

Kapitel IX.

Analyse des Brennschiefers.

Die Laboratoriumsuntersuchung des Brennschiefers zu technischen Zwecken beschränkt sich vorläufig auf die Bestimmungen der Feuchtigkeit, des Aschengehalts und der Ölausbeute. Seine übrigen Eigenschaften bleiben gewöhnlich unbeachtet, weil keine direkte Notwendigkeit zu ihrer Kenntnis vorliegt. Im Folgenden werden wir dennoch die Methoden der kalorimetrischen Verbrennung und der Elementaranalyse berühren, da man sich mit diesen Bestimmungen immerhin häufiger zu beschäftigen hat und weil bei ihnen Besonderheiten vorkommen, deren Kenntnis erforderlich ist.

Die Probenentnahme.

Die Probenentnahme von feinem Brennschiefer dritter Sorte ist nicht schwierig und bedarf keiner näheren Erörterung, wogegen die richtige Entnahme einer mittleren Probe von stückigem Brennschiefer erster Sorte aus Lagern oder Waggons nicht so leicht ist. Der Brennschiefer ist nämlich nicht homogen. Er besitzt eine aschenärmere Schicht E und eine aschenreiche Schicht D. Ausserdem finden sich in jeder Schicht bituminöse Kalkkonkretionen, die man an der Förderstelle wohl zu entfernen versucht, die aber teilweise dennoch im Fördergut, besonders in den grossen Stücken, verbleiben. Nimmt man aus einem Waggon einige einzelne Stücke als Probe, so kann man zufällig an einen Brocken der besten E-Schicht oder an ein konkretionsreiches Stück geraten. Die Analysenresultate sind in beiden Fällen vollkommen verschieden. Man muss also versuchen, die aus Obigem sich ergebende Irrtumsmöglichkeit durch die Wahl einer grösseren Probenmenge zu verringern. Es verbietet sich, als Probe nur die bequemen Stücke von mittlerer Grösse

zu wählen, denn jede Stückgrösse hat ihren eigenen, bestimmten Aschengehalt, der von der Förderungsart abhängig ist. Zum Beispiel enthält der im Tiefbau durch Sprengung gewonnene Brennschiefer von etwa Nussgrösse ziemlich viel feinen Kalkstaub, welcher in den grösseren Stücken fehlt, aber den Aschengehalt der nussgrossen Brennschiefersorte steigert. Noch mehr Mineralstaub enthält die dritte Sorte, welche von den Sprengstoffen fein zertrümmert wird. Bei der Probenentnahme darf also keine bewusste Wahl gelten, sondern bei der Verladung oder Ausladung der Waggons muss z. B. jede 20. Schaufel voll auf einen Haufen zur nachträglichen Durchmischung und Probenentnahme geworfen werden.

Je kleiner die Korngrösse ist, desto sicherer ist die Probe eine mittlere. Eine Probenentnahme aus den Waggons mit dem Probepfeiler nach der in Koksfabriken gebräuchlichen Methode ist für den Brennschiefer ausgeschlossen: die Grösse der Stücke erlaubt das nicht. Ausserdem sind noch heute für den Brennschiefertransport die unbequemen, geschlossenen gewöhnlichen Frachtwagen in Gebrauch, die mit Brennschiefer bis zu 1,2 m Höhe gefüllt sind und wo das Operieren mit einem langen Probenentnahmerohr unmöglich ist. Aus demselben Grunde kann wegen mangelnden Raumes auch mit dem Spaten aus einem fertig geladenen Waggon keine richtige Probe entnommen werden, abgesehen davon, dass eine solche Probenentnahme viel Zeit beanspruchen würde.

Wenn eine Probe vor der Abfertigung des Brennschiefers aus der Grube genommen werden soll, so bleibt nichts anderes übrig, als von den auf der Verladeplattform liegenden Haufen Proben vor dem Verladen zu entnehmen oder beim Einschaufeln in den Waggon in danebengestellte Kisten in bestimmten gleichen Abständen einen Spaten voll zur Probenentnahme abzuwerfen. Da aber der Brennschiefer nicht gleichmässig ist, ist immerhin auch bei dieser Weise der Probenentnahme die Garantie für einen absoluten Durchschnittswert der Probe nicht gross. Dieser Schwierigkeiten wegen schwanken auch die Analysenergebnisse für die einzelnen Waggonladungen in Abhängigkeit davon, wieviel Stücke aus den einzelnen Waggons in die Probe gerieten und zu welcher Schicht sie gehörten. Sicherer sind schon die Analysenmittelwerte einer ganzen Woche und noch sicherer die Mittelwerte eines Monats. Die Ausführung einer

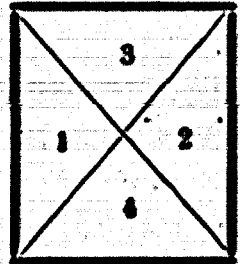
Analyse und die Wertung des Brennschiefers nach den Proben von den einzelnen Waggonladungen I. Sorte ist zu sehr dem Zufall und dem Irrtum unterworfen.

Für die Probenentnahme ist bei uns folgende Vorschrift erlassen:

Von jedem Waggon müssen während des Verladens ungefähr 35 kg zur Probe entnommen werden. Bei der Probenentnahme während des Verladens darf nicht gewählt werden, von wo ein Stück entnommen wird, sondern es muss von der Schaufel voll, die gerade in den Waggon geworfen werden soll, die Hälfte oder ein Viertel entnommen werden. Vorzuziehen ist häufiger, aber weniger auf einmal zu nehmen, dann erhält man am sichersten eine mittlere Probe. Wenn auf eine offene Plattform verladen wird und wenn das Wetter regnerisch ist oder wenn es schneit, muss der Kasten mit dem Probematerial in eine geschützte, trockne Ecke des Waggons gestellt werden. Weist der zu verladende Brennschiefer sehr grosse Stücke auf, so müssen die Stücke zur Probenentnahme zerkleinert und geteilt werden. Die Grösse der Stücke, die in die einzelnen Probekästen kommen, muss etwa 0,2—0,5 kg betragen, das macht etwa 50—60 Stück Brennschiefer in jedem Probekasten.

Wenn das Verladen in den Zug beendet ist, wird der Inhalt aller Probekästen aus den einzelnen Waggons an einem Ort zusammengeschüttet und man schreitet zur Entnahme einer einzigen Mittelprobe. Dazu muss der ganze Haufen gründlich und zu wiederholten Malen in allen Richtungen und von unten nach oben durchgeschaufelt werden, bis man annehmen kann, dass der aus sämtlichen Probekästen zusammengeschüttete Inhalt vollkommen gleichmässig vermischt ist.

Nun wird aus dem Material eine quadratische Fläche (siehe nebenstehende Zeichnung) gebildet und durch Diagonalen in 4 Teile geteilt. Zur Weiterverarbeitung werden die Teile 1 und 2 oder 3 und 4 genommen, während das Ubrige zurück auf die Plattform gebracht wird. Die genommene Menge (Teil 1 und 2 oder 3 und 4) wird zerkleinert und wiederum in derselben Weise quadratisch eingeteilt. Die hiervon genommenen Teile werden wieder kleiner gestampft, bis die Stücke etwa die Grösse kleiner Äpfel erreicht haben, und das Material wird mit Hilfe der Quadrate solange in gleicher Weise weitergeteilt, bis ein



einzigster Kasten voll endgültiger Probe übrigbleibt. Diese Menge wird im Mörser bis auf Erbsengröße zerstampft und wiederum auf dem Quadratwege soweit geteilt, bis 8 kg Probe übrigbleiben, die in einer Blechdose ins Laboratorium geschickt werden.

Jedem Kasten oder jeder Dose, die ins Laboratorium geschickt werden, muss ein deutlich geschriebener Zettel beiliegen, der folgende Angaben aufweist: Gruben- oder Ladeplattformnummer, Sorte, Waggonnummer und Versandziel des Brennschiefers.

Die auf diese oder ähnliche Weise entnommene Probe muss möglichst schnell zu einer für die Analyse tauglichen Feinheit verarbeitet werden, damit inzwischen keine Feuchtigkeit verdampfen kann, und dann in ein dichtschiessendes Glas- oder Blechgefäss gebracht werden.

Für die erste Zerkleinerung des Probenmaterials ist auf der Verladeplattform ein geschlossener, ungeheizter Raum vorhanden, wo ein grosser Stampfmörser, ein Zerkleinerungs- und Misch-tisch, wie auch kleinere Mörser und Siebe zur Verfügung stehen. Die Form und Grössenverhältnisse von Mörser und Pistill sind aus den Abbildungen 47 u. 48 zu ersehen.

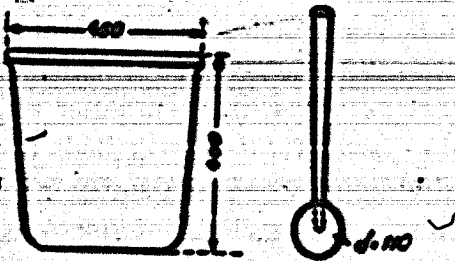


Abb. 47. Grosser Stampfmörser mit Pistill zur Zerkleinerung von Probrennschiefermaterial.

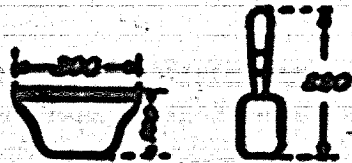


Abb. 48. Kleinerer Mörser mit Pistill mit derselben Bestimmung wie auf Abb. 47.

In die mit einer Schraube versehene Pistillöffnung wird ein Metallrohrende eingeschraubt, an das noch ein Holzstiel als Griff befestigt wird. Im grossen Mörser werden die grossen Stücke gestampft. Die kleinen Mörser dienen dazu, das Material fein zu zerreiben.

Der Tisch ist aus starkem Holz und mit dickem Blech beschlagen. Die Platte hat ringherum einen Rand, der an einer Ecke unterbrochen ist — durch diese Pistillöffnung wird das überschüssige Material abgeschoben.

Das Zerkleinerungsschema ist in der oben angeführten Vorschrift festgelegt.

Bei der Probenentnahme aus einer hohen Lagerstelle muss zwecks Feststellung ihres Wertes noch die Verschiedenheit der Schichten im Auge behalten werden; wenn beim Abladen an der Lagerstelle das Ladegut von oben nach unten gerollt ist, — zum Beispiel, wenn der Zug über das Lager geführt hat und das Abladen durch Auskippen der Waggonn über dem Lageraum bewerkstelligt wurde, so liegen die grösseren und schwereren, d. h. die aschenreicheren Stücke unten und an den Rändern des Lagerhügels, weil sie, begreiflicher Weise, weiter rollen als die leichten und an der Spitze und an den Seiten des Lagerhügels nicht haften bleiben können. Daher ist der Wert des Materials im Lagerhügel oben besser — unten schlechter. Von einem solchen Lager muss die Probe also von der Spitze, aus der Mitte und unten von den Seiten und vom Grunde genommen werden.

Zur Herstellung einer mittleren Probe aus grösseren Schiefermengen empfiehlt sich die Verwendung eines Probenehmers, wie z. B. der „Kaskaden-Probenehmer“ von N. Potter („Brennstoff-Chemie 1933, 477“) (Abb. 49).



Abb. 49.
Apparat zur
Probenent-
nahme nach
N. Potter.

Bestimmung der Feuchtigkeit im Brennschiefer.

Zwei Arten von Feuchtigkeitsbestimmung sind zu unterscheiden: die technische und die analytische. Die erstere Art besteht in der täglichen serienmässigen Kontrolle des Brennschiefers durch den Förderer, das Kraftwerk, die Ölfabrik usw.; die zweite in der Feuchtigkeitsbestimmung für Laboratoriumszwecke bei der Elementaranalyse, bei kalorimetrischen Verbrennungen usw.

Im ersten Falle entspricht die Genauigkeit der Resultate der allgemeinen Genauigkeit der übrigen Manipulationsbestimmungen, wie zum Beispiel jener der Entnahme einer mittleren Probe, und kann natürlich nicht hervorragend sein. Aus stückigem Brennschiefer in Waggonn, Lagern oder Haufen gelingt es auf keine Weise mittlere Proben so zu entnehmen, dass bei zwei Analysen Analysenwerte bis auf 0,1% übereinstimmen. Schon

eine Übereinstimmung von 0,5% ist als durchaus befriedigend anzusehen. Deswegen sollten auch die übrigen Analysenwerte, wie Feuchtigkeits- und Aschengehalt, nur bis zu einer Genauigkeit von 0,1% angegeben werden, wobei auch dieses Zehntel bei einer Wiederholung der Analyse selten übereinstimmend zu erhalten ist. Technische Analysen, deren Werte mit einer Genauigkeit von 0,01% angegeben werden, sind als ein Produkt von Unerfahrenheit oder mathematischem Unverständnis zu werten.

Die gewichtsanalytische Bestimmung der Feuchtigkeit muss jedoch mit der grössten Sorgfalt bis zu einer Genauigkeit von 0,01% ausgeführt werden.

Zur technischen Bestimmung der Feuchtigkeit wiegt man 50 g Brennschiefer in einer niedrigen Metallschachtel von $150 \times 90 \times 20$ mm ab. Die Schachtel selbst wiegt 40–50 g und ist aus dünnem Kupferblech hergestellt und vernickelt; sie gewinnt dadurch ein sauberes Aussehen und bewahrt es auch für Jahre. Die Schachteln sind durch eingestanzte Zahlen fortlaufend numeriert. Eine Serie solcher Schachteln wird in einen Ofen mit den Ausmassen von wenigstens $25 \times 25 \times 30$ cm gestellt und bleibt darin für die Dauer von 1,5–3 Stunden, je nachdem das zu untersuchende Material zur trocknen I. Sorte oder zur feuchten III. Sorte gehört. Der dazu erforderliche Thermostat lässt sich aus Blech leicht selbst herstellen und mit Asbest gegen Wärmeverlust isolieren. Als Heizung kann man 50-Watt-Heizlampen mit Kohlefaden verwenden. Es ist jedoch unbedingt notwendig, den Boden der Schachteln vor der unmittelbaren Ausstrahlung der Lampen und damit vor Überhitzung durch Einsetzen eines gelochten, zweiten Bodens zu schützen.

Die Proben für die Feuchtigkeitsbestimmung werden dem Laboratorium in geschlossenen Burken oder Flaschen zugestellt und zwar bis zu einer Korngrösse zerkleinert, die ein Sieb mit 4 Öffnungen pro cm^2 passiert. Dieser Grad von Zerkleinerung muss unbedingt schon auf der Stelle der Probenentnahme herbeigeführt werden. Er genügt zur Feuchtigkeitsbestimmung, ist aber für die weitere Aschenanalyse nicht ausreichend. Für diese letztere muss die Probe unbedingt bis zu einer Korngrösse zerkleinert werden, die sich durch ein Sieb mit 900 Öffnungen im cm^2 sieben lässt. Bei Nichtbeachtung dieser Bedingung werden die Analysenwerte infolge des Vorhandenseins grösserer Kalksteinbrocken in der

Transfuder?

