

die durch die vergrößerte Schwerkraft bewirkte Kompressibilität der Teilchen und die dadurch erreichte Verschiebung der spezifischen Gewichte kann hier nicht eingegangen werden, es muß auf die einschlägige physikalische Literatur verwiesen werden. Als Hauptvertreter der in Frage kommenden Maschinen seien die von G. de Laval geschaffene Tellerzentrifuge und die Sharples-Superzentrifuge genannt. In der Praxis haben sich die Separatoren der ersten Art besser bewährt, da sie bei einer im technischen Betrieb noch erträglichen Umlaufzahl von 6000/min und einem relativ großen Schutzraum eine größere Kapazität, eine größere Durchsatzgeschwindigkeit haben als die recht empfindlichen Superzentrifugen mit etwa 15 000 Umdrehungen in der Minute. Die Arbeitsweise ist meist folgende: Durch Zentrifugieren wird mit sogenannten Konzentratoren ein an Fettstoffen angereicherter Rahm abgeschieden. Durch vorherige Erwärmung des Abwassers auf Temperaturen, die mindestens über dem Schmelzpunkt der Fette liegen sollen und die das Zusammenfließen der Fetteilchen erleichtern, wird die Ausbeute an dem Konzentrat erhöht. In einem zweiten Arbeitsgang wird der Rahm mit Separatoren in das reine Fett und Wasser getrennt. Einzelheiten sind an anderer Stelle¹⁵⁾ bereits veröffentlicht und in Patenten¹⁶⁾ niedergelegt.

Eine restlose Entfettung der Abwässer ist auf diese Weise nicht möglich, es werden maximal 60 bis 70% des emulgierten Fettes abgeschieden. Diese Ausbeute ist überhaupt charakteristisch für alle Verfahren, die auf mechanischem Prinzip beruhen, sie wurden in gleichem Umfang auch für die oben besprochenen Schäumungsverfahren bestimmt. Ein Teil der auf der Textilfaser vorhandenen oder künstlich aufgetragenen Fette, die durch die Wäsche oder das spätere Walken

¹⁵⁾ S. Hall, Amer. Dyestuff Reporter 1928. Hartmann, loc. cit. Kolb, Chem. Apparatur 10, 30.

¹⁶⁾ D. R. P. 113 894, Engl. Pat. 180 669, 153 668, Schweizer Pat. 94 323.

entfernt werden und in das Abwasser gelangen, wird durch die Emulgatoren in eine so feindisperse Form gebracht, daß man nicht mehr von einer üblichen Emulsion, sondern eher von einer scheinbaren Lösung sprechen kann. Beteiligt sind dabei die als sehr hydrophil bekannten Phyto- bzw. Cholesterinanteile der Fette. Die Aufhebung des Dispersionszustandes dieser Teilchen ist — wenn überhaupt — nur unter einem Kraft- und Zeitaufwand möglich, der wirtschaftlich undurchführbar ist.

Diese Schwierigkeit hat man z. B. in dem besonderen Fall der Wollwäsche zu umgehen versucht, indem das durch Separatoren zum größten Teil entfettete Waschwasser wieder zum Waschen verwendet und so mit einer neuen Menge abscheidbarer Fettstoffe beladen wird. Das Waschwasser wird also im Kreisprozeß verwendet¹⁷⁾. Es muß angenommen werden, daß nach Aufnahme einer gewissen Menge der scheinbar gelösten Stoffe eine Absättigung des Wassers eintritt. Die weiter bei dem Waschprozeß aufgenommenen Fette sind in gröberer Form dispergiert und können durch mechanische Reinigungsverfahren abgeschieden werden.

Zusammenfassung.

