

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. Ebensowenig 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

	Olefine:	Aromaten:	Naphthene:	Paraf-fine:
I. Egloff u. Morrell <sup>5)</sup> : aus Ventura-Öl d = 0,76	20,4	23,0	12,1	44,5
II. F. H. Gardner <sup>6)</sup> :				
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 niedrigem 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

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

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

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°<sup>7)</sup>). Wenn dagegen Schütz<sup>8)</sup> 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 Vorschlag von Fischer und Schrader<sup>9)</sup> die Braunkohlenphenole bei 750—780° zu Benzolkohlenwasserstoffen abbaut, dadurch also die Bedingungen nachahmte, die bei der Verkokung der Steinkohle im Koksofen oder in der Gasretorte herrschen und bei denen Urterphenole 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.]

<sup>7)</sup> Fischer, Ges. Abhandl. z. Kenntn. d. Kohle, Bd. VIII, S. 578; Brennstoff-Chem. 4, 49 [1923].

<sup>8)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 162 [1923].

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

## Über die Bestimmung kleinster Quecksilbermengen.

Bemerkungen zur Mitteilung von Dr. R. Thilenius und Dr. R. Winzer<sup>1)</sup>.

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 Heft 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 Mitteilung<sup>2)</sup> 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.

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 42, 284 [1929].

<sup>2)</sup> Ebenda 41, 547 [1928].

Etwas Salzsäure entsteht unvermeidlicherweise, wie von Thilenius und Winzer auseinandersetzt wird, beim Überführen des im Laufe der Analyse erhaltenen Quecksilbers in Quecksilber(II)-chlorid mit wässriger Chlorlösung. Chlor und Wasser geben ja neben anderem immer auch Salzsäure. Um deren Menge recht klein zu halten, kommt es bei der Analyse darauf an, die Chlorierung des Quecksilbers mit möglichst wenig Chlor vorzunehmen. Wir verfahren immer so, daß wir das Quecksilber mit  $\frac{1}{4}$  ccm Wasser überschichtet (vgl. a. a. O., S. 548), in dieses einige Chlorbläschen einleiteten und nach Lösen des Quecksilbers den Chlorüberschuß sofort durch Luftpumpe verdrängten. Wir gaben diese Einzelheiten in unserer letzten Mitteilung nicht an, weil wir damals ihre Bedeutung noch nicht so kannten wie heute. Wir teilten sie aber anderen und auch Thilenius und Winzer mit, worauf diese selbst hinweisen.

Wenn Thilenius und Winzer bei ihren Versuchen über die Beeinflussung von pH durch Harnstoffzusatz fanden, daß dieser fast keine Wirkung äußerte, so liegt dies daran, daß sie von gesättigtem Chlorwasser ausgingen, also unter anderen Bedingungen arbeiteten, als es im Laufe der Analyse geschieht. Die pH-Zahl stieg, als sie 5 ccm einer solchen (aus gesättigtem Chlorwasser dargestellten und stark sauren) „entchlorten Lösung“ von  $pH = 2,36$  mit 1 ccm gesättigter Harnstofflösung versetzten, nur auf 2,46 und nach Zugeben von 5 ccm Harnstofflösung auf 2,56, das sind noch immer Säurekonzentrationen, die die colorimetrische Quecksilberbestimmung unmöglich machen.

Dagegen übt unter den Verhältnissen, wie sie bei der Analyse herrschen, der Harnstoffzusatz einen unbestreitbar günstigen Einfluß aus<sup>3)</sup>, wie der folgende einfache Versuch dargetut, den jeder ohne Mühe wiederholen kann.

In 100 ccm verdünnter Quecksilber(II)-chloridlösung (im Kubikzentimeter 1 γ Quecksilber) werden 50–60 Blasen Chlor geleitet. Man bläst alsbald Luft hindurch, bis der Chlorgeruch verschwunden ist, was einige Stunden erfordert. Nun nimmt man je 2 ccm dieser Flüssigkeit und versetzt eine Probe (I) ohne weiteres mit einem Tropfen gesättigter alkoholischer Diphenyl-

<sup>3)</sup> Wie deutlich kleine H-Konzentrationen durch den Harnstoff beeinflußt werden, beweist auch die Angabe von Thilenius und Winzer, daß ihre Harnstofflösung  $pH = 7,02$  hatte, während pH bei ihrem „Lösungswasser“, das offenbar auch für die Herstellung der Harnstofflösung verwendet wurde, 4,1 gewesen war.

carbazon-Lösung<sup>4)</sup>, eine andere (II), nachdem 4 Tropfen kaltgesättigter Harnstofflösung hinzugefügt waren. Probe II ist von Anfang an stärker blau gefärbt als I; ihre Farbe ist noch nach 20 Minuten kaum verändert, während die Farbe von I schon in 10 Minuten ausbleicht, den blauen Ton fast ganz verliert und derjenigen einer entsprechend verdünnten Diphenylcarbazolösung ähnlich wird. Unterläßt man die Vorbehandlung mit Chlor, so beeinflußt der Harnstoff die Färbung nicht, wie auch Thilenius und Winzer erwähnen.

Also muß es beim Harnstoffzusatz bleiben, wenn bei der Analyse die Chlorierung des Quecksilbers unter Wasser vorgenommen wurde. Chloriert man nach der Vorschrift von Thilenius und Winzer trocken, so wird die Salzsäurebildung vermieden. Dies ist bei kleinsten Quecksilbermengen eine begrüßenswerte Verbesserung, für die man die Verlängerung<sup>5)</sup> der ohnehin schon recht zeitraubenden Analyse in Kauf nehmen soll. Bei Quecksilbermengen über 0,5 γ bietet das neue Verfahren nach unseren Erfahrungen keine nennenswerten Vorteile, so daß wir in diesen Fällen weiter die nasse Chlorierung verwenden.