Probe erheblich voneinander abweichen. Vor dem Verreiben muss die Probe aber getrocknet werden, — damit beginnt also der Gang der Analyse im Laboratorium.

Wenn es nicht notwendig ist, einen Teil des analysierten Materials aufzubewahren, so kann man auch weniger als 50 g trocknen. Das Aufwiegen des Brennschiefers vor und nach dem Trocknen geschieht auf der technischen Waage, was einen Zeitgewinn bedeutet.

Nach dem Trocknen im Thermostat verbleibt in einer Probestückigen Brennschiefers noch 0,2—0,5% in einer Probe feinkörnigen Brennschiefers der III. Sorte noch 0,5—1,0% hygroskopische Feuchtigkeit. Eine Probe bis zur absoluten Trockenheit bringen zu wollen ist nicht tunlich, da sie dann gierig Feuchtigkeit anzieht.

Bei genauerer Arbeit bestimmt man die hygroskopische Feuchtigkeit ergänzend an einer Gewichtsmenge von 10 g oder 1 g auf einem Uhrglas. Bei serienmässigen Kontrollbestimmungen kann man die Hygroskopie der Substanz als Konstante betrachten und mit 0,5% bewerten, womit man sehr viel Zeit erspart. Ebenso wie bei den Gewichtsmengen für Feuchtigkeitsbestimmungen sollte man auch für Aschen- und CO₂-Analysen keine zufälligen Mengen nehmen, sondern immer die gleichen fixierten runden Mengen: für Feuchtigkeitsbestimmung — 50 g; für Aschenbestimmung — 1 g, für Kohlensäurebestimmung — 0,5 g usw. Dieser Kunstgriff verkürzt die für Berechnungen aufgewandte Zeit ausserordentlich und verhütet Zufallsversehen beim Eintragen der Daten.

Die getrocknete Probe wird dann dem Zerkleinern und Verreiben unterworfen als Vorbereitung für die Versuche der Aschen-, Hygroskopie- und CO₂-Bestimmungen. Ein Teil wird, um eventuell eine spätere Kontrolle vornehmen zu können, im Archiv aufbewahrt.

Die Xyloimethode der Feuchtigkeitsbestimmung.

Diese Methode zur Bestimmung der Feuchtigkeit im Brennschiefer ist, wenngleich sie sehr genau ist, zur technischen Analyse doch wenig geeignet, da sie eine Extraprobe der Substanz erfordert, die für eine nachherige Aschenbestimmung untauglich

wird. Darum ist es zweckmässiger, sich des Trocknens im Thermostat zu bedienen, weil die so behandelte Probe weiter zerkleinert und zur Aschenbestimmung verwandt werden kann. Im Folgenden sei ein Vergleich der Resultate der Xylolmethode mit den durch Trocknen im Thermostat und im Vakuum erhaltenen Werten gegeben.

Feuchtigkeits-%, gemessen:

Dauer des Trocknens:	im Thermostat bei 105° C, Gewichtsmenge 16,6628 g	mit Xylol, Menge 25 und 50 g	im Vakuum 10 mm Hg. bei 60° C Menge 6,45 g
2 Std.	9,18	9,12	9,10
3 „	9,15	9,12	9,15
5 „	9,11		9,12

Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich, geben alle drei Methoden der Feuchtigkeitsbestimmung praktisch gleiche Resultate. Man merkt nur, dass im Thermostat sich schon nach zwei Stunden eine gewisse geringe Gewichtszunahme zeigt. Dabei darf nicht vergessen werden, dass die Dauer des Verbleibens der trocknen Proben im Exsikkator auch von Einfluss ist¹⁾. In unserem Falle wurden alle Proben nach 1½ Std. gewogen.

Die Schnellbestimmung der Feuchtigkeit nach der Dielektrizitätskonstante ist auf Brennschiefer noch nicht angewandt worden, da die Notwendigkeit einer so grossen Schnelligkeit nicht vorlag und der Brennschiefer für den weiteren Gang der Analyse sowieso getrocknet werden muss.

Die gewichtsanalytische Methode der Feuchtigkeitsbestimmung wird mit kleineren Gewichtsmengen und bis zu 0,01% Genauigkeit ausgeführt. Wenn das Material nach dem Trocknen einer weiteren Bearbeitung unterliegen soll, so muss das Trocknen mit hohem Vakuum bei 60° C durchgeführt werden; handelt es sich aber nur um die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehalts allein, so genügt Trocknen im Thermostat bei 105°. Die Gewichtsmenge von 1 g wird auf einem Uhrglas im Thermostat bei 105° eine Stunde lang getrocknet und die gefundene Feuchtigkeit als Korrektur beim Hauptversuch in Betracht gezogen.

¹⁾ S. Tabelle, auf Seite 22.

Methoden zur Bestimmung des Aschengehalts im Brennschiefer.

Unter wirklichem Aschenprozent verstehen wir diejenige Menge an Mineralen, die in trockenem Brennschiefer vor dem Glühen enthalten ist. Bei der Aschenbestimmung wird die organische Substanz durch Glühen entfernt und im Rückstand verbleibt die mineralische Substanz, doch vollzieht sich dabei unvermeidlich auch eine gleichzeitige Veränderung der letzteren. Pyrit z. B. zersetzt sich, wird anfangs reduziert und erst später oxydiert; Sulfate werden zersetzt; Sulfide werden oxydiert; Konstitutions- und Hydratwasser der Silikate wird verflüchtigt; zweiwertiges Eisen geht teilweise in dreiwertiges über usw. Alle diese gleichzeitigen Veränderungen führen dazu, dass der Glührückstand seiner Menge nach grösser oder geringer sein kann als der ursprüngliche, wirkliche Aschengehalt. Die Aufgabe des Analytikers besteht daher im Auffinden einer Bestimmungsmethode, die es ermöglicht, dem wirklichen Aschengehalt am nächsten zu kommen. Die genaue Ermittlung des Aschenprozentos, besonders in Schiefen mit hohem Aschengehalt, ist äusserst wichtig, da die Abschätzung eines geringen Gehalts von organischer Substanz unter einer unrichtigen Aschenbestimmung stark leidet und bei der Ausführung von Elementaranalysen ein verzerrtes Bild der elementaren Zusammensetzung liefern würde. Es gibt keine wahrheitsgetreue Elementaranalyse ohne richtige Bestimmung des Aschengehalts, ebenso wie es keine richtige Einschätzung der Güte einer Kesselanlage ohne richtige Bestimmung des Aschengehalts des Brennstoffes und des Brennrückstandes gibt. Dadurch gewinnt die Ausarbeitung günstigster Methoden zur Bestimmung des Aschengehalts neben dem Interesse fürs Laboratorium auch grösste Bedeutung für die praktische Technologie.

An zwei Beispielen seien die Folgen richtig und unrichtig bestimmten Aschengehalts erläutert:

1. Angereicherter Diktyonemaschiefer mit einem Aschengehalt zu 69,32% ergab folgende Daten der Elementaranalyse:

C . . . 66,7%; H . . . 7,8%; O + S + N . . . 25,5%.

Die Verbrennungswärme des angereicherten Brennschiefers betrug 2223 cal, umgerechnet auf reine organische Substanz

7262 cal. Die Berechnung der Verbrennungswärme aus den Daten der Elementaranalyse theoretisch nach Dulong ergab 7010. Die Differenz von 252 cal liegt vollkommen in den Grenzen des Zulässigen.

II. Derselbe Brennschiefer zeigte unangereichert in einem anderen Laboratorium 83,55% Aschengehalt. Die Elementaranalyse ergab:

C 61,4%; H 7,18%; O + S + N 31,4%;

Die Verbrennungswärme betrug 1260 cal, was auf reine organische Substanz berechnet 8760 cal ausmacht. Nach Dulong ergeben sich 6384 cal. Die Differenz von 2396 cal ist unzulässig gross und deutet auf einen übermässig gross gefundenen Aschengehalt und den daraus sich ergebenden Fehler in den berechneten Daten der Elementaranalyse hin.

Dass die Verbrennungen im Verbrennungsofen selbst gleich und in beiden Fällen richtig waren, zeigt das Verhältnis C:H. Es ist von der Grösse des Aschengehalts unabhängig und wie im ersten, so im zweiten Falle gleich 8,55. Wenn trotz der richtigen Durchführung der Elementaranalyse die Werte für die Zusammensetzung der organischen Substanz in beiden Laboratorien nicht übereinstimmen, so liegt die Ursache ausschliesslich in der unrichtigen Bestimmung des Aschengehalts in einem der Laboratorien.

Übrigens würde sich auch die von uns gefundene elementare Zusammensetzung des Diktyonemaschiefers anders ergeben haben, wenn ihrer Berechnung der im Schiffchen des Verbrennungsofens gefundene Aschengehalt zugrunde gelegt worden wäre. Dieser betrug nämlich 70,28%, während das Glühen einer anderen Probe im Tiegel 69,32% ergab. Die elementare Zusammensetzung wäre dann folgende:

Bei richtigem, im Tiegel gefundenem
Aschengehalt von 69,32%:

C	66,7
H	7,8
O + S + N	25,5
	<hr/>
	100,0

Bei dem im Schiffchen gefundenen
Aschengehalt von
70,28%:

.	68,9
.	8,0
.	23,1
	<hr/>
	100,0

Ein zweites Beispiel: Untersucht wurde eine Probe Kukersit aus der Schicht B.

Im Brennschiefer fand sich in %:

CO ₂	15,0
Mineralasche	42,0
Organische Substanz	43,0
	100,0

Ölausbeute 30,2%

Verbrennungswärme 4050 cal

Auf reine organische Substanz berechnet:

Ölausbeute 70,3%

Verbrennungswärme 9774 cal

Dieses ist eine der früheren Analysen unseres Laboratoriums, im Jahre 1922 ausgeführt. Jetzt, wo es uns bekannt ist, dass die Verbrennungswärme der reinen organischen Substanz im Brennschiefer 8900 cal beträgt, müssen wir gleich zugeben, dass damals zuviel Asche gefunden worden sein muss, woraufhin auch die Ölausbeute, berechnet auf organische Substanz, sich so überaus gross — 70,3% — herausstellte. Umgekehrt, aus dem kalorimetrischen Wert 4050 cal berechnet, ergibt sich für die organische Substanz

$$\frac{4050 \cdot 100}{8900} = 46\%$$

an Stelle von 43%. Berechnet man jetzt mit dem neuen Wert 46% die Ölausbeute auf organische Substanz, so erweist sie sich zu 65,6%, d. h. gerade so hoch, wie sie sein darf. Der Ausbeutewert 70,3% war fehlerhaft und übertrieben gross infolge des unrichtig bestimmten Aschengehalts.

Betrachten wir jetzt die Methoden zur Bestimmung des Aschengehalts.

I. Die gewöhnliche technische Methode.

Der Grundgedanke dieser Methode ergibt sich aus Folgendem:

Der allgemeine Aschengehalt stellt die Summe des nach dem Glühen verbliebenen Mineralrückstandes mit der volumetrisch bestimmten Kohlensäuremenge dar.

a) Bestimmung des Mineralrückstandes (Asche).

In einem tarierten Tiegel werden genau 1,000 g vorher getrockneter Substanz gewogen und auf einem Teclu-Brenner oder im elektrischen Ofen geblüht. Falls das in letzterem Ofen geschieht, so ist noch eine Ergänzungsbestimmung erforderlich, um eine Korrektur wegen der in der Asche verbliebenen Kohlensäure vorzunehmen. Als Kontrolle für ein genügendes Durchblühen, sowohl die Temperatur, als auch die Dauer betreffend, dient der Gehalt an in der Asche zurückbleibender Kohlensäure. Temperatur und Dauer des Blühens müssen so gewählt sein, dass in der Asche nicht mehr als 0,5% CO_2 zurückbleiben.

Da dieser Gehalt aber nicht konstant ist und manchmal bis auf 1% steigt, so ist noch eine ergänzende Bestimmung dieser Kohlensäure nötig.

Weiterhin muss eine Korrektur betröfßs des Feuchtigkeitsgrads der Substanz vorgenommen werden, da der Aschengehalt auf absolut trocken Schiefer angegeben wird. Gewöhnlich verbleibt nicht mehr als 0,5% Feuchtigkeit in der Substanz, welcher Wert daher als Konstante abgezogen wird ¹⁾).

Bei einer grossen Zahl täglich auszuföhrender Bestimmungen nimmt das einzelne Durchblühen der Proben auf Gasbrennern zu viel Zeit und es ist praktischer, sich eines elektrischen Ofens zu bedienen. Wir arbeiten erfolgreich mit einem Ofen vom System Schmiedel der Firma Ströhlein.

Dieser Ofen fasst gleichzeitig 6 Porzellantiegel vom Durchmesser von ungefähr 30 mm. Die Glühstäbchen halten 300—400 Glühversuche aus. Es ist nur notwendig, sie nicht unter vollem Strom zu halten, solange sie noch neu sind. Das Blühen im Ofen dauert 40—120 Minuten, je nach der stattgefundenen Beanspruchung der Glühstäbchen.

Bei den Glühversuchen kann man Porzellantiegel benutzen, die auch noch den Vorzug der Billigkeit haben. Platingefässe werden durch die Oxydationsprodukte des mineralischen Brennschieferbestandteils angegriffen. Im elektrischen Ofen halten die Porzellantiegel lange vor, wogegen sie auf Gasbrennern schnell Risse erhalten und unbrauchbar werden.

¹⁾ Bei genaueren Arbeiten ist es unerlässlich, eine besondere Bestimmung des hygroskopischen Wassers auszuföhren.

b) Bestimmung des Kohlensäuregehalts.