Die für die Reinigung der fetthaltigen Abwässer der Textilindustrie in Betracht kommenden Verfahren werden eingeteilt in solche, die durch chemische Umsetzung oder Zerstörung der Emulgatoren eine Ausflockung und Reinigung bewirken, und in Verfahren, die durch mechanische Einwirkung den größten Teil der Fettstoffe und einen Teil der Emulgatoren entfernen. Auf Grund der Zusammensetzung der Abwässer werden die Reinigungsprozesse und ihre Wirkung erläutert sowie der erzielbare Reinigungseffekt besprochen. [A. 44.]

¹⁷⁾ Chombers, Journ. Soc. chem. Ind. 35, 417. Duhamel, Revue générale des Colloïdes 3, 136. Fawcett, Wool Record a. Textile World 35, 667, 733, 807 [1929]. Engl. Pat. 256 635, 273 755, 274 100 u. frühere. Franz. Pat. 635 812, Schweizer Pat. 113 527, 113 528.

Braunkohlenbenzin oder Braunkohlenbenzol?

Von Prof. Dr. MALLISON, Berlin.

(Eingeg. 10. April 1929.)

Durch die Veröffentlichungen und Vorträge von Frank und Schneider¹⁾ und von Bube²⁾ ist weiteren Kreisen bekanntgeworden, daß durch geeignete Raffinationsmethoden den leichten Kohlenwasserstoffen, die durch Absorption aus den Braunkohlenschwefelgasen und zum geringeren Teil durch Destillation aus den Leichtölen des Braunkohlenteers erhalten werden, der überaus unangenehme Geruch und die starke, zu Verpichungen und Ölkohlebildungen führende Neigung zu Verharzungen genommen werden können. Auf diese Weise wird ein bis 170°, höchstens bis 190° siedendes Erzeugnis mit einem spezifischen Gewicht von etwa 0,801–0,805 gewonnen, das sich als klopfester Motorenbetriebsstoff gut bewährt hat. Man wird gewiß die Erzeugung eines solchen einheimischen hochwertigen Treibmittels begrüßen und höchstens zu bedauern haben, daß, vorläufig wenigstens, nur geringe Mengen davon zur Verfügung stehen.

Dieser bisher als Braunkohlenbenzin oder auch unter Phantasienamen auf den Markt gebrachte Betriebsstoff wird neuerdings im Handel auch als „Braunkohlenbenzol“ angeboten und vertrieben. Es erhebt sich die

Frage, ob eine solche Bezeichnung vom Standpunkt des Chemikers gerechtfertigt ist.

Offenbar waren folgende Feststellungen der eingangs genannten Autoren maßgebend:

1. Der Anteil an in Dimethylsulfat löslichen Stoffen wurde zu 50–60% gefunden.

2. Bei Versuchen im Motor entsprachen 53 Vol.-% Braunkohlenbenzin im Gemisch mit starkklopfendem Erdölbenzin 45 Vol.-% Benzol; im Gemisch mit normalem Shell-Benzin ergaben 42 Vol.-% Braunkohlenbenzin die gleiche Kompressionsfestigkeit (1:6) wie 37 Vol.-% Benzol oder, nach Gewichtsverhältnissen umgerechnet, 336 g Braunkohlenbenzin = 326 g B. V.-Benzol.

Zu diesen Angaben ist zu bemerken:

Frank selbst hält die Dimethylsulfatprobe bei derartigen Produkten für wenig zuverlässig. Es wäre auch meiner Auffassung nach nicht richtig, aus diesem Befund auf die tatsächliche Gegenwart von 50–60% Aromaten (Benzolkohlenwasserstoffen) in dem untersuchten Braunkohlenbenzin zu schließen. Über den Wert der Dimethylsulfatprobe sind in den letzten Jahren zahlreiche Untersuchungen erschienen, die dazu geführt haben, daß diese früher recht geschätzte Methode heutzutage für quantitative Beurteilungen verlassen worden ist.

¹⁾ Braunkohle 26, 553 u. 876.

²⁾ Ebenda 27, 717.

