beträgt etwa 34, das Litergewicht bei Zimmertemperatur etwa 1,45 g, der untere reduzierte Heizwert liegt zwischen 16 000—17 000 WE./cbm. Der Gehalt an Olefinen ist dem Volumen nach etwa 35—40%. Als durchschnittliche Zusammensetzung kann etwa die folgende gelten, sofern man von den in sehr geringen Mengen vorhandenen Nebenbestandteilen absieht:

25 Vol.-% Äthylen,  
11 Vol.-% Propylen und höhere,  
43 Vol.-% Äthan,  
21 Vol.-% Propan und höhere.

100 Vol.-%

Um sich ein annähernd vollständiges Bild über die bei der Kohlenentgasung obwaltenden Verhältnisse zu machen, ist es zweckmäßig, Menge und Art der im Halbkoks noch verbliebenen Gase festzustellen, wobei diese Zahlen, um vergleichbare Werte zu schaffen, auf die ursprünglich zur Verwendung gelangte Rohkohle umzurechnen sind. So wurde der Halbkoks der bei etwa 600° verschwelen Hardenbergkohle durch Erhitzen auf etwa 1000° weiter abgetrieben. Die Auswertung der erhaltenen Daten auf Rohkohle ergibt folgendes:

Zahlentafel 5.

Gasausbeute auf 1 t Rohkohle cbm (15°)	Litergew. d. Gases bei 24° gr	Gaszusammensetzung in Prozent als Diff.					
		CO <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	Olef.	O <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
242	95	0,39	1,7	14,4	64,7	0,0	0,9

Würde man das bei etwa 600° abgetriebene Schwelgas mit diesem aus dem Halbkoks erhaltenen Restgas vermischen, so würde ein Mischgas entstehen, wie es nachfolgende Zahlentafel zur Anschauung bringt:

Zahlentafel 6.

Gasausbeute auf 1 t Rohkohle cbm (15°)	kg	Litergew. des Gases bei 24° gr.	Gaszusammensetzung in Prozent							N <sub>2</sub> als Diff.	
			CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> S	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	Leichtöl- dämpfe	Olefine	Athan u. höf.		
336	17,8	0,53	1,6	0,7	12,5	54	0,5	1,2	1,8	21,0	6,7

Verkokt man die Hardenbergkohle direkt durch Erhitzen bis auf 1000°, so kommt dem erhaltenen Gas die folgende Zusammensetzung zu:

Zahlentafel 7.

Gaszusammensetzung in Prozent						
CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> S	O <sub>2</sub>	CO	H <sub>2</sub>	Olefine	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> als Diff.
2,3	0,7	6,9	45,8	1,9	39,7	2,7

Sind auch, wie ein Vergleich zeigt, zwischen dem Mischgas einerseits und dem durch direkte Verkokung erhaltenen Gas anderseits bezüglich der Zusammensetzung recht beträchtliche Unterschiede vorhanden, selbst wenn man die Leichtöldämpfe außer Betracht läßt und zudem berücksichtigt, daß im zweiten Falle die Methanologen wohl beinahe restlos in ungesättigte Kohlenwasserstoffe umgewandelt oder gespalten sind, so ist doch auf der andern Seite eine gewisse Ähnlichkeit zwischen dem Mischgas und dem durch Entgasung der Kohle in einer Stufe erhaltenen Gas nicht zu verkennen. Dies gilt auch mit Bezug auf die in beiden Fällen erhaltenen Gasmengen usw. In der Hochtemperaturretorte wird allerdings, wie bekannt, je nach den Verhältnissen ein gewisser Teil des Teeres in Gas übergeführt.

Die vorstehenden Ergebnisse können in ihrer Zusammenfassung mit Bezug auf die Ausbeute an Leichtöl und Gasol aus den Schwelgasen lediglich ein ungefähres Durchschnittsbild für solche Fälle ergeben, bei denen es sich um Kohlensorten ähnlicher Natur handelt. Daß gegebenenfalls die Verhältnisse wesentlich anders und noch viel günstiger liegen können, ergibt sich aus nachstehender Zahlentafel, wo die wichtigsten Daten für zwei bei 500° verschweltete Kohlensorten berücksichtigt sind:

Zahlentafel 8.

Nr.	Kohlensorte	Was- serge- halt %	Asche %	Gasaus- beute auf 1 t Rohkohle %	Leichtöl aus Gas kg/t Roh- kohle	Gasol kg/t Roh- kohle
6	Hansa-Gasflamm- kohle . . .	6,5	13	75	10	28
7	Brassert-Kannel- kohle . . .	4,5	25	67	14	40

Die Schwelgase aus den beiden kannelartigen Kohlensorten ergaben sonach Ausbeuten, die das Zwei- bis Dreifache der obengenannten betragen.

Für die ausgezeichnete Mitarbeit bei der technischen und laboratoriumsmäßigen Durchführung der Versuche spreche ich Dr. Buschmann und Dr. Goeke meinen besten Dank aus.

[A. 96.]

## Hochempfindliches Congopapier.

Von F. W. HORST, Hannover-Hainholz.

(Eingeg. 28. 6. 1925.)

Über die Herstellung des Congopapiers ist bereits mehrfach berichtet worden, und wenn ich mir erlaube, zu diesem Gegenstande einige Mitteilungen zu machen, so geschieht es in der Annahme, dadurch manchem Berufsgenossen einen kleinen Dienst zu erweisen.