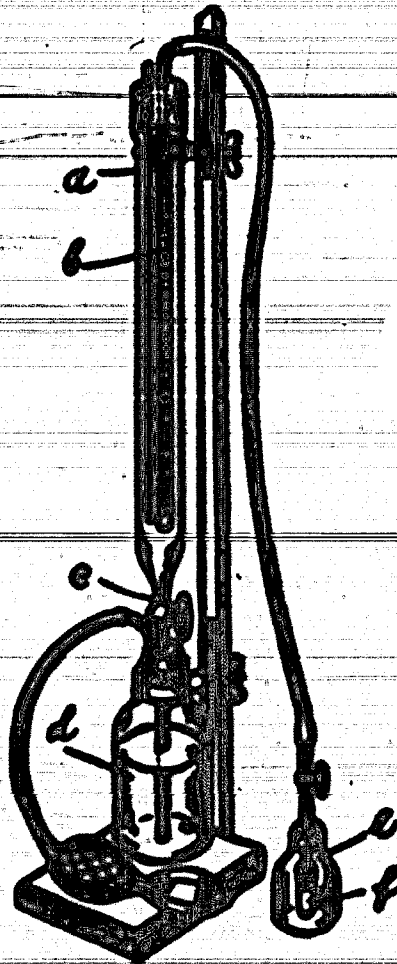
Hierzu gibt es zwei technische Methoden und eine dritte analytische genaue Bestimmungsweise. Die technischen Methoden sind folgende: eine volumetrische und eine titrimetrische. Von diesen ist die titrimetrische die durchaus schneller ausführbare und hat sich daher in den Zementfabriken eingebürgert. Die volumetrische Bestimmungsweise ist jedoch genauer.

Die gewichtsanalytische Methode wird nur bei Forschungen im Laboratorium angewandt, da sie bedeutenden Zeitaufwand erfordert.

Die volumetrische Bestimmungsweise von CO_2 und die Apparatur von Baur-Kramer.

Diese Methode und das Versuchsgerät von Baur-Kramer sind der Zementindustrie entlehnt. Eine Spezialapparatur ist nicht erforderlich. Sie lässt sich aus den in jedem Laboratorium vorhandenen Liebigkühlern und 50 cm^3 -Büretten leicht selbst zusammenstellen (siehe Abb. 50).

a — stellt einen Liebigkühler mit abgeschnittenem Ende vor, b — eine 50 cm^3 -Bürette mit $\frac{1}{10}$ Teilung. Ein langer Hahn c verbindet das untere Ende des Kühlers mit dem unteren Reservoir d, welches mit Petroleum gefüllt ist. Der obere Teil der Bürette ist durch einen dickwandigen Gummischlauch mit einer Flasche mit breitem Halse e verbunden. Diese Flasche wird mit einem Gummikork verschlossen. Durch den Kork geht ein Rohr, dessen unteres Ende in ein mit einem Kork verschlossenes, kleines Gefäß für Salzsäure hineinragt; an diesem



30. Kall - 44

Abb. 50. Apparatur von Baur-Kramer zur volumetrischen CO_2 -Bestimmung.

Gefäss ist seitlich eine Öffnung zum Ausgiessen der Säure vorhanden. Zur Ausführung des Versuchs wird in das Gefäss e 0,5 g der zu untersuchenden Substanz abgewogen und in das Reservoir f 5 cm³ 15%ige Salzsäure eingefüllt. Das Gefäss f wird nun an den kleinen Korken gesetzt und dann mit dem grossen Kork die Flasche e verschlossen. In das mit Petroleum gefüllte Reservoir d wird Luft eingepumpt, bis das Niveau des Petroleums in der Bürette und in der Umgebung die Marke 0 erreicht. Jetzt wird der Hahn c geschlossen. Das Reaktionsgefäss e wird, um es vor der Handwärme zu schützen, mit einem Handtuch erfasst und so geneigt, dass die Säure sich auf die Probe ergiesst. Das Gefäss wird dann 3—5 Minuten energisch geschüttelt, wobei durch die Gasbildung das Niveau des Petroleums sich stetig senkt. Dann lässt man das Gefäss e für einige Minuten stehen und versucht dann noch einmal, ob sich die Gasmenge durch weiteres Schütteln des Reaktionsgefässes noch vergrössert. Nach Schluss der Reaktion wird das Niveau des Petroleums ausgeglichen, Volumen, Temperatur und Druck abgelesen und werden die Korrekturen für letztere und für den Wasserdampfdruck in der Luft bei der gegebenen Temperatur vorgenommen.

Wenn die Gewichtsmenge des Untersuchungsobjektes 0,5 g betrug, so berechnet sich der Prozentgehalt an Kohlensäure im Brennschiefer nach der Formel:

$$\% \text{CO}_2 = \frac{2 \cdot (P - a) \cdot V \cdot 273 \cdot 0,001965 \cdot 100}{T \cdot 760}$$

Hier ist a — der Wasserdampfdruck bei der Versuchstemperatur; P — der Barometerdruck; T — die absolute Temperatur des Versuches und die Zahl 0,001965 das Gewicht von 1 cm³ Kohlensäure in Grammen. Nach dem Kürzen erhält die Formel folgendes Aussehen:

$$\% \text{CO}_2 = \frac{0,1411 \cdot (P - a) \cdot V}{T}$$

In der genannten Formel befindet sich als Korrektur für den Barometerdruck der Druckwert der reinen Wasserdämpfe „a“ bei der Arbeitstemperatur, welcher von dem Barometerdruck abgezogen werden muss. Obgleich der Dampfdruck des reinen Wassers bei 20° C 17,6 mm und der entsprechende Druck der 18% Salzsäurelösung nur 11,3 beträgt, braucht man doch nicht den kleineren Druck in die Formel einzusetzen, denn andererseits

hat ja die gebrauchte Sperrflüssigkeit — Petroleum — bei dieser Temperatur auch ihren Dampfdruck von 7 mm ¹⁾, was in Summa beinahe dasselbe ausmacht:

$$(760 - 17,6) = (760 - 11,3 - 7).$$

Bei den Berechnungen empfiehlt es sich, einen Logarithmenschieber zu benutzen und nur Zehntelprocente anzugeben. Die Angabe von Hundertstelprozenten ist eine mathematische Naivität; solch kleine Unterschiede können nur bei der gewichtsanalytischen Bestimmungsweise bestimmt werden.

Die mit der Baur-Kramer'schen Versuchsvorrichtung erhaltenen Werte sind kleiner als in Wirklichkeit: gewöhnlich erhält man 97—98% der theoretischen Werte. Das wird dadurch verursacht, dass erstens die kalte Salzsäure nicht alle Kohlensäure aus dem Schiefer verdrängt.

Die Ungenauigkeit hängt weiter von der Löslichkeit der Kohlensäure in der angewandten HCl-Lösung ab. Es löst sich in wässriger Lösung bei 20° 0,88 cm³ CO₂. Dementsprechend fallen auch alle Bestimmungen zu klein aus. Im allgemeinen Gange der Schieferanalyse, wo Kohlensäure und Mineralaschenbestimmungen in einer Summe zusammengefasst werden und wo Mineralasche im Tiegel immer zuviel gefunden wird, gleicht der Überschuss an mehr gefundener Mineralasche den Mangel an weniger gefundener Kohlensäure reichlich aus und ist deswegen auch eine entsprechende Korrektur für den Baur-Apparat nicht notwendig. Dort aber, wo gerade auf eine richtige Kohlensäurebestimmung Wert gelegt wird, kann der Baur'sche Apparat auch gute Dienste leisten, nur muss die Salzsäurelösung vor dem Gebrauche mit Kohlensäure gesättigt werden. Das Ergebnis dieses Kunstgriffes leuchtet aus der folgenden Bestimmung der Kohlensäure mit und ohne Sättigung der Salzsäure ein. Es wurde in ca. 0,2 reinen Marmors gefunden:

Nach der üblichen Methode	mit Kohlensäure-sättigung	theoretisch
39%—41,6%	43,5%, 43,6%, 43,8%	44%

¹⁾ Nach H. Speiers, „Technical Data on Fuel“, 1930, gilt für den Dampfdruck des Petroleums (Kerosene) $d = 0,793$ folgende Gleichung: $\text{Log } P = A - B/T$, wo $A = 6,81$ und $B = 1750$ ist. Diese Gleichung ergibt für 20° C $P = 7$ mm Hg.

V. Ora hat im „Tehnika Ajakiri“ 1933 mehrere Korrekturen für die CO_2 -Bestimmung und den komplizierten Gang ihrer Aufstellung angegeben, doch fallen alle diese Komplikationen der Auswertung aus, sobald man sich des obigen einfachen Mittels bedient.

Eine Beschreibung der Apparatur von Baur-Kramer findet sich in Lunge-Berl: Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. II. Mörtelindustrie. Allerdings darf man von den dort angeführten Tabellen zur vereinfachten Berechnung des Kohlensäuregehalts keinen Gebrauch machen; es ergeben sich zu grosse Werte.

Die Titrationsmethode.

Die Salzsäurelösung wird zu 0,5 n genommen und die Lauge zum Rücktitrieren um zweimal schwächer, also 0,25 n NaOH. Der Verlauf der Bestimmung ist folgender: in einen Erlenmeyerkolben zu 200 cm^3 wird 1 g der zu untersuchenden Substanz mit der Genauigkeit bis zu 1 mg eingewogen, dann 25 cm^3 Salzsäure von der oben genannten Konzentration zugefügt, zum Kochen erhitzt und 1 Minute sieden gelassen. Nach dem Erkalten fügt man 5—6 Tropfen Phenolphthalein hinzu und titriert die nachgebliebene freie Säure mit der erwähnten Lauge.

Wenn genau 25 cm^3 0,5 n Säure und die Lauge genau zweimal schwächer genommen wurden, so geht die Berechnung des Gewichtsprozentes an enthaltener Kohlensäure nach folgender Formel vor sich:

$$\% \text{CO}_2 = \frac{(50 - n) \cdot 0,044 \cdot 100}{2 \cdot 2 \cdot 2},$$

wobei n die beim Zurücktitrieren verbrauchte Laugenmenge in Kubikzentimetern ist. Die Einwaage der Probe ist dabei gleich 1 g. Vereinfacht lautet die Formel:

$$\% \text{CO}_2 = (50 - n) \cdot 0,55.$$

Diese Methode wird in Zementfabriken bei der Schnellbestimmung des Kohlensäuregehalts angewandt, weil dort der Zeitgewinn grossen Wert besitzt, wogegen eine gewisse Ungenauigkeit der Methode keine Rolle spielt, da die Bestimmungen Tag für Tag auf dieselbe Weise ausgeführt werden und eigentlich nur die Abweichungen von den gewöhnlichen Werten fest-

gestellt werden sollen. Daher ist es vollkommen zweckmässig, sich einer solchen vereinfachten Methode zu bedienen.

Diese Methode gibt jedoch immer zu grosse Werte für den Kohlensäuregehalt an. Das rührt daher, dass die zum Brennschiefer zugefügte Säure nicht nur zur Verdrängung der Kohlensäure verbraucht wird, sondern auch zur Zersetzung von Silikaten, von denen einige in Salzsäure löslich sind, — zur Bildung neutraler Salze, wenn im Brennschiefer basische Silikate enthalten waren. — usw.

Bei der Titration ist immer eine ganz bestimmte Zeitdauer des Kochens beizubehalten. Den Einfluss der Kochdauer zeigen folgende Daten:

% Kohlensäure, im Baur'schen Apparat bestimmt	Titriert	
13,8%	Anwärmen bis 80° C . . .	14,8%
	1 Minute gekocht . . .	15,0%
	5 Minuten „ . . .	15,1%
	10 „ „ . . .	15,2%

Die Titrationsmethode lässt sich durch Einführung einer empirischen Korrektur in einer Weise verbessern, wie sie in unserem Laboratorium angewandt wird: die Säure wird 1 n genommen, der Menge nach 20 cm³ auf 1 g Brennschiefer, die Lauge 0,5 n, und in die Formel zur Berechnung des Kohlensäureprozentages wird der Koeffizient 0,95 eingesetzt.

$$\begin{aligned} \% \text{ CO}_2 &= (20 - 0,5 n) \cdot 0,022 \cdot 100 \cdot 0,95 = \\ &= (20 - 0,5) \cdot 2,09. \end{aligned}$$

Zu einer sehr schnellen annähernden Berechnung der Mineralasche kann man sich noch des wenig veränderlichen Verhältnisses zwischen Kohlensäure und Aschengehalt im Brennschiefer bedienen. Dieses Verhältnis erwies sich einer grossen Zahl von Bestimmungen nach gleich:

$$\% \text{ Mineralasche} : \% \text{ CO}_2 = 2,97 : 1 \text{ oder rund } 3 : 1.$$

Dann berechnet sich aus den Resultaten der vorhergegangenen Titration die Menge der Mineralasche wie folgt:

$$\% \text{ Mineralasche} = (20 - 0,5 n) \cdot 6,2.$$

Doch ist das mittlere Verhältnis 2,97:1 nicht beständig und einzelne Fälle können stark davon abweichen.

Noch eine Schnellmethode zur annähernden Bestimmung des Aschengehalts ist von D. Engelhardt angegeben. Er bedient sich der Verschiedenheit von mineralischer und organischer Substanz des Brennschiefers hinsichtlich ihres spezifischen Gewichts: das spez. Gewicht der ersteren beträgt gegen 2,3, das der letzteren gegen 1,2, woraus sich auch die Möglichkeit einer Abschätzung der Menge des mineralischen oder organischen Bestandteils ergibt¹⁾. Engelhardt gibt folgende Formel zur Berechnung des Gehalts an organischer Substanz an:

$$\% \text{ der organischen Substanz} = \frac{165,8}{\text{spez. Gew.}} - 61,6.$$

Die Bestimmung des spezifischen Gewichts des Brennschiefers wird nach Engelhardt folgendermassen ausgeführt: eine Glasbürette mit 0,1 cm³-Teilung wird bis zu 60% der Höhe mit Petroleum gefüllt. Nach dem Ablesen des Niveaus der Flüssigkeit werden durch einen Trichter 10,00 g feinerzkleinerten, trocknen Brennschiefers in die Bürette gegeben. Durch leichtes Klopfen an den Bürettewänden wird ein Zusammenballen an der Oberfläche verhindert. Das Einschütten wird etwa dreimal unterbrochen und die Bürette gequirt. Nach Schluss des Einfüllens werden die im Trichter und an den Gläserwänden der Bürette haften gebliebenen Staubteilchen mit einer Feder abgestreift. Dann wird die Bürette von neuem in Drehung versetzt, bis das Aufsteigen von Luftblasen ausbleibt. Nach drei Minuten wird das Niveau der Flüssigkeit abgelesen.

$$\text{Spez. Gewicht} = \frac{10,000}{\text{Anzahl der verdrängten cm}^3}$$

Zu bemerken ist, dass diese Methode bei nicht oxydiertem und nicht ausgewaschenem Brennschiefer durchaus befriedigende Resultate zeitigt. Bei oxydiertem, ausgelaugtem Brennschiefer ist das spez. Gewicht, wie aus der Tabelle auf Seite 12 ersichtlich, beispielsweise um 0,2 kleiner als gewöhnlich, und darum werden in solchen Fällen für den Gehalt an organischer Substanz immer viel zu grosse Werte resultieren. So findet sich bei

¹⁾ D. Engelhardt. Die Beurteilung des Kuberits nach seinem spezifischen Gewicht. Brennstoffchemie. 1932. 10.

einem spez. Gewicht des verwitterten Brennschiefers 1,3 die Menge der organischen Substanz darin zu:

$$\frac{165,8}{1,3} - 61,6 = 65\%$$

während sie in Wirklichkeit nur 50% beträgt. Daraus folgt, dass diese Methode für Tiefbaubrennschiefer durchaus brauchbar ist, dagegen vollkommen untauglich, falls der Brennschiefer aus offenliegenden, ausgelaugten Schichten durch Tagebau gewonnen wird.