Mir liegt die Analyse eines Braunkohlenbenzins vor, in der nach der Methode von Riesenfeld und Bandte gefunden wurden:

| | |
|-------------------|---------------|
| Olefine | 51,6% |
| Aromaten | 30,3% |
| Naphthene | 3,4% |
| Paraffine | 14,7% |
| | <u>100,0%</u> |

Es kann nicht entschieden werden, ob diese Zahlen nun der wirklichen Zusammensetzung entsprechen, um so weniger, als Riesenfeld und Bandte³⁾ nachstehende Werte für zwei Braunkohlenbenzine mitteilen und in Vergleich setzen mit Ergebnissen nach der Untersuchungsvorschrift von Egloff:

| | Nach Egloff: | | Nach Riesenfeld u. Bandte: | |
|-------------------|-----------------|---------------|-------------------------------|---------------|
| | I | II | I | II |
| Olefine | 17,5% | 9,1% | 33,4% | 37,6% |
| Aromaten | 25,1% | 20,4% | 8,2% | 4,9% |
| Naphthene | 7,9% | 3,5% | 4,1% | 4,0% |
| Paraffine | 49,5% | 67,0% | 54,3% | 53,5% |
| | <u>100,0%</u> | <u>100,0%</u> | <u>100,0%</u> | <u>100,0%</u> |

Man ersieht hieraus, welch starke Abweichungen in den analytischen Ergebnissen die verschiedenen Analysenmethoden, die Ausföhrung an verschiedenen Stellen und wohl auch die wechselnde Zusammensetzung des Produktes bedingen. Man muß sich daher vorläufig hüten, über den Gehalt an Benzolkohlenwasserstoffen in den Braunkohlenbenzinen etwas Endgültiges aussagen zu wollen. Eine Folgerung ergibt sich indes aus den mitgeteilten Zahlen zwingend, nämlich, daß das Braunkohlenbenzin bei weitem nicht zur Hälfte aus Benzolkohlenwasserstoffen besteht, sondern vielleicht sogar nur einen kleinen Bruchteil an solchen enthält.

Was die Klopffestigkeit angeht, so gibt es leider noch keine einwandfreien Methoden, die die Bestimmung dieser Eigenschaft mit allgemeiner Gültigkeit gestatten. Wenn Mischungen von gewöhnlichem Benzin mit ungefähr gleichen Mengen Braunkohlenbenzin oder B. V.-Benzol sich in einer Versuchsreihe bei einer Kompression bis zu 1:6 ungefähr gleich verhielten, so bedeutet diese Tatsache noch nicht, daß das Braunkohlenbenzin in allen Fällen dem B. V.-Benzol ungefähr gleichgesetzt werden könnte; diese Quasigleichheit ist für entsprechende Mischungen mit anders gearteten Benzin und in anderen Motoren bei dem Kompressionsverhältnis 1:6 nicht ohne weiteres voraussetzen und trifft vielleicht bei einer über 1:6 gesteigerten Kompression überhaupt nicht zu.

Zur Ausschaltung eines naheliegenden Mißverständnisses betone ich schließlich, daß aus der Aufstellung von Gleichungen zwischen Benzin und Benzolen einerseits und klopffestem Benzin andererseits nicht etwa der Schluß gezogen werden kann, das Vergleichsbenzin enthielte soviel Aromaten wie das angewandte Benzol. Die Klopffestigkeit eines Benzins setzt sich vielmehr — abgesehen von anderen Faktoren — aus der Wirkung der Aromaten und der Olefine zusammen. Auch aus der Klopffestigkeitsbestimmung läßt sich daher im vorliegenden Falle kein Schluß auf den Gehalt des Braunkohlenbenzins an Aromaten (Benzolkohlenwasserstoffen) herleiten. —

Diese Ausführungen sollen natürlich nicht eine abfällige Kritik an der Qualität des Braunkohlenbenzins vorstellen, sie sollen vielmehr nur zu den bisher bekanntgewordenen Eigenschaften Stellung nehmen und

einer einseitigen Auslegung vorbeugen; denn selbst den nicht zutreffenden Fall angenommen, das Braunkohlenbenzin enthielte wirklich über 50% Aromaten und seine Klopffestigkeit wäre in allen Fällen gleich der des Benzols, so würde sich dadurch meine Stellungnahme in der nun zu besprechenden Frage der Bezeichnungsart für dieses Erzeugnis in keiner Weise ändern.