Die Benutzung des von Thilenius und Winzer empfohlenen Kompensationscolorimeters nach Bürker ist gewiß gut. Doch haben wir auch mit dem einfachen Dubosc-Colorimeter (mit nur  $\frac{1}{4}$  ccm Flüssigkeit bei 50 mm Schichttiefe) durchaus befriedigende Erfahrungen gemacht, wenn nach unserer Vorschrift bei gelbem Lichte colorimetriert wird. Daß die Glaströge sauber gehalten werden, ist eine Selbstverständlichkeit.

Wie Thilenius kürzlich mitteilte, ist es ihm und Winzer inzwischen gelungen, das zu bestimmende Quecksilber zu einem einzigen ausmeßbaren Tropfen zu vereinigen, ein Gegenstück zu der bekannten, auch jüngst von Haber und Jaenicke bei der Untersuchung des Meerwassers benutzten Bestimmung kleinsten Goldmengen. Damit wäre ein beträchtlicher Fortschritt in der Analyse kleinsten Quecksilbermengen erreicht und die umständliche colorimetrische Bestimmung entbehrlich gemacht.

<sup>4)</sup> Das Carbazon ist jetzt in geeigneter Beschaffenheit von E. Merck, Darmstadt, oder von Dr. Fraenkel und Dr. Landau, Berlin N 54, zu beziehen.

<sup>5)</sup> Wir fanden es zweckmäßig, das Sublimieren des Quecksilber(II)-chlorides 2 Stunden über die von Thilenius und Winzer angegebene Zeit (2 bis 3 Stunden) hinaus auszudehnen. Sonst war die Kondensation des Chlorids in der gekühlten Zone manchmal noch unvollständig.

sind. Auch weniger bedeutungsvolle Fragen sind noch nicht endgültig gelöst. So wird versucht, aus Holz, abweichend von den alten eingeführten Verfahren, Halbstoffe zu gewinnen, die in der Herstellung billiger sind.

Vortr. bespricht kurz die Bestrebungen, bisher wenig verwendete Holzarten zu verwenden, ferner Vorschläge, die Art der Kochung zu verändern, die kontinuierlichen Kochverfahren und dergleichen und die Verwendung neuerer Aufschließungsmittel, die von verschiedenen Erfindern empfohlen werden. Ausführlicher bespricht er dann die Vorschläge, um Halbstoffe zu erzeugen, wobei die Verwendung von Holz in Kloben mit nachherigem Verschleifen und die Verwendung von Holzspänen, die chemisch behandelt und nachher mechanisch zerfasert werden, getrennt besprochen wird.

An Hand der einschlägigen Patentveröffentlichungen werden die verschiedenen Verfahren erwähnt. Stoffproben, die nach dem Mason-Verfahren (Explosionsverfahren), ferner durch Vorbehandlung des Holzes vor dem Verschleifen mit alkalischen Laugen, durch Chlorieren, durch Behandlung von Holzspänen mit alkalischen und sauren Aufschlußmitteln und nachheriger Bearbeitung in der Stangenmühle erzeugt wurden, wurden gezeigt, ebenso Skizzen der Kochverfahren mit zwangsläufiger Zirkulation der Laugen. —

In der Diskussion stellte Prof. Schwalbe fest, daß die Bezeichnung „Halbstoff“ insofern eine gewisse Begriffsverwirrung darstelle, als man zu unterscheiden hätte zwischen Halbstoffen für die Papierfabrikation im Gegensatz zu Ganzstoffen und zwischen aus Holz und anderen Rohmaterialien durch mäßige chemische und nachfolgende mechanische Bearbeitung

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Erste diesjährige Sitzung der Berliner Bezirksgruppe des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure

am 8. März im Verein Deutscher Ingenieure, Berlin.

Anwesend waren 18 Herren.

Dr. A. St. Klein, Berlin-Dahlem: „Neue Verfahren zur Herstellung von Papierstoff aus Holz.“

Vortr. weist darauf hin, daß die Hauptbestandteile des Holzes, Cellulose und Lignin, in ihrer chemischen Zusammensetzung noch nicht erkannt sind, weil die bisherigen Feststellungen noch umstritten sind. Auch die Ursachen, weshalb ein Papierstoff festeres Papier liefert als ein anderer, sind unbekannt. Von der chemischen Zusammensetzung des Papierstoffes allein hängt die Festigkeit keinesfalls ab, auch von der Länge und Dicke der Fasern wird die Festigkeit nicht bestimmt, weil man auch aus kürzeren Fasern festeres Papier bekommt als aus langen Fasern. Er weist darauf hin, daß z. B. beim Sulfitkochen verhältnismäßig kurze Zeit vor Beendigung der Kochung anderer Stoff erhalten wird, als wenn die Kochung richtig zu Ende geführt wird, und auch anderer Stoff erhalten wird, wenn eine Überkochung stattgefunden hat, wobei die chemische Zusammensetzung solcher verschiedener Stoffe kaum voneinander abweicht.

Die Ursachen dieser und ähnlicher Feststellungen sind nicht bekannt. Es gibt demnach grundlegende Fragen, die ungeklärt