Die gewichtsanalytische Bestimmung der CO_2 .

Es ist die gewöhnliche analytische Methode. Die Kohlensäure wird durch Salzsäure unter Erwärmen verdrängt und mittels Natronkalk absorbiert. Eine Beschreibung findet sich in: Treadwell. Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. II. Die Methode ist genau, zuverlässig und lässt nichts zu wünschen übrig. Ihre praktische Ausführung wird im Finkener'schen Apparat vorgenommen, dessen Abbildung hier beigegeben ist (Abb. 51).

Auf die Genauigkeit der Bestimmung ist die am Ende der Reaktion durch das Reaktionsgefäß geblasene Luftmenge von Einfluss: ist sie zu klein, so wird nicht alle Kohlensäure aus dem Reaktionsgefäß entführt, — ist sie dagegen übermässig gross, so können Salzsäuredämpfe mitgerissen werden und in der Absorptionsvorrichtung ein Mehrgewicht an Kohlensäure vortäuschen. Durch entsprechende Vorversuche wurde festgestellt, dass für unseren Finkener'schen Apparat, dessen Reaktionsgefäß gegen 120 cm^3 fasst, eine Luftmenge von 0,6 Liter erforderlich und auch vollkommen ausreichend ist.

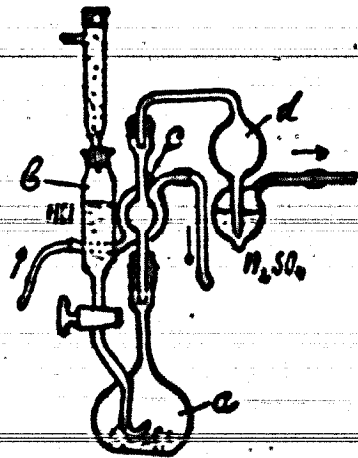


Abb. 51. Der Finkener'sche Apparat zur CO_2 -Bestimmung.

- a — Reaktionsgefäß,
- b — Säurebehälter;
- c — kleiner Kühler,
- d — Zähler.

Vergleichende Bestimmungen der CO_2

Art der Probe	Volumetrisch im Apparat von Baur Kramer. % CO_2	Gewichtsanalytisch im Apparat von Finkener. % CO_2	Nach der Titrationsmethode % CO_2
In Stücken	11,4		12,6
I. Sorte	11,5		12,5
	11,5	11,7	12,5
Ebenso			12,7
	11,6	12,2	12,7
	11,8	12,0	12,7
	11,8	12,1	12,7
Ebenso, mit Kalksteinkonkre- tionen			17,1
			17,4
	10,4	—	17,2
Brennschiefer I. Sorte	8,8		
	8,5	8,8	9,1
	10,4		
	10,5	10,9	11,2
	11,0		
	11,0	11,4	11,7
	4,0		
Verwitterter Brennschiefer	4,0	4,2	6,8
	4,2	4,1	6,8
	4,1	4,15	6,8
	10,5		
Verwitterter Schiefer III. Sorte	10,2	10,3	12,5
	10,1	10,2	12,3
	10,4	10,25	12,4
III. Sorte	14,6		
	14,3	14,5	14,8
	15,2		
" "	14,9	15,2	15,6
	13,6		
" "	13,45	13,5	13,8

II. Bestimmung des allgemeinen Aschengehalts im Brennschiefer mittels Extraktion mit Salzsäure.

Diese Methode wurde von E. Pezold vorgeschlagen. Ungefähr 1 g bei 100° C getrockneter Substanz wird in ein Becherglas gebracht und mit 10%iger Salzsäure übergossen. Der Rückstand wird durch ein bei 100° C getrocknetes und gewogenes Filter filtriert, 2 Stunden lang bei 100° C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und in einem Schwefelsäure-Exsikkator gehalten. Die Gewichts-differenz gibt die Menge der organischen + der in Salzsäure löslichen Substanz an. Der auf diese Weise erhaltene Rückstand wird im Platintiegel auf einem Teclubrenner wenigstens eine Stunde lang geglüht, bis die sichtbaren Kohlenstoffteilchen vollkommen verschwunden sind. Nach dem Erkalten im Exsikkator wird gewogen und ungefähr 10—15 Minuten auf der Gebläseflamme geglüht, was gewöhnlich keine Gewichtsänderung mehr bewirkt. Die Gewichts-differenz vor und nach dem Glühen ergibt die Menge der organischen Substanz, woraus man ihren Prozentgehalt im Brennschiefer durch Beziehen auf die abgewogene Probe erhält. Der Aschengehalt findet sich dann durch Subtraktion des Wertes für den Prozentgehalt an organischer Substanz von 100.

Pezold erhielt folgende Werte:

	Methode des einfachen Glühens	Methode der vorher- gehenden Extraktion
	%	%
Brennschiefer	46,6	44,2
"	54,8	55,0
"	55,1	55,1
Brennschieferasche	102,0	92,5
"	89,2	92,3
"	76,6	77,3

Die Pezold'sche Methode wurde von uns genau nachgeprüft. Vor allem untersuchten wir jene Fälle, in denen die Methode des einfachen Glühens Prozentgehalte von über 100 ergibt. Es erwies sich, dass bei der Bestimmung des Aschengehalts im Schwelrückstand der Pintsch-Generatoren in 30 Fällen die Zahlen kleiner waren als 100 und in 5 Fällen über 100% gefunden wurde. Es erwies sich ferner, dass in allen diesen letzten Fällen die Asche ganz oder teilweise zu glänzend

schwarzer Schlacke zusammengeschmolzen war. War die Asche dagegen fein, pulverförmig, von grauer Farbe, so betrug der Aschengehalt immer weniger als 100%. In zerkleinerter Form macht die schwarze Schlacke in der Asche ganz den Eindruck von organischer Kohle, während die Analyse „Asche“ 100% und sogar mehr anzeigt. Diese Schlacke enthält natürlich keine organische Kohle, da sie durchweg ein gleichmässiges glasartiges Schmelzprodukt vorstellt. Die Gewichtsvergrößerung rührt wahrscheinlich von der Oxydation zweiwertigen Eisens zu dreiwertigem während des Glühens her oder von der Oxydation schwefelhaltiger Verbindungen. Diese schwarzen, schlackenartigen Gebilde gaben wahrscheinlich Pezold die Grundlage zu seiner Behauptung, dass die scheinbar Kohlenstoff enthaltende Asche bei der Analyse auf Gehalt an organischer Substanz negative Resultate gebe. Im Folgenden sind einige Resultate der Analyse von Generatorasche mit teilweiser Beimengung der glasartigen schwarzen Schlacken aufgezählt. In den Fällen, wo letztere zahlreicher waren, oder wo die Asche aus ihnen allein bestand, sind die Werte für den Aschenprozent höher.

Nach der gewöhnlichen Glühmethode.	Beim Glühen nach der Extraktion mit Salzsäure.
%	%
102,97	99,3
104,7	—
101,3	98,5
106,0	—
105,7	98,6
101,5	—

Daraus folgt, dass die Resultate der gewöhnlichen Methode nur im Falle von Anwesenheit zusammengeschmolzener Schlacken stark von der Wirklichkeit abweichen. Die Extraktionsmethode ist in diesem Fall vielleicht auch ungenau, da das Vorhandensein von 1,5% Kohlenstoff im geschmolzenen Glas schwer annehmbar ist. Am richtigsten dürfte wohl die Annahme sein, dass in einer solchen Schlacke der Aschengehalt fast genau 100% beträgt. Zum Überfluss lässt sich die Extraktion solcher Schlacken nach Pezold durch Filtrieren nicht ausführen — die Filter werden sofort verstopft. Man muss die Lösungen dekantieren, was die Arbeit sehr verzögert.

Im allgemeinen kann man sagen, dass die Methode des einfachen Glühens, wenn sie auch Fehler in einer Plus-Richtung zeitigt, die unvergleichlich schnellere und einfachere ist und als technische Bestimmungsweise in Gebrauch bleiben sollte. Für besonders genaue Bestimmungen und in Fällen, wo Schlacke zu vermuten ist, empfiehlt es sich, den Aschengehalt parallel nach beiden Methoden zu bestimmen.

Wir haben hier noch zu bemerken, dass die Pezold'sche Methode nicht immer kleinere Werte ergibt als die Glühmethode; bei lehmreichen Schiefen liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt: das direkte Glühen ergibt dort kleinere Werte für den Aschengehalt. So haben wir für Diktyonemaschiefer gefunden:

	Nach der Methode des direkten Glühens: % Asche	Nach vorhergegangener Extraktion: % Asche
Diktyonema- schiefer	83,1	86,7

Das umgekehrte Verhältnis der Werte dieser beiden Bestimmungsweisen hat hier folgende Ursache: beim unmittelbaren Glühen gerät zum Werte für organische Substanz auch der Wert für das gesamte Hydratwasser der Silikate hinzu. Bei der vorhergehenden Extraktion aber wird ein Teil der Silikate ausgelaugt und erst der Rest geglüht, so dass ein Teil des Hydratwassers schon entfernt ist.

Im mineralischen Teil des Kukersits, der beim Anreichern der organischen Komponente mit schweren Lösungen sich von letzterer trennt, fanden wir bei direktem Glühen 95,3% Asche, nach vorhergehender Extraktion dagegen 97,96%.

Somit geben die erwähnten zwei Methoden für den Aschengehalt des Kukersits zwei Reihen von Werten, von denen die eine beständig grössere Zahlen aufweist als die andere. Pezold zieht seine Methode als die richtigere vor, weil nach ihr die Werte für den Aschengehalt immer kleiner als 100% und niemals über 100% ausfallen. Wie wir gesehen haben, gehört der letztere Fall zu den Ausnahmen. Immerhin bleibt noch die Frage offen, welche von beiden Methoden nun die richtigen, der Wirklichkeit entsprechenden Werte angibt? Um die Antwort zu finden haben wir folgendes Kriterium verwandt. Wenn der

Resultate der Brennschleiferaschenbestimmung nach der direkten Glüh- oder der Perzd'schen Methode, verglichen mit den Kalorimeterwerten.

Charakter der Probe	Verbrennungswärme im Kalorimeter in cal/g	% des Aschengehalts (Summe von Aschengehalt u. Feuchtigkeit)				Anmerkungen
		Nach dem Kalorimeter	Durch direktes Glühen gefunden	Fehler gegenüber d. Kalorimeter	Nach vorhergegangener Extraktion gefunden	
Schicht B mit Pyrit.	5147	42,16	0,52 Feuchtigkeit 9,55 CO ₂ 34,94 Mineralasche	+ 2,74	0,52 Feuchtigkeit 22,90 CO ₂ 17,46 Mineralasche	1,20
			44,91		40,88	
Schicht B. Der Rückstand vom Anreichern mit CaCl ₂ -Lösung.	4935		0,0 9,3 36,68		0,0 23,14 20,31	1,10
		44,55	45,99	+ 1,43	43,45	
Schicht B. Rückstand vom Anreichern mit einem Gemisch CCl ₄ + CH ₃ OH vom spezialischen Gewicht 1,357.	4589	48,45	0,14 11,35 40,29	+ 3,32	0,0 27,42 20,41	0,62
			51,77		47,83	
Schicht D.	4130,5		0,94 8,23 44,71	+ 0,35	0,94 21,17 30,96	0,45
		53,12	53,48		53,07	

Schicht E.	5566	37,45	0,49 8,33 30,55 39,57	+ 1,92	1,22 28,40 26,41 50,03	—	—	Verbrennungs- wärme des rei- nen Kakersits = 2826 cal/g.
Ill. Sorte, zu 12% verwittert.	3396	58,81	1,22 11,16 45,40 57,90	+ 1,19	1,82 9,51 13,34 24,07	—	—	—
Schicht B, ange- reichert.	0705	24,80	1,82 19,33 3,72 24,87	+ 0,21	—	—	—	—
Koks aus der Fa- brik, angereichert über CaCl ₂ .	4580	—	0,02 16,82 05,15	—	44,71	—	—	Verbrennungs- wärme der rei- nen Substanz = 8284 cal/g.
Derselbe Koks ohne Anreicherung.	1473	82,22	82,50	+ 0,37	0,02 22,37 50,79 79,78	—	2,44	—
Asche, angereichert mit einer Lösung von CaCl ₂ .	4889	—	0,48 13,15 76,92	—	—	—	—	Verbrennungs- wärme der rei- nen Substanz = 8274 cal/g.
Die selbe Asche ohne Anreicherung	821	90,08	90,55	+ 0,47	—	—	—	—

Wert für den Aschengehalt richtig ist, so muss der bei der Verbrennung des Brennschiefers gefundene kalorimetrische Wert, bezogen auf reine organische Substanz, den konstanten Wert 8900 cal/g ergeben. Also ist diejenige Methode die richtigere, deren Resultate beim Umrechnen Werte ermitteln lassen, die am nächsten an die Zahl 8900 heranreichen. Oder, umgekehrt, — verbrennt man trocknen Brennschiefer im Kalorimeter und bestimmt seine Verbrennungswärme, so findet man den Aschengehalt nach der Formel:

$$\% \text{ Asche} = 100 - \frac{Q \cdot 100}{8900}$$

Im letzten Falle hängt die Genauigkeit der Aschenbestimmung von der Genauigkeit der kalorimetrischen Verbrennung ab. Bei dieser lässt sich immer eine Übereinstimmung der Werte bis auf $\pm 0,3\%$ erreichen. Im Zusammenhang hiermit wird die Genauigkeit der Aschenanalyse bei 40% Asche

$$\frac{0,3 \cdot 40}{60} = 0,2\%$$

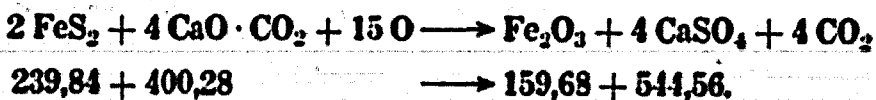
und bei 90% Asche $\pm 0,03\%$ betragen. Wie an der Seite 279 gezeigt wurde, kann bei der kalorimetrischen Verbrennung reinen Kukersits die Wärme der im mineralischen Teil des Brennschiefers verlaufenden Reaktion unberücksichtigt bleiben und darf man sich unmittelbar des Wertes 8900 für reinen Kukersit bedienen. Von dem soeben Auseinandergesetzten ausgehend, wurden Aschengehaltsbestimmungen nach beiden Methoden vorgenommen und ergänzend kalorimetrische Verbrennungen mit Umrechnung auf den Aschengehalt ausgeführt. Es fand sich Folgendes: (Siehe die Tabelle auf Seite 304 und 305.)