Zwar hat die „Benzol“ genannte Verbindung im Laufe der Zeit sich manche Wandlungen des Namens gefallen lassen müssen. Jetzt aber und schon seit vielen Jahren versteht man wissenschaftlich unter Benzol ausnahmslos einen genau gekennzeichneten, ringförmigen Kohlenwasserstoff, das Anfangsglied der aromatischen Reihe. In der Technik und im Handel wendet man heute den Begriff Benzol nicht nur auf die Verbindung C_6H_6 im reinen oder fast reinen Zustande an, sondern hat ihn auch auf die Benzol-Homologen, die unter 200° sieden, ausgedehnt. Man spricht also von Reinbenzol einerseits und 90er Benzol, Motorenbenzol, Lösungsbenzol, Schwerbenzol usw. andererseits.

Im Gegensatz dazu bezeichnete Mitscherlich⁴⁾ die Verbindung auch als Benzin, und noch Ende des vorigen Jahrhunderts hat man bei der Destillation des Leichtöles aus Steinkohlenteer von „Benzin“-Fraktionen gesprochen. So finden sich in den ersten Auflagen der Werke von G. Schultz „Die Chemie des Steinkohlenteers“ (1882) und von G. Lunge „Die Industrie des Steinkohlenteers“ (1882) entsprechende Hinweise, z. B. im Lunge S. 231 bei der 2. Rektifikation der Leichtölnaphtha:

- Produkt bis 120° enthält Benzol und Toluol, kommt zu den entsprechenden Produkten aus Vorlauf.
- Produkt 120—127° gibt Benzin Nr. 1 zur Fleckenreinigung.
- Produkt 127—140° gibt Benzin Nr. 2.
- Produkt 140—150° gibt Benzin Nr. 3.

Die gleiche Angabe steht auch in der 3. Auflage von 1888; in der 1900 erschienenen, von Köhler bearbeiteten 4. Auflage kann man auf Seite 661 lesen:

„Die Unterscheidung von Steinkohlenteerbenzol oder -naphtha von den leichten Ölen aus Rohpetroleum, Braunkohle, Schieferöl usw., welche man ebenfalls häufig als Benzin, Naphtha u. dgl. bezeichnet und welche außerdem als Verfälschungen der ersteren vorkommen können, ist keine schwere Aufgabe.“

Vor dem Kriege kannte man auch die heutigen Lösungsbenzole I und II meist nur unter den Namen Solventnaphtha I und II. Kurzum, wenn man auch früher für Benzol und Benzole verschiedene andere Namen, wie Benzin und Naphtha gebrauchte, so ist es doch heute — und man kann sagen erfreulicherweise — gelungen, ganz allgemein dahin zu kommen, die Bezeichnung „Benzol“ oder „Benzole“ völlig eindeutig und sachgemäß nur den leichtsiedenden aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie sie im wesentlichen aus den Gasen und dem Leichtöl bei der Hochtemperaturverkokung der Steinkohle gewonnen werden, vorzubehalten.

Man hat also aus den umfassenden Gattungsbegriffen „Benzin“ und „Naphtha“, unter die früher meist alle leichtsiedenden Kohlenwasserstoffe fielen, eine nach ihrer Zusammensetzung genau definierbare Gruppe herausgelöst und sie als „Benzol“ festgelegt.

Gegenüber diesem Fortschritt in der wissenschaftlich begründeten Nomenklatur würde die Maßnahme, Braunkohlenbenzin als Braunkohlenbenzol zu be-

³⁾ Erdöl u. Teer III, S. 141.