Bei der Herstellung eines hochempfindlichen Congopapiers hat man drei wesentliche Punkte zu beachten: 1. müssen die in der Handelsware noch enthaltenen geringen Mengen von Schmutzfarbstoffen entfernt werden; 2. darf die zum Anfärben benutzte Farblösung keine Spur eines fixen Alkalins enthalten; 3. muß die Färbung des Papiers rein, klar und gleichmäßig sein.

Die Schmutzfarbstoffe, auf deren Herkunft nicht näher eingegangen zu werden braucht, lassen sich bei der Fabrikation aus wirtschaftlichen Gründen nicht restlos beseitigen, jedoch für die Herstellung eines hochempfindlichen Papiers müssen sie entfernt werden, weil ihre Farbsäure ein Grau zeigt, das die blaue Färbung des reinen Congos beeinträchtigt. Die Reinigung läßt sich leicht durchführen, wenn man den Rohfarbstoff in heißem Wasser löst (eventl. unter Zusatz von etwas Soda) und dann vorsichtig wieder mit Kochsalz aussäfft. Je nach dem Grade der Reinheit des Rohfarbstoffes und dem des Aussalzens kann schon ein einmaliges Umlösen genügen, unter Umständen ist aber zur Erzielung eines ganz reinen Produktes eine zweite Reinigung notwendig.

Man löst 1 g Rohfarbstoff in 30—35 ccm heißem Wasser, läßt kurze Zeit stehen, damit die schwerlöslichen Kalk- und Magnesiasalze und andere unlösliche Bestandteile sich absetzen, filtriert durch Glaswolle, macht wieder so heiß wie möglich und gibt unter Röhren langsam kleine Portionen gesättigter und mit Soda gereinigter Kochsalzlösung zu, bis gerade die Kristallisation des Farbstoffes beginnt. Man röhrt dann so lange, bis die Fällung nicht mehr zunimmt, was man an der Stärke der Färbung des Auslaufs auf Filtrierpapier gut verfolgen kann. Diese Art der Fällung wendet man im Großbetrieb an, um ein gut kristallisiertes, leicht filtrierbares und spezifisch leichtes Produkt zu erhalten. Für obige Menge genügen etwa 20 ccm Kochsalzlösung. Sollte der Auslauf auf Papier dann noch etwas zu stark gefärbt sein, so kann man, um nicht zu viel Farbstoff zu verlieren, weitere Kubikzentimeter Salzlösung zugeben, muß aber darauf sehen, daß die Lauge noch merklich gefärbt ist, sonst beginnen auch die Schmutzfarbstoffe mit auszufallen. Die Kristalle nützt man heiß ab und wäscht mit heißer, etwa 10%iger Salzlösung aus.

Den so gereinigten Farbstoff löst man wieder in heißem Wasser (2—3 g in 800—1000 ccm) und fällt die Lösung unter stetem Rühren mit verdünnter Salzsäure, bis eine Probe auf Filtrierpapier einen farblosen Auslauf zeigt. Die Farbsäure läßt man absitzen, gießt das klare Wasser ab, röhrt dann nochmals mit Wasser, dem man eine Spur Salzsäure zusetzt, an, läßt wieder absitzen und saugt die Farbsäure ab. Die fixen Alkalien sind nunmehr unschädlich gemacht und die letzten Reste der Kalk- und Magnesiasalze in Lösung gebracht und entfernt.

Die Farbsäure löst man in heißem Wasser unter Zugabe von Ammoniak, hält die Lösung möglichst kochend heiß und zieht die entsprechend zugeschnittenen Streifen eines guten, dünnen und nicht geleimten Filtrierpapiers ein- oder mehrere-mal durch die Farblösung je nach der Konzentration der Lösung und dem gewünschten Grade der Färbung. Ich nehme die Lösungen ziemlich verdünnt (1—1,5 g in 1000) und ziehe die Streifen mehrmals durch, weil dadurch die Färbung gleichmäßiger wird und sich leichter beurteilen läßt. Um reine und klare Töne zu erhalten, wende ich einen kleinen Kunstgriff an, indem ich die gefärbten Streifen sofort nach dem Herausnehmen mit kaltem destilliertem Wasser von obenher abspritze. Es wird dadurch die noch vorhandene Farblösung entfernt und ein Absetzen des darin noch enthaltenen Farbstoffes in Form eines metallglänzenden Belages verhindert. Ich gebe der helleren Färbung den Vorzug vor der dunkleren, weil auf der ersteren der Kontrast zwischen blau und rot deutlicher hervortritt.

Ein auf diese Weise hergestelltes Congopapier zeigt beim Aufputzen einer  $1/_{3000}$  n-Lösung einer Mineralsäure (Salzsäure) einen noch deutlich wahrnehmbaren blauen Ring, die Grenze dürfte bei  $1/_{4000}$  n liegen.

Ich bin gern bereit, Interessenten kleine Muster meines bescheidenen Vorrates zur Prüfung zu überlassen.

Unterzieht man sich einmal der Mühe einer Reinigung des Farbstoffes, so tut man gut, gleich eine größere Menge in Angriff zu nehmen und die ziemlich konzentrierte ammoniakalische Lösung des gereinigten Produktes zur Trockne zu dampfen, wobei ein fast schwarzes, sehr leicht lösliches Pulver erhalten wird.

[A. 100.]