Zu dieser Tabelle muss folgende Bemerkung gemacht werden: Bei der Methode des direkten Glühens im Tiegel wurde die Kohlensäure gewichtsanalytisch nach F i n k e n e r bestimmt. Wenn aber die Bestimmung der Kohlensäure volumetrisch in dem Apparat von B a u r ausgeführt wird, so sinkt der Wert für den Kohlensäuregehalt und folglich auch für den Aschengehalt um beispielsweise etwa 0,3—0,5%, und dann wird die Methode des direkten Glühens Werte ergeben, die beispielsweise um 1% grösser sind als in Wirklichkeit. Die grösste Abweichung von den wahren Werten beobachtet man bei der Schicht B, die am meisten Pyrit enthält.

Aus der Tabelle geht unzweifelhaft hervor, dass der wahre Wert für den Aschengehalt zwischen den Resultaten der beiden Methoden liegt. Weiterhin erhellt, dass die Methode des direkten Glühens zu grosse Werte gibt — ungefähr um 1,5%, und die Methode der vorangehenden Extraktion wiederum etwas zu kleine — ungefähr um 0,5%. Das Allersicherste ist, die Bestimmungen nach jeder der beiden Methoden auszuführen und das Mittel der gefundenen Werte zu nehmen. Es zeigt sich ferner, dass gerade dort, wo Pezold die Anwendung seiner Methode als beste empfiehlt, nämlich bei Halbkoxen und Aschen, seine Methode grössere Abweichungen von den wahren Werten zeitigt als die alte Bestimmungsweise. Es sei nochmals darauf aufmerksam gemacht, dass bei der Methode des direkten Glühens die Kohlensäure gewichtsanalytisch nach Finkener bestimmt wurde; wenn sie aber volumetrisch bestimmt worden wäre, so würde der Fehler der Glühmethode etwas kleiner ausgefallen sein und ungefähr 1,0% in der Plus-Richtung betragen haben.

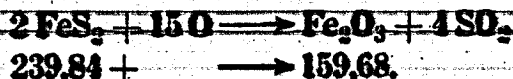
Wir können hier nicht auf alle Ursachen genau eingehen, die das Auseinandergehen der gewichtsanalytisch gefundenen Werte bei den beschriebenen Methoden bedingen. Wir beschränken uns darauf, nur eine kurze Übersicht der hauptsächlichsten Faktoren zu geben.

Bei der Bestimmung des Aschengehalts können auf das Endresultat folgende Umstände eine Wirkung ausüben: vor allem und am meisten das Vorhandensein von Pyritschwefel. Bei unmittelbarem Glühen geht dieser Bestandteil infolge der Anwesenheit von Karbonaten in Gips über:



Aus 640,12 Gewichtsteilen erhält man 704,24, wenn der Gips nicht zersetzt worden ist. Beim Glühen zersetzt er sich aber und vom Ausmass des Glühens hängt das Endresultat ab. Man beobachtet auch tatsächlich Folgendes: je mehr in der Probe Schwefel enthalten ist, um so stärker gehen die nach verschiedenen Methoden gefundenen Werte für den Aschengehalt auseinander, besonders deshalb, weil, wenn die Karbonate

durch vorhergehendes Auslaugen mit Salzsäure entfernt worden sind, die Reaktion anders verläuft ¹⁾):



Um den Einfluss des Schwefels festzustellen, verfolgten wir den Schwefelgehalt in verschiedenen Stadien der Bearbeitung. Dazu wurde Brennschiefer mit folgenden Analysenwerten genommen:

Methode der Aschenbestimmung:

1. Glühen der Probe auf Teclu-Brenner . . . 54,85%
2. " " " " auf dem Gebläse . . . 52,21%
3. Auswaschen mit Salzsäure und Glühen . . 48,15%
4. Bearbeiten mit HCl, HF und Glühen . . . 50,37%

Die Bestimmung des Schwefels in den einzelnen Phasen der Bearbeitung liess nun folgendes ermitteln:

Charakter der Probe	Gesamt-schwefel %	Sulfat-schwefel %	Pyrit-schwefel %	Anmerkungen
1. Brennschiefer vor der Bearbeitung	3,86	0,05	2,79	Dem Pyritschwefel nach berechnet enthält d. Brennschiefer 5,22% Pyrit
2. Brennschiefer nach dem Auswaschen mit 10% Salzsäure	5,55			Das sind 100% des Gesamtschwefels
3. Brennschiefer nach dem Bearbeiten mit HCl und H ₂ F ₂	6,55			89% des Gesamtschwefels
4. Rückstand nach 1stündigem Glühen auf dem Teclu-Brenner .	6,97 ^{x)}	6,44		x) das stellt 2,95% S, bezogen auf den Brennschiefer vor der Bearbeitung, vor

¹⁾ Prof. Stadnikov erklärt in seinem Buche „Анализ горючих веществ“ die Analysenschwankungen durch die Anwesenheit der unbeachteten Phosphorsäure. Jedoch fehlt Phosphorsäure im Kubersit fast gänzlich.

Charakter der Probe	Gesamt-schwefel %	Sulfat-schwefel %	Pyrit-schwefel %	Anmerkungen
5. Rückstand nach 20minutenlangem Glühen auf dem Gebläse . .	5,91	5,76		
6. Asche nach dem Auswaschen mit HCl und weiterem Glühen . . .	a) 0,08	a) 0,07		
bei sehr langem Glühen	b) Spuren	b) Spuren		

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass bei 4. sogar nach dem Glühen der ganze Pyrit- und Sulfatschwefel im Glührückstand verblieben ist und ausserdem vom Schwefel aus organischen Verbindungen 0,14% an Metalloxyde gebunden ist. Bei 5. hat sich fast der ganze Pyritschwefel zu Sulfat oxydiert.

Weiterhin wirken bei der Bestimmung des Aschengehalts auf den Wert desselben verringernd ein: die Entfernung des Hydratwassers aus den Silikaten während des Glühens, die Flüchtigkeit basischer Verbindungen und der Chlorverbindungen im mineralischen Teil.

Fasst man alles Gesagte zusammen, so resultiert Folgendes. Die Methode des Glühens im Tiegel verbunden mit der volumetrischen Bestimmungsweise der Kohlensäure gibt etwas zu grosse Werte für den allgemeinen Aschengehalt, muss aber doch wegen ihrer Einfachheit und Schnelligkeit als technische Methode beibehalten werden.

Bei Aschenbestimmungen in den Rückständen von Ofenrosten, Koksen und der Asche von Brennschieferdestillationsfabriken empfiehlt es sich, eine Parallelbestimmung nach der Extraktionsmethode zu machen.

Alles Gesagte bezieht sich nur auf Kukersit. In lehmigen und pyritreichen Ölschiefen können die Verhältnisse andere sein und müssen gesondert betrachtet werden.

Zum Schluss geben wir noch ein Beispiel unserer Aufzeichnung des Analysenganges:

29. Mai 1933. Ib Sorte.

Analyse № 4907.

Waggons №№ 4583, 5797 etc.

An wen und wohin abgefertigt: Werk Gold-Fields.

Schachtel № 2, 54,6 + 50 g

50	
104,6 g	Feuchtigkeit 11,0%
99,1	
5,5 g	

Uhrglas №

Hygroskopisches Wasser — angenommen 0,5%

Hygroskopie 0,5%
Allgemeine Feuchtigkeit 11,5%

Einwaage _____ 0,5 g

Im Apparat von Baur $47,6 \text{ cm}^3 \times 2 = 95,2 \text{ cm}^3$.

T° = _____ 22° C

P = _____ 758 mm Hg.

CO₂ _____ 16,9%

Gewicht des Tiegels № 3 5,7038 + 0,995 g

6,1872 g

5,7038

$0,4834 : 0,995 = 43,6 - 0,3 = 43,3$

Mineralasche 43,3%

CO₂ im Baur'schen Apparat 1,5 cm³ =

CO₂ in der Asche _____ 0,3%

Gesamtasche

60,2%

CO₂ _____ 16,9%
Mineralasche 43,3%

Zur Auswertung der Analysen empfiehlt sich die Benutzung eines Logarithmenschiebers. Es kann der allgemeine Logarithmenschieber für Ingenieure gebraucht werden; für einen speziellen, chemischen Logarithmenschieber liegt keine Notwendigkeit vor. Analysenergebnisse dürfen höchstens mit einer Dezimalstelle angegeben werden.

Was nun die Dauer der Analysen betrifft, so hängt sie von der zweckmässigen Zeitverteilung auf die einzelnen Operationen ab. Am meisten Zeit beanspruchen das Trocknen, das Mahlen — $1\frac{1}{2}$ —3 Stunden — und das Glühen — 1— $1\frac{1}{2}$ Std. Wenn ein elektrisch geheizter Glühofen zur Verfügung steht, kann ein geübter Laborant in 7 Stunden täglich 8 bis 12 Analysen ausführen. Alle Laboranten müssen mit dem logarithmischen Schieber vertraut sein. Seine Handhabung bietet keine Schwierigkeiten; sogar Personen mit nur elementarer Schulbildung erlernen das Manipulieren mit ihm leicht.

Bestimmung des Aschengehalts in asphaltierten Schiefen, Mastix, usw.

In allen Fällen, wo die lösliche bituminöse Masse den mineralischen Bestandteil einhüllt, ist ein gewöhnlicher Gang der Analyse ausgeschlossen. Es gelingt auf keine Weise, unmittelbar eine richtige Bestimmung der Kohlensäure auszuführen. Sogar beim Kochen treibt die Salzsäure die Kohlensäure nicht vollständig aus. In diesen Fällen muss man zuerst eine Extraktion des Bitumens mit Schwefelkohlenstoff oder Benzol vornehmen, die Menge des Ungelösten bestimmen und dann erst mit letzterem die Analyse zur Feststellung des Aschengehalts ausführen, wobei die gefundenen Werte zum Schluss auf die Menge des Ausgangsprodukts bezogen werden.

Bedeutend schwerer ist die folgende und letzte Aufgabe.

Bestimmung von „freiem Kohlenstoff“ oder Koks in asphaltiertem Brennschiefer.

Wenn der Brennschiefer durch Erwärmen in Bitumen oder Asphalt übergegangen ist und nun seine Analyse auszuführen ist, beginnt die gewöhnliche Reihenfolge der Bestimmungen, so wie im vorhergehenden Falle, mit einer Extraktion. Weiter findet eine Aschenanalyse statt, bei welcher man bestrebt ist fest-

zustellen, wieviel ungelöste organische Substanz im mineralischen Bestandteil zurückgeblieben ist. Hier gerade beginnen die Schwierigkeiten. Der Gehalt an „Kohlenstoff“ ist klein, aber die Aschenanalyse leidet, wie schon früher auseinandergesetzt worden ist, an Ungenauigkeit. Wenn die Methode des direkten Glühens einen Überschuss an Asche finden lässt, so kann „Kohlenstoff“ augenscheinlich sich auch als nicht vorhanden erweisen, — nach der Extraktionsmethode wiederum wird sich ein vergrößerter Wert für den Gehalt an ihm ergeben. Eine Überprüfung der Anwesenheit von „Kohlenstoff“ in der extrahierten mineralischen Komponente kann nach vollständigem Austreiben der Kohlensäure — etwa durch Oxydation mit kaltem Chromsäuregemisch, entweder durch Bestimmung der entwickelten CO_2 oder durch elementaranalytische Verbrennung — durchgeführt werden. Da der Ausdruck „freier Kohlenstoff“ mehr als eine bequemlichkeitshalber gewählte Bezeichnung anzusehen ist und de facto immer Wasserstoff ihn begleitet, so wird der auf diese Weise gefundene Prozentgehalt an Kohlenstoff, verglichen mit dem Allgemeingehalt an organischer Substanz im extrahierten Mineralrückstand, einen etwas kleineren Wert aufweisen. Aber jedenfalls wird der so gefundene Wert für den Gehalt an „Kohlenstoff“ dem wahren Wert nahekommen und die Grösse der Abweichung ebenfalls bekannt sein: findet man an Kohlenstoff 2—3%, so darf man an Wasserstoff nicht mehr als 0,1—0,3% annehmen.

Wir führen hier ein Beispiel der Bestimmung des Aschengehalts in bituminiertem Brennschiefer und der Bestimmung des „freien Kohlenstoffs“ in ihm an.

	%
Extrakt erhalten	31,9
CO_2 im Extraktionsrückstand	23,6
Mineralasche im Extraktionsrückstand	76,1
In Summa	99,7
Auf das Ausgangsprodukt bezogen: %	
Extrakt	31,9
Kohlensäure	16,1
Mineralasche	51,8
Koks (freier Kohlenstoff)	0,2 nach der Differenz.
	100,0

Die Elementaranalyse des Brennschiefers.

Die Elementaranalyse wird bei uns in dem elektrischen Ofen nach Dennstedt mit Platinstern ausgeführt. Die Verbrennungsanalyse des Brennschiefers selbst wird von uns, verglichen mit den Verbrennungen leichter, flüchtiger Öle und Asphalte oder Bitumene, als leicht angesehen. Einige Schwierigkeiten tauchen bei der Vorbereitung des Materials zur Analyse auf und häufen sich bei den Berechnungen aus den Daten der Verbrennung. Man muss den hygroskopischen Wert der Substanz genau kennen, ebenso ihren Aschengehalt sowie ihren Gehalt an mineralischer Kohlensäure.

Die Vorbereitung des Materials.

Vor allem muss man für eine garantiert gute mittlere Probe Sorge tragen, wozu der ganze Brennschiefer durch ein Sieb 4900 durchgeseiht werden muss. Ohne diese Vorsichtsmassregel werden in ihm grobkörnige, hochaschige Brocken (von Kalksteinbeimengungen) enthalten bleiben, die, wenn sie in die Verbrennungsprobe geraten, die Daten der Analyse von den mittleren Werten abweichend beeinflussen würden. Weiterhin muss die Probe mit 5–10%iger Salzsäure in der Kälte bearbeitet und sorgfältig bis zum vollständigen Verschwinden der Reaktion auf Chlor-Ion durchgewaschen werden. Dann folgt ein vorsichtiges Trocknen im Vakuumexsikkator bei 60°. Nach dem vollständigen Trocknen im Vakuum wird die Probe entweder sofort in den Ofen gebracht, oder an der Luft stehen gelassen und kommt dann mit einem gewissen Gehalt an wiederangezogenem Wasser zur Analyse, der gesondert bestimmt wird.