⁴⁾ LIEBIGS ANN. 9, 39 [1834].

zeichnen, einen offensichtlichen Rückschritt bedeuten und wieder Verwirrung in mühsam geklärte Begriffe bringen. Wie gesagt, umschließt anderseits der Begriff „Benzin“ eine große Anzahl verschiedenartiger Kohlenwasserstoffe, gleichgültig, ob paraffinischer, olefinischer, naphthenischer und — im Gemisch mit diesen — auch aromatischer Natur, sofern sie nur bis gegen 200° sieden.

Niemand hat je daran gedacht, die leichtsiedenden Anteile aus Borneo-, Sumatra-, Java- oder Japan-Erdöl wegen ihres häufig ziemlich hohen Gehaltes an Aromaten als „Benzol“ zu bezeichnen, obwohl früher in Deutschland das Borneobenzin zur Gewinnung von reinem Toluol verwendet wurde. Im Handel ist ein solches Benzin z. B. unter der Bezeichnung „Sangajol“, hergeleitet von der Fundstätte Sanga-Sanga, Ost-Borneo. Ebenso wenig hat der Benzol-Verband das Gemisch aus etwa gleichen Teilen Benzol und Benzin unter der Bezeichnung „Benzol“ herausgebracht; er gab diesem Gemisch vielmehr ebenfalls einen Phantasienamen, nämlich „Aral“. Dasselbe gilt von den durch thermische

Zersetzung (Cracking) gewonnenen Betriebsstoffen, deren Zusammensetzung mit der Art des Ausgangsmaterials und je nach den Versuchsbedingungen in weiten Grenzen wechselt, die aber stets nur als Crackbenzine oder mit Markennamen bezeichnet werden. Zum Vergleich zu den vorher mitgeteilten Analysen von Braunkohlenbenzinen mögen einige Analysen von Crackbenzinen folgen, die aus verschiedenen Rohstoffen nach abweichenden Methoden erhalten wurden. (Siehe vorstehende Tabelle.)

Selbst aus der Steinkohle kann man bekanntlich bei vorsichtigem Erhitzen auf 300–350° (Tieftemperaturverkokung) ein Steinkohlenbenzin erzielen, das nur wenig aromatische Kohlenwasserstoffe — höchstens 3% Benzol — enthält und dem russischen Erdölbenzin recht ähnlich ist; die Fraktion 60–100° hat das niedrige spezifische Gewicht 0,718–0,720 bei 15° und gefriert erst unter –100°⁷⁾. Wenn dagegen Schütz⁸⁾ in den Leichtölanteilen eines technisch hergestellten Tieftemperaturteeres in der Hauptsache aromatische Kohlenwasserstoffe und nur nebenbei hydroaromatische Verbindungen feststellte, so dürfte dieser anscheinende Widerspruch auf eine nachträgliche Überhitzung der Dämpfe im Ofen zurückzuführen sein. Die Bildung derartiger Übergangsstoffe ist ja auch durchaus verständlich, wenn man an die neueren Theorien über die Bildung des Hochtemperaturteeres und über die Vorgänge beim Crackprozeß und bei der Kohlehydrierung denkt.

Da das Benzol ganz eindeutig definiert ist, wird man unter Benzol stets die gleiche Verbindung oder das gleiche Gemisch von Verbindungen verstehen, aus welcher Quelle es auch immer stammt. So würde man auch von Braunkohlenbenzol sprechen können, wenn man nach dem Vorschlage von Fischer und Schrader⁹⁾ die Braunkohlenphenole bei 750–780° zu Benzolkohlenwasserstoffen abbaute, dadurch also die Bedingungen nachahmte, die bei der Verkokung der Steinkohle im Koksofen oder in der Gasretorte herrschen und bei denen Urteerphenole gleichfalls in Benzole umgewandelt werden.