Eine stärkere Salzsäure tritt schon mit der organischen Substanz in Reaktion. Bei der Bearbeitung des Brennschiefers mit 20%iger Salzsäure wurde in ihm um 1,7% mehr Chlor gefunden als anfangs, während das Kochen der Probe mit 10%iger Säure für die Dauer von 2½ Stunden die Verbrennungswärme im Kalorimeter um 2,61% herabsetzte ¹⁾.

Einer besonderen Bestimmung bedarf noch die nach dem Auswaschen mit Salzsäure im Brennschiefer zurückbleibende Kohlensäure, deren Menge ungefähr 0,2–0,5% beträgt. Diese Bestimmung muss natürlich nach einer genauen gewichtsana-

¹⁾ S. auch Seite 72 u. 75.

lytischen Methode ausgeführt werden (Finkener) und dabei die entsprechende Korrektur der Verbrennungsdaten vorgenommen werden.

Schliesslich folgt noch die Aschenbestimmung. Selbstverständlich muss das Verbrennungsschiffchen gewogen und das Gewicht des Verbrennungsrückstandes bestimmt werden, jedoch darf man den so gefundenen Wert nicht den prozentualen Berechnungen der organischen Substanz zugrunde legen. Dieser Wert kann nur zum Vergleich dienen; der wirkliche Wert für den Aschengehalt aber wird durch das Glühen einer gesonderten Probe im Tiegel auf dem Teclu-Brenner oder im elektrischen Glühofen ermittelt¹⁾. Beim Glühen im Schiffchen geht nämlich eine Bildung von Eisen- und Kalzium-Sulfaten vor sich, die bei Dunkelrotglut jedoch nicht vollständig zersetzt werden und infolgedessen ein Mehrgewicht an Asche vortäuschen.

Es folgen Beispiele von Aschenbestimmungen im Schiffchen und im Tiegel.

Substanz	Asche gefunden	
	im Schiffchen %	im Tiegel %
Zentrifugierter Brennschiefer	12,97 13,10	12,09 12,02 11,92 11,99
	13,03	12,00
Zentrifugierter bituminöser Schiefer . . .	9,82	9,08
Zentrifugierter Halbboks aus Pintsch-Öfen	45,07	44,22
Zentrifugierter Brennschiefer	9,72	8,88

Die berechnete elementare Zusammensetzung:

	C	H	O
Nach dem Aschenprozent des Schiffchens	77,75%	9,25%	13,00%
Nach dem Aschenprozent des Tiegels . .	76,67%	9,15%	14,18%

¹⁾ Bei einem Glühvergleich wurden drei Proben nach dem Glühen im elektrischen Glühofen noch 1 $\frac{1}{2}$ Stunden am Teclu-Brenner weiter geblüht.

Gewicht nach dem elektr. Glühofen	Nach dem Teclu-Brenner
6,7032 g	6,7046 g
7,0690 g	7,0696 g
7,1154 g	7,1158 g

Der Einfluss des Hydratwassers der Silikate lässt sich zahlenmässig nicht bestimmen und darum ist es zweckdienlich, die Proben für die Verbrennungen durch Entfernung eines bedeutenden Teiles der mineralischen Substanz anzureichern.

Wie kontrolliert man eine vom Assistenten ausgeführte Analyse?

Bei der Berechnung der elementaren Zusammensetzung der Substanz ist es immer von Nutzen, das Verhältnis C: H festzustellen. Dieses Verhältnis muss bei Brennschiefer eine dem Wert 8,3—8,4 nahe Zahl ergeben. Eine bedeutende Abweichung von diesem Wert fordert eine Überprüfung der Verbrennung. Eine ausgezeichnete Kontrolle bietet noch die parallel ausgeführte Verbrennung einer Probe im Kalorimeter und die Bestimmung der Verbrennungswärme mit Hilfe des aus der elementaren Zusammensetzung nach Dulong errechneten Wertes. Gehen die so gefundenen Werte um mehr als 50 cal auseinander, so ist bei den Bestimmungen irgendwo ein Fehler gemacht worden. Ferner ist es von Nutzen den durch Elementaranalyse gefundenen Wasserstoffprozent mit dem Wert zu vergleichen, der sich aus der Verbrennungswärme durch Berechnung nach der empirischen Formel (Seite 51) ergibt:

$$\% H = \frac{Q + 300}{1000}$$

Der Autor hat nicht selten auf diese Weise fehlerhafte Analysen aufgedeckt.

Elementaranalyse von Ölen.

Bei der Elementaranalyse von Ölen stellt ihre Feuchtigkeit die Hauptschwierigkeit dar; sie ist auch eine Quelle äusserst häufiger Fehler. Weiter verflüchtigt sich noch ein Teil der Substanz vor dem Einstellen des Schiffchens in das Verbrennungsrohr — und man hat schon verminderte Werte für den Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff und zu grosse Zahlen für Sauerstoff. Als Beispiel benutzen wir die Verbrennung von feuchtem Benzin mit dem spez. Gewicht von 0,7835 der Fabrik Kiviöli, wie sie in der Zeitschrift „Горюче Слани“ 1932, Nr. 1, Seite 29 angeführt ist. Die Analyse ergab die Werte:

C . . .	81,04%
H . . .	13,10%
O + S .	5,86%

Wenn man hiermit unsere Analysen eines Benzins von spez. Gewicht 0,74 vergleicht (Seite 173), — so springt der grosse Unterschied im Sauerstoffgehalt sofort ins Auge; wir haben gefunden:

C . . .	84,9%
H . . .	13,7%
O + S . . .	1,42%

Dabei sei bemerkt, dass der Prozess der Verbrennung hier wie dort richtig durchgeführt war, da das Verhältnis C: H in beiden Fällen genau gleich 6,19 ist; der grössere gefundene Sauerstoffgehalt war folglich ausschliesslich auf Rechnung der stattgehabten Verflüchtigung der Substanz vor dem Einstellen ins Verbrennungsrohr zu setzen.

Zur Verbrennung leichtflüchtiger Öle bedienen wir uns folgender Vorrichtung. Die zu untersuchende Substanz wird in ein Röhrchen aus besonders schwer schmelzbarem Glase Supremax eingetroppt, welches an beiden Enden durch eingeschlifflene Stopfen verschliessbar ist. Das Röhrchen ist mit feinen Körnchen von Silikagel gefüllt, welches die Bestimmung hat, das Benzin zurückzuhalten und es nur allmählich beim Erwärmen abzugeben. Das Röhrchen mit den Korken wird vor und nach dem Glühen gewogen. Seine Stärke ist so gewählt, dass es leicht in das Verbrennungsrohr hineinpasst.

Sogar solch eine Vorrichtung verlangt grosse Schnelligkeit der Manipulationen beim Einführen in den Verbrennungssofen und trotzdem gelingt es bei sehr leichten Benzinfraktionen, die unter 100° sieden, schwer den als Differenz zu bestimmenden Sauerstoffprozent richtig zu erhalten. Wenn man mit dem beschriebenen Röhrchen arbeitet, vermeidet man eine grosse Unannehmlichkeit der Benzinverbrennungen nach *Denstedt*, nämlich — die Explosionen des Benzins in der Sauerstoffatmosphäre und die sich dadurch ergebenden Ungenauigkeiten der Analyse. Beim Abwiegen der Absorptionsvorrichtungen vor und nach dem Verbrennen ist es notwendig, jedesmal die Lufttemperatur im Zimmer oder im Wiegeraum zu notieren. Schon allein die Differenz der Temperatur verursacht Abweichungen in der Tara der Apparatur, die man in Betracht ziehen muss. Am vorteilhaftesten ist es, ein für allemal die Korrektur des Gewichts der Absorptionsvorrichtungen für die Temperatur

änderung um 1°C zu berechnen und sie dann jedesmal in das Resultat der Verbrennungen einzuführen. Für unsere Dennstedt'schen Apparaturen beträgt sie für die zwei Gefäße zur Absorption der Kohlensäure 0,0004—0,0005 g und für das Chlorkalziumrohr 0,0002—0,0003 g.

Beispiel einer Elementaranalyse im Dennstedt'schen Ofen.

Der Verbrennung wurde ein normaler, nicht oxydierter Brennschiefer unterworfen. Nach dem Zerkleinern (Sieb mit 4900 Öffnungen pro Quadratcentimeter) wurde der Brennschiefer mit 10%iger kalter Salzsäure bearbeitet und danach mit Wasser bis zum vollständigen Verschwinden der Reaktion auf Chlor-Ion ausgewaschen. Die im Vakuumexsikkator getrocknete Substanz zeigte bei der Aschenanalyse durch Glühen im elektrischen Ofen 5,6% Mineralasche. Kohlensäure fand sich zu 0,61%, gewichtsanalytisch nach Finkener bestimmt. Der allgemeine Aschengehalt betrug mithin 6,21%.

Messgefäß + Schiffchen + Brennschiefer	20,2358 g
" " "	19,9613 g
Brennschiefergewicht	0,2745 g

Brennschiefergewichtsmenge	0,2745 g
Allgemeiner Aschengehalt darin	0,0171 g
Organische Substanz im Brennschiefer	0,2574 g
Natronkalk	116,4629 g (bei 17°C)
" vor der Verbrennung	115,7351 g (bei 16°C)

Also aufgefangen CO_2 0,7278 g

Das Kontrollröhrchen zeigte	56,8955 g (bei 17°C)
" " nach der Verbrennung	56,8949 g (bei 16°C)

Hier aufgefangen CO_2 0,0006 g

CO_2 aufgefangen in Natronkalk	0,7278 g
" " im Kontrollröhrchen	0,0006 g
Korrektur für den Temperaturunterschied	0,0004 g

Demnach CO_2 0,7288 g

Abzug an mineralischer Kohlensäure . 0,00165g

Mithin organische CO_2 0,72715g

Chlorkalziumrohr	59,0236 g (bei 17° C)
„ vor der Verbrennung	58,8054 g (bei 16° C)
Aufgefangenes Wasser	0,2182 g
Korrektur für den Temperaturunterschied	0,0002 g
Mithin Wasser	0,2184 g
Messglas + Schiffchen + Asche	19,9779 g
„ „ „	19,9613 g
Restasche	0,0166 g
Aschenprozent nach dem Schiffchen	6,04%
Beim Aschengehalt 6,21% gefunden:	
	%
C	77,04
H	9,50
O + S + Cl + N	13,46
	100,00

Die kalorimetrischen Verbrennungen.

Wenn der Brennschiefer unverwittert ist, so bestimmt sich seine Verbrennungswärme in vielen Fällen genügend genau aus seinem Gehalt an organischer Substanz, wenn deren Verbrennungswärme in reinem Zustande mit 8900 cal angenommen wird. Bei Brennschiefern von unbekannter Herkunft muss unbedingt die kalorimetrische Verbrennung ausgeführt werden.

Die Technik dieser Bestimmungen ist nicht schwierig und sie sind schnell ausführbar; ein geübter Laborant macht 2—3 Verbrennungen mit allen dazugehörigen Berechnungen an einem Arbeitstage. Es muss nur ein für allemal ein zweckmässiges, zeitsparendes Schema für die Vorbereitung des Materials zur Verbrennung und für die Verbrennung selbst sowie für den Gang der Berechnungen vorhanden sein. Vordruckte Formulare leisten hierbei gute Dienste.

Die Vorbereitungen zur Verbrennung bestehen im sorgfältigen Herstellen einer mittleren Probe, in der Ausführung ihrer Aschenanalyse, der Feuchtigkeitsbestimmung und manchmal auch in der Anreicherung der Substanz. Öle müssen vor der Verbrennung gut getrocknet werden, um ein Verspritzen während des Versuchs hintanzuhalten.

Man muss in den Temperaturgrenzen arbeiten, bei denen ein gutes kalorimetrisches Thermometer keiner Korrektur bedarf.

Das Thermometer muss bei der Verbrennung in derselben Lage eingestellt werden, welche es bei der Bestimmung des Wasseräquivalents des Kalorimeters innehatte. Die Temperatur des Raumes, in dem die Verbrennung ausgeführt wird, sollte nach Möglichkeit nicht schwanken. In die Stromleitung, die den Nickeldraht zum Entzünden bringt, wird eine Lampe eingeschaltet, die beim Schmelzen des Drahtes die Unterbrechung des Stromes durch ihr Erlöschen anzeigt. Solch eine Lampe ist auch in noch einer Hinsicht von Nutzen; sie brennt trübe, wenn die Isolation der Stifte in der Bombe beschädigt oder feucht ist, und macht dadurch bemerkbar, dass der Strom möglicherweise am Bombenkörper entlang geht und eine entsprechende Wärmeentwicklung und damit einen Fehler in der Analyse verursacht. Um diese unangenehme Erscheinung zu vermeiden, muss der Deckel des Kalorimeters vor jeder Verbrennung im Vakuum bei 60—90° getrocknet werden. Damit die Stifte und Schiffe des Kalorimeters nicht rosten, müssen sie sofort nach der Verbrennung etwas herausgeschraubt, gespült, getrocknet und ein wenig mit Vaseline geschmiert werden, solange das Kalorimeter nach dem Trocknen noch heiss ist. Das Vaseline läuft dann aus und bedeckt die Metallteile mit einem fast unsichtbar dünnen Belag, der jedoch genügt um ihre Gebrauchsdauer merklich zu verlängern. Wie bei Brennschiefer, so lässt sich auch im Falle der schweren, hochsiedenden Öle, bei denen keine Verluste durch ihre Flüchtigkeit auftreten, leicht eine Übereinstimmung der Resultate bis zu 0,2% erreichen. Alle Verbrennungen von Brennschiefer müssen auf reine organische Substanz umgerechnet werden, da die Verbrennungswärme in unverwittertem Brennschiefer gleich 8900 cal ist; wenn nun der gefundene Wert von dem genannten nach unten zu abweicht, so muss überprüft werden, ob der Brennschiefer nicht verwittert war, oder aber man hat einen Fehler in den Berechnungen zu suchen. Höhere Werte als 8900 sind entschieden fehlerhaft, wobei der Fehler entweder im Berechnen des Aschengehalts oder in den kalorimetrischen Berechnungen liegen kann.

Bei den Verbrennungen von Brennschieferölen empfiehlt es sich, die für spez. Gewicht und Verbrennungswärme gefundenen Werte mit unserer Kurve auf Seite 174 zu vergleichen. Bedeutende Abweichungen sind mit Misstrauen zu betrachten und zu überprüfen.

Um von der Verbrennungswärme auf den Heizwert zu kommen, muss man die Menge des Wasserstoffs im Brennschiefer und in den Ölen kennen. Hat man keine verlässlichen Elementaranalysen bei der Hand, so kann man sie für Brennschiefer nach der Formel auf Seite 51 berechnen.

Für Öle berechnet sich die Wasserstoffmenge (Seite 174) nach der empirischen Formel:

$$\% H = 24 - 14,3 d$$

Die Menge der zur Verbrennung abzuwiegenden Substanz hängt von ihrer Verbrennungswärme ab. Dem Kalorimeter müssen 4000—5000 cal abgegeben werden. Als Kalorimeter sollte man ein solches mit möglichst kleinem Wärmeverlust, raschem Wärmeumsatz und bester Wasserdurchmischungsgewähr wählen. Der allgemeine Arbeitsgang ist in den Handbüchern beschrieben, die am Ende dieses Abschnittes aufgezählt sind.

Wir wollen hier nur einige Einzelheiten betonen und für die Arbeit mit Brennschiefer besondere Hinweise geben. Die Verbrennungen von Brennschiefer werden mit Erfolg in Quarztiegeln ausgeführt; Schamottetiegel halten schlecht vor. Der Brennschiefer brennt gut an, aber da er nicht brikettiert werden kann, so ist Vorsicht beim Einströmenlassen von Sauerstoff geboten, um das Pulver nicht auseinander zu blasen. Wir verbrennen den Brennschiefer in Zellulosebeutelchen (Schleicher'sche Filter Nr. 597), deren Verbrennungswärme vorher bestimmt und von uns zu 3890—3926 cal gefunden worden ist. Das Beutelchen wiegt 0,2 g; es wird mit einem Faden entzündet. Nach der Verbrennung muss der Tiegel ausgeglüht werden. Der Gewichtsverlust wird als in der Asche verbliebener Kohlenstoff angenommen und eine entsprechende Korrektur dazu eingeführt. Ein Nachprüfen der Asche von 40 kalorimetrischen Verbrennungen auf das Vorhandensein von freiem CaO und Karbonaten zeitigte nur 19,6 mg freies CaO und 2,2 mg CO₂ pro 1 g Asche. Die Wassertemperatur des Kalorimeters vor dem Versuch muss niedriger als die Zimmertemperatur gehalten sein, damit die Korrektur für Wärmeverlust möglichst klein wird. Sehr viel Umstände macht das Verbrennen flüchtiger Produkte, zum Beispiel von Benzin. Ihr Kalorienwert ist hoch und daher muss man wenig Substanz zur Verbrennung nehmen — 0,2—0,3 g; andererseits aber sind sie nicht homogen und aus ihnen verflüchtigen sich gerade die leichten Bestandteile mit der grösse-

ren Verbrennungswärme. Infolgedessen neigt der gefundene Wert dazu, kleiner auszufallen, als der Wirklichkeit entspricht; die geringe Grösse der Probe wiederum stellt einen grossen Faktor beim Beziehen des Wertes auf 1 g dar, woraus sich die grossen Schwankungen der endgültigen Verbrennungswerte erklären. Beim Verbrennen in zugeschmolzener Glaskugel kommen beständig kleine Explosionen der Kugel vor; die Flüssigkeit wird an die Wände des Kalorimeters verspritzt, wo sie nicht vollständig verbrennt und die Emaille verdirbt. Beim Verbrennen in einer Gelatinekapsel mit Zündung von unten wird die obere Hälfte der Kapsel durch den Druck der Gase abgeschleudert und es entstehen dieselben Verluste. Zu guter Letzt sind wir bei folgender Methode stehengeblieben, die, wenn auch nicht ideal, doch immerhin sicher zu arbeiten erlaubt. Das Benzin wird in einer Menge von gegen 0,25 g in ein dünnwandiges Glaskölbchen gebracht, welches mit der Hälfte einer Gelatinekapsel bedeckt wird. Die Entzündung der Kapsel erfolgt von oben, wozu an den Kopf der Kapsel eine Lunte von demselben Material durch etwas Befeuchten angeheftet wird. Von dieser Lunte nun führt der Faden zum Nickeldraht. Bei dieser Vorrichtung brennt in der Kapsel von oben eine Öffnung durch, bevor sich in ihrem Innern ein Druck bilden kann. Um einer Verflüchtigung des zu untersuchenden Materials vorzubeugen, kann man auf die innere Fläche der Kapsel einen Tropfen Paraffinöl Roth-Kahlbaum geben (10990 cal).

Beim Vorbereiten der Probe zum Versuch müssen folgende Wägungen ausgeführt werden:

Tiegel mit Kölbchen z. B.	6,9300 g
mit Kapsel	7,0104 „
mit Faden	7,0134 „
mit Benzin	7,2387 „

Die Verbrennungswärme der von uns verwandten Gelatine-kapseln schwankte bei wiederholten Anschaffungen und Bestimmungen zwischen 4344 cal und 4349 cal. Die Kapseln waren von ein und derselben Firma.

Zum Anbringen kleiner abgewogener Ölmengen an die Kapselwände oder zum Eintropfen in den Tiegel bedienen wir uns des folgenden kleinen Pyknometers (Abb. 52). Der Inhalt des Gerätes beträgt ca. 0,7 cm³ und sein Leergewicht 1,8 g. Das Pykno-

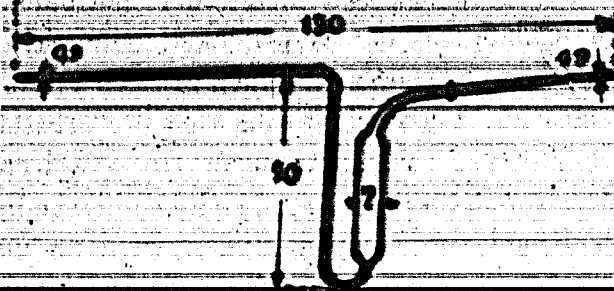


Abb. 52. Pycnometer zur Verwendung kleiner Öl-mengen bei Molekulargewichtsbestimmungen u. a. wichtsbestimmungen und bei Bestimmung des spez. Gewichtes kleiner Ölmen-gen mit Vorteil benutzt.

meter wird bis an die Marke angefüllt und dann abgewogen. Durch leichtes Einblasen von Luft wird das Öl aus ihm tropfenweise herausgedrückt. Das Gerät wird auch bei Molekularge-

Das Kalorimeter von Junkers.

Der Verlauf des Versuchs mit dem Kalorimeter von Junkers ist in den entsprechenden Anweisungen beschrieben. Wir beschränken uns auf folgende Bemerkungen. Übereinstimmend mit den Untersuchungen von Swjatoslawsky, Zentralblatt 555, 1931 I, fallen die Werte im Junkers-Kalorimeter etwas kleiner aus als theoretisch errechnet. Nach unseren Beobachtungen über Verbrennungen von Brennschieferbenzinen im Junkers-Kalorimeter können sie sich ebensogut grösser wie kleiner ergeben, und ihre Grösse schwankt im allgemeinen sehr stark. Hier als Beispiel die Resultate einer Reihe von Verbrennungen von einem Brennschieferbenzin.: 10926, 11103, 11187, 10792, 10767, 10954, 10790, 10914, 10891, 11032, 11193 cal.

Eine etwaige Annahme — diese Schwankungen könnten durch die Ungeübtheit des Experimentators bedingt sein, wird hin-fällig, denn sofort nach den Versuchen mit Brennschieferbenzin unter denselben Bedingungen ausgeführte Verbrennungen mit Naphthabenzin Shell zeigten die Werte: 11178, 11324, 11324, 11324, 11320 cal.

Die Schwankungen der Werte lassen sich dadurch erklären, dass der Dampf der Brennschieferbenzine im Glühkopf des Primus einen Krackungsprozess erleidet. Bei Naphthabenzin und Benzol konnte man keine solchen sprunghaften Unterschiede in den gefundenen Werten beobachten. Angenscheinlich setzt sich aus den Brennschieferölen Koks im Glühkopf ab, und von Zeit zu Zeit brennt ein an Wasserstoff reicheres Öl ab, was die übergrossen Werte verursacht.

Das einen niedrigen Kalorienwert besitzende Gas aus den Pintsch-Ofen brennt im Junkers-Kalorimeter nicht auf normale Weise, die Flamme reisst sich leicht vom Brenner los. Um die Verbrennung gleichmässig normal zu unterhalten, muss man das Ende des Glasröhrchens nach unten biegen: die Flamme wärmt dann das zuströmende Gas vor und reisst nicht mehr ab.

Eine interessante Übersicht über die Einwirkung verschiedener Fehlmessungen auf die kalorimetrischen Ergebnisse im Junkers-Kalorimeter gibt G. Thomas in der „Brennstoff-Chemie“, 1933, 372. Nach ihm wirken die Fehlmessungen auf das Endresultat in folgender Weise ein:

Fehlmessung der Wassermenge um 1 g	0,75 cal
„ der Temperaturdifferenz des Wassers	
$T_2 - T_1$ um $0,2^\circ \text{C}$	11,5 „
„ am Gasmesser um 1 Teilstrich	38,0 „
„ um 1 mm Hg des Gasdruckes	7,0 „
„ der Gastemperatur um $0,1^\circ \text{C}$	2,0 „
„ der Raumtemperatur um $0,1^\circ \text{C}$	1,0 „

Verbrennung kleiner Gasmengen.

Die Vorrichtungen hierzu sind von Ed. Graefe in seinem „Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteer-Industrie“ beschrieben und in den Ergänzungen und Vervollständigungen hierzu: Ed. Graefe. Braunkohle 273, 1924; Nielsen. Calorimètre à gaz de construction simple. Chaleur et Industrie, 316, 1926; F. Forster und E. Grünert. Über das Hempelsche Verfahren zur Bestimmung des Heizwerts der Gase. Brennstoffchemie 1—5, 1924.

Die Verbrennung kann man mit 250—100 cm³ ausführen.

Berechnung der Verbrennungswärme eines Gases aus den Daten seiner Elementaranalyse.

Wenn die Daten einer Elementaranalyse nach Orsat vorhanden sind, so lässt sich die Verbrennungswärme des Gases nach diesen Daten ziemlich genau berechnen. Je mehr aber ein Gas flüchtige, leichte Kohlenwasserstoffe enthält, um so höher ist die wirkliche Verbrennungswärme, verglichen mit der berechneten. Infolge der hohen Verbrennungswärme der Benzine — gegen 11000 cal — bringt jedes Gewichtogramm Benzin im Kubikmeter dem Gas 11 cal Verbrennungswärme zu. Bei

Anwesenheit von 20 g Benzin im Gas wird die Verbrennungswärme nach dem Kalorimeter, beispielweise, um 200 cal mehr betragen, als nach den Berechnungen aus den Daten der Elementaranalyse.

Tabelle der Verbrennungswärmen nach den zuverlässigsten und neuesten Bestimmungen.

Substanz	Formel	Molekulare Verbrennungswärme bei konstantem Druck in kcal	Verbrennungswärme berechnet auf 1 g bei konstantem Druck.	Heizwert bei 15°C	Autor der Bestimmung
Wasserstoff . .	H ₂	68,3	33879 cal	28006	Rossini 1931
Kohlenmonoxyd .	CO	67,6	24143 „	24143	„ „
Methan	CH ₄	212,8	13275 „	11957	„ „
Athan	C ₂ H ₆	368,4	12200 „	11200	Thomsen 1905
Athylen	C ₂ H ₄	331,6	12746 „	11992	„ „
Propan	C ₃ H ₈	526,3	11944 „	10978	„ „
Benzol (flüssig) .	C ₆ H ₆	781,6	10017 „	9009	Richards-Swja-toslawsky 1927

Verbrennungswärmen und Heizwerte von 1 cbm der Gase nach „Technical Data On Fuel“ by H. Spiers. British National Committee, World Power Conference, 1930¹⁾

Substanz	Formel	Verbrennungswärme bei 0,760 mm trocken	Verbrennungswärme bei 15,5/762 mm gesättigt	Heizwert bei 15,5/762 mm gesättigt
Kohlenmonoxyd .	CO	3035,9	2830,2	2830,2
Wasserstoff . . .	H ₂	3054,5	2948,0	2403,0
Methan	CH ₄	9498,1	8855,5	7965,5
Athan	C ₂ H ₆	16514,9	15397,0	14062,0
Athylen	C ₂ H ₄	14892,4	13884,0	12994,0
Propylen	C ₃ H ₆	21956,3	20470,0	19135,0
Butylen	C ₄ H ₈	29020,2	27056,0	25276,0
Benzol	C ₆ H ₆	35702,9	33286,0	31951,0
Toluol	C ₇ H ₈	42766,9	39872,0	38092,0
Schwefelwasserstoff	H ₂ S	6013,7	5007,0	5162,0

¹⁾ Die Kalorien sind aus den englischen B. T. U. durch Multiplikation mit 0,9 errechnet.

Literatur:

- Luther-Oetwald:** Chemisch-technische Messungen.
Holde: Die Kohlenwasserstoffe und Öle.
Houben-Weyl: Die Methoden der organischen Chemie, Band I.
Mahler: Etudes sur les combustibles, 1925.
W. White: The Modern Kalorimeter, 1928.
К. Лурс. О приемах контроля некоторых аналитических данных для ку-
 керсита. Гор. Славцы 1933, № 2.
Г. Стадников. Анализ горючих сланцев.
E. v. Rebold. Kalorimetr. Heizwertbestimmungen einheim. Brennstoffe
 (estn.) E. Tehn. Seltai Ajakiri, 1922 und 1925.
Г. Стадников. О перь. газах. Хим. зв. голд., 1934, 2.

Die Destillation des Brennschiefers im Fischer'schen Aluminiumapparat.

Wie wir schon früher dargelegt haben (Kapitel IV), hängt die aus einer Brennschieferprobe erhaltbare Ölmenge von dem Destillationstempo, der Menge der Füllung des Apparats, dem Gehalt der Probe an Asche (Karbonaten), sowie davon ab, ob die Destillation trocken oder mittels Dampf oder inerten Gases durchgeführt wird. Daher muss zum Zweck einer Betriebskontrolle eine bestimmte Art der Destillation ein für allemal gewählt und späterhin möglichst genau festgehalten werden. Am einfachsten und zugänglichsten ist die Methode der Trockendestillation. Weil wir mit grossen Mengen auftretenden Öles rechnen zu müssen glaubten, haben wir an der ursprünglichen Form des Fischer'schen Apparats eine kleine Änderung vorgenommen und auch das Auffangen des Öles im Messgefäss in seiner Art etwas umgestaltet (Abb. 53).

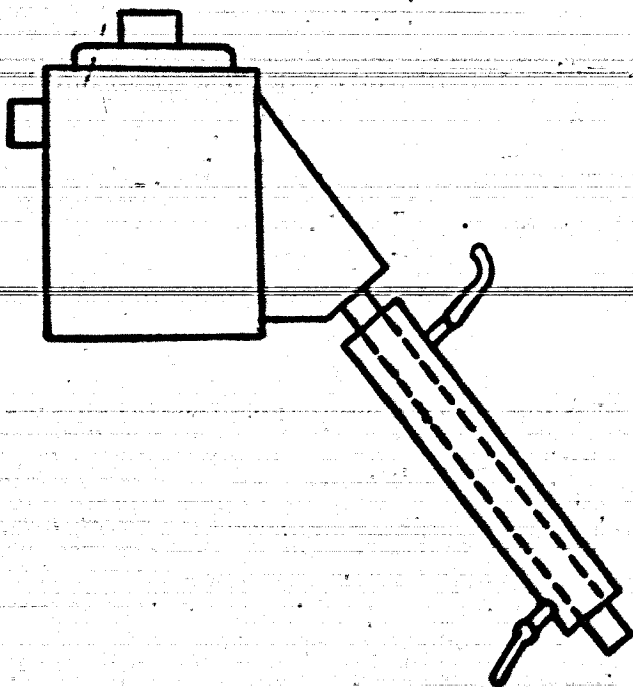


Abb. 53. Der Fischer'sche Aluminiumapparat zur Brennschieferdestillation mit Kühlvorrichtung und das Abflussrohr.

An das Ablaufrohr des Apparats haben wir einen Kühler angebracht, durch den während der ersten 30 Minuten der Destillation Kühlwasser läuft; wenn alles Öl überdestilliert ist, wird das Wasser aus dem Kühler abgelassen, damit das Ablaufrohr sich erwärmt und die haftengebliebenen Öltröpfchen ablaufen können. Es ist zweckmässig, die Wände des Apparats von aussen mit einer Asbestschicht oder einem Asbestring zu bedecken, um ein Überhitzen der Dämpfe durch die Ausstrahlungen der Flamme zu verhüten.



Abb. 54. Tarrerte-Bürette zur Bestimmung von Öl und Wasser nach der Destillation.

Die Dämpfe und das Öl werden nicht in einem Kolben gesammelt, sondern in einer tarierten Bürette aufgefangen, in der auch das Wägen und Ablesen des Volumens an überdestilliertem Öl vorgenommen wird (Abb. 54). Von dem gefundenen Gewicht Öl muss das Wasser abgezogen werden. Letzteres wird am Boden der Bürette dem Volumen nach abgeschätzt. Damit eine genaue Ablesung möglich wird, ist das untere Ende der Bürette ausgezogen. Die Abtrennung des Öles vom Wasser wird dadurch herbeigeführt, dass man zu dem gewonnenen Öl das gleiche Volumen Xylol hinzugiesst, wodurch dessen Viskosität vermindert wird. Die Bürette wird mit eingeschlifftem Kork verschlossen und etwa 10 Minuten in heissem Wasser gehalten. Nach dem Erkalten liest man das Volumen des unten angesammelten Wassers ab. Aus Volumen und Gewicht des Öles erhält man sein spezifisches Gewicht. Dessen Berechnung sollte nicht geringschätzig unterlassen werden, denn ein kleines spez. Gewicht,

verbunden mit einer kleinen Ölausbeute, erregt den Verdacht, dass die Destillation möglicherweise zu sehr in die Länge gezogen worden ist. Sie muss in solch einem Falle wiederholt werden.

Wenn die Destillation des Brennschiefers mit Dampf oder Gas durchgeführt werden soll, so darf man den Brennschiefer nicht in Pulverform verwenden, sondern muss durch Absieben allen Staubes und Pulvers eine körnige Probe vorbereiten: nur dann wird kein Staub aus der Apparatur mitgerissen werden und das Resultat der Destillation richtig sein.

Zum Versuche auf Ölausbeute nimmt man gewöhnlich eine Probe, die, wenn sie auch vorher im Thermostat bei 105° getrock-

net worden ist, doch noch hygroskopische Feuchtigkeit enthält, welche später besonders bestimmt werden muss. Man wiegt 20 g Substanz auf einer technischen Waage ab und schüttet sie in den Aluminiumapparat. Der Deckel des Apparats muss noch vor dem Erwärmen kalt aufgesetzt werden, sonst klemmt er sich nach dem Versuch beim Erkalten fest und der Kolben platzt. Dann beginnt das Anwärmen des Apparats, welches immer mit derselben Geschwindigkeit durchgeführt wird. Um letzteres zu erreichen, wird nach einem Sekundenzeiger das Erhitzen so reguliert, dass die Temperaturen folgendermassen erreicht werden:

50°	in 1 Minute
100°	„ 3 Minuten
150°	„ 6 „
200°	„ 10 „
250°	„ 13 „
300°	„ 17 „
350°	„ 20 „
400°	„ 24 „
450°	„ 27 „
500°	„ 30 „

Die Öldämpfe beginnen gewöhnlich bei 380° aufzutreten; zwischen 400°—450° tritt am meisten Öl auf. Die Steigerung der Temperatur dauert 30 Minuten. Danach wird das Wasser aus dem Kühler abgelassen und noch weitere 15 Minuten erhitzt. Dabei erscheinen aus dem Abflussrohr noch vereinzelt Öltröpfchen. Ungefähr nach anderthalb Stunden ist der Apparat abgekühlt. Er wird vorsichtig geöffnet und der darin befindliche Koks zum Wägen herausgehoben. Die Bürette wird mit ihrem ganzen Inhalt — Öl und Wasser — gewogen; ausserdem wird auch das Volumen des Destillats abgelesen. Dann wird in die Bürette ein gleiches Volumen Xylol gegeben und sie in Wasser von 60°—80° C eingestellt. Das Volumen des am Boden angesammelten Wassers wird abgelesen und vom Gewicht des Destillats subtrahiert, wobei sein spez. Gewicht gleich 1,0 angenommen wird.

Beim Umrechnen der Destillationsdaten auf ein vollkommen trockenes Ausgangsprodukt darf man nicht vergessen, die Menge Hygroskopiewasser von den 20 g der Probe abzuziehen. Die erhaltenen Werte werden endlich auf reine organische Substanz bezogen, was unbedingt zu geschehen hat, da die auf orga-

nische Substanz bezogene Ölansichte sowohl zur Kontrolle des Destillationsvorganges wie auch zur Charakterisierung des gewählten Brennschiefers dienen kann. Alle Berechnungen werden durch den Gebrauch des Logarithmenschiebers ausserordentlich vereinfacht und beschleunigt. Eine genaue Bestimmung des spezifischen Gewichts kleiner Ölmenigen kann, wenn nötig, im kleinen, S. 322 aufgeführten Pyknometer vorgenommen werden.

Endlich dürfte von Nutzen sein, darauf hinzuweisen, dass das Thermometer — obwohl die Versuchstemperatur 550° nicht übersteigt, — doch mit Angaben bis zu 650° und aus Supremaxglas beschafft werden sollte. Wenn diese Sorte Thermometer auch um 30—50% teurer als die gewöhnliche ist, so werden die grösseren Anschaffungskosten durch die lange Gebrauchsfähigkeit und die Unveränderlichkeit der Temperaturanzeigen doch vielfach wettgemacht. Thermometer bis zu 550° beginnen oft schon nach 5maligem Gebrauch falsch zu zeigen. Die Kontrolle des Thermometers bis zur höchsten Temperatur muss in geschmolzenem Zink ausgeführt werden, das sehr genau 419,5° angibt.

Wir führen nun ein Beispiel der Aufzeichnung des Destillationsganges an.

Zusammensetzung der vollkommen trocknen Probe:

	%
CO ₂	14,3
Mineralasche	43,7
Allgemeinasche	58,0
Organische Substanz	42,0
	100,0

Hygroskopie der Probe . . . 0,9%.

Destillationsgang:

50° erreicht in	1	Min.	Destillationseinwaage . .	20,00 g
100°	"	4	Hygroskopiewasser . . .	0,18 g
150°	"	8	In der Probe also absolut	
200°	"	10	trockne Substanz . . .	19,82 g
250°	"	18		
300°	"	16,30		

350° erreicht in 19,40 Min.	Bürette + Destillat . . .	33,75 g
400° " " 23 " "	Bürette leer . . .	27,44 g
450° " " 27 " "	Destillat 6,85 cm ³ oder . . .	6,31 g
500° " " 31 " "	Wasser 0,86 " " . . .	0,86 g
Schluss der Destillation nach Öl . . . 5,99 " "		5,45 g
45 Minuten.		

Die Destillationsdaten bezogen:

	auf trockne Substanz	auf organische Substanz
	%	%
Öl	27,5	65,5
Wasser	3,4	8,1
Koks	64,1 ¹⁾	14,5
Gas und Verluste		
(nach der Differenz)	5,0	11,9

Literatur:

- M. Dolch: Brennstofftechnisches Praktikum. 1931.
- Ed. Graefe: Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenindustrie.
- Г. Я. Стадник. Анализ горючих сланцев. 1933.
- A. Puksov: Põlevkivi analüüsist. Tehnika Ajakiri. 1933, Nr. 9.
- V. Oga: Süsihapugaasi (CO₂) määramiseks Bauri aparadiga. Tehnika Ajakiri. 1933, Nr. 9.
- С. Маркус. Быстрый контроль горючего сланца. Гор. Сланцы 1932, № 7.
- А. Б. Карбонатная углекислота сланцев. Гор. Сланцы 1932, № 8-9.
- Р. Яковлев. Особенности методики анализа сланцев. Гор. Сланцы. 1932, № 7.
- А. Яковлев. Выбор метода определения влаги в сланце. Гор. Сланцы 1932, № 8-9.
- D. v. Engelhardt. Die Beurteilung des Kukernits nach seinem spez. Gewicht. Brennst.-Chemie, 1931.
- Г. Стадник. К вопросу о мет. анализе тверд. топлив. Химия тв. топлив. 1934, 3.
- Т. Зикеев и Д. Поджарская. Опыт уточ. анализ карб. сланцев. Гор. Сл. 1934, № 2.

Die Analyse von Brennschieferölen.

Die Analyse der Brennschieferöle wird nach den Methoden zur Prüfung der Naphtaprodukte ausgeführt. Nur einige Eigentümlichkeiten der Brennschieferöle verlangen besondere, ergänzende Bestimmungen, zum Beispiel die Bestimmung von Phenolen in Ölen und Phenolaten. Darum muss man sich bei der Analyse von Brennschieferprodukten entsprechender, stan-

¹⁾ Koks und Asche. Koks allein — 12,7 g.

dardisierter, internationaler Methoden bedienen. Obgleich die deutschen Vorschriften wegen Kenntnis der deutschen Sprache den Chemikern Osteuropas mehr bekannt und zugänglich sind, müsste man doch die anglo-amerikanischen Methoden vorziehen, da der Schwerpunkt der Naphthaindustrie in Amerika liegt und die amerikanischen Normen unvermeidlich sich ausbreiten und alle anderen verdrängen werden. Deswegen empfehlen wir den Laboratorien in erster Linie, sich um die Beschaffung folgender Werke zu bemühen: Institution of Petroleum Technologists. „Standart Methods of Testing Petroleum and Its Products,“ II Edition 1929, — American Society for Testing Materials. „Report of Committee D-2 on Petroleum Products and Lubricants.“ 1932. Weiterhin sollten angeschafft werden: Engler-Hoefler: „Das Erdöl.“ Band VI. 1930. Chemische, physikalische, geologische und geophysikalische Untersuchungsmethoden des Erdöls und seiner Produkte. — H. Holdo. „Kohlenwasserstoffe und Fette.“ Letzteres Buch ist wahrscheinlich in allen Laboratorien schon vorhanden.

Im Hinblick darauf, dass die Mehrzahl der Versuche, die man mit Ölen vornehmen muss, in den erwähnten Handbüchern genügend genaue und vollständige Behandlung erfahren hat, erübrigt sich die Notwendigkeit einer Wiederholung in der vorliegenden Arbeit, die einen mehr speziellen Charakter trägt. Deswegen werden hier nur einige nützliche Ergänzungen und Bemerkungen zu den bestehenden, allgemein angenommenen Methoden oder jene speziellen Kunstgriffe eine Erläuterung finden, die für den Gang der Analyse von Brennschieferölen erforderlich werden.

Literatur:

- Lewis C. Karrick. Manual of Testing for Oil Shale and Sha'e Oil. U. S. Department of Commerce. Bureau of Mines. Bulletin 249. 1926.
 Ralph H McKee. Shale Oil. 1925.

Bestimmung der Neutralität eines Öles.

Von den in der Technik verwandten Ölen wird neutrale Reaktion gefordert. Darunter wird gewöhnlich nur die Forderung verstanden, das Öl solle keine Mineralsäure enthalten und auf Methylorange neutral reagieren. Dadurch stehen Phenole und schwache organische Säuren ausserhalb dieser Forderung. Aber neben diesen können im Öl auch Spuren von Mine-

alsäuren vorkommen, besonders in dem im Öl enthaltenen Wasser. Je trockner das Öl ist, um so geringer ist seine Azidität. Um den Charakter der Reaktion zu bestimmen, werden in ein Probierröhrchen gegen 10 g Öl und 10 g Wasser gebracht, fast bis zum Sieden erhitzt, dann mit einem Korken verschlossen und stark geschüttelt. Das Gemisch wird filtriert, wobei das Öl auf dem Filter zurückbleibt, das Wasser aber durchs Filter hindurchläuft. Zu diesem Wasser gibt man 2 Tropfen Methylorange, worauf die Farbreaktion beobachtet wird.

Bestimmung des Wassers in Ölen.

Rasch und genau bestimmt sich das Wasser nach der sogenannten Xylolmethode. Zu 100 cm³ Öl fügt man 20 cm³ reines mit Wasser gesättigtes Xylol — oder noch besser Xylol mit einer Beigabe von Toluol und Benzol. Diese Mischung hat einen gleichmässigen Siedebeginn, ohne dass Stossen vorkommt. Von den von uns erprobten Apparaturen arbeitet man am schnellsten und genauesten mit einer Vorrichtung, bei der der Rückflusskühler seitlich angebracht ist und ein geneigtes Verbindungsrohr von ihm in den Kolben führt. Durch dieses Verbindungsrohr läuft der Überschuss an verdampftem Xylol gegen Ende des Versuchs in den Kolben zurück und spült ihn durch. Der Kolben muss solange erhitzt werden, bis das Verbindungsrohr wasserfrei ist und das Xylol im oberen Teil des Messgefässes vollkommen klar geworden ist und an den Wänden des Rückflusskühlers keine Wassertröpfchen mehr haften. Damit die Tropfen von den Wänden des Messgefässes gut zu Boden ablaufen, muss dieses vor dem Versuche mit Chromsäuregemisch gut gespült worden sein.