Durchaus abwegig muß es jedoch vom wissenschaftlich-chemischen Standpunkte aus erscheinen, nun auch das aus Schwelgasen oder Braunkohlenteerleichtölen gewonnene Braunkohlenbenzin wegen seines Gehaltes an Aromaten und seiner erheblichen Klopffestigkeit als ein Braunkohlenbenzol bezeichnen zu wollen. Glaubt man den motorischen Eigenschaften dieses Produktes mit dem Namen „Benzin“ nicht gerecht werden zu können, so bleibt der Ausweg der Wahl einer Phantasiebezeichnung. [A. 60.]

| | Ole- fine: | Aro- maten: | Naph- thene: | Paraf- fine: |
|--|---------------|----------------|-----------------|-----------------|
| I. Egloff u. Morrell ⁵⁾ : aus Ventura-Öl d = 0,76 | 20,4 | 23,0 | 12,1 | 44,5 |
| II. F. H. Gardner ⁶⁾ : | | | | |
| a) Crackung unt. hohem Druck: | | | | |
| 1. Crackbenzin eines Erdöl-Petroleums | 24 | 9 | 35 | 32 |
| 2. Crackbenzin eines Petroleums aus schottischem Schieferöl | 39 | 8,5 | 9 | 43,5 |
| b) Crackung unter nied- rigem Druck: | | | | |
| 1. Crackbenzin a. d. Rückstand eines naphthenbasischen Rohöles | 36 | 6,5 | 11,5 | 46 |
| 2. Crackbenzin aus leicht. Gasöl eines gemischt basischen Rohöles | 30 | 8,5 | 15 | 46,5 |
| 3. Crackbenzin aus schwerem Gasöl eines gemischt bas. Rohöles | 41 | 6,5 | 9 | 43,5 |
| 4. Crackbenzin a. d. Rückstand eines gemischt basischen Rohöles | 45 | 6 | 8 | 41 |

⁵⁾ Nat. Petr. News 19, Nr. 32, S. 76 [1927]. Ref. „Erdöl u. Teer“ III, S. 665.

⁶⁾ Petroleum-Times, S. 669 (13. 10. 1928). Ref. „Erdöl u. Teer“ IV, S. 633.

⁷⁾ Fischer, Ges. Abhandlg. z. Kenntn. d. Kohle, Bd. VIII, S. 578; Brennstoff-Chem. 4, 49 [1923].

⁸⁾ Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 162 [1923].

⁹⁾ Brennstoff-Chem. 3, 307 [1922], (Ges. Abhdlg. VIII, 559).

Über die Bestimmung kleinster Quecksilbermengen.

Bemerkungen zur Mitteilung von Dr. R. Thilenius und Dr. R. Winzer¹⁾.

Von Alfred Stock und Wilhelm Zimmermann.

Chemisches Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.

Die Herren Dr. Thilenius und Dr. Winzer beschäftigen sich in ihrer oben genannten, im letzten Hefte dieser Zeitschrift veröffentlichten Mitteilung u. a. mit der ungünstigen

Wirkung, die Säuren, Basen und Salze auf die colorimetrische Bestimmung kleinster Quecksilbermengen mit Diphenylcarbazon ausüben. Wir hatten in unserer einschlägigen Mitteilung²⁾ auf diesen Umstand bereits eindringlich hingewiesen und empfohlen, der zu colorimetrierenden Lösung zur Unschädlichmachung der im Gange der Analyse auftretenden Säure etwas Harnstoff zuzusetzen. Thilenius und Winzer behaupten nun, daß der Harnstoff wirkungslos sei, und glauben dies durch einige Versuche und pH-Messungen bewiesen zu haben (S. 285). Danach könnte es scheinen, als hätten wir den Harnstoffzusatz ohne jeden Grund empfohlen. So steht es aber keineswegs; der Irrtum liegt auf der anderen Seite.

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 42, 284 [1929].

²⁾ Ebenda 41, 547 [1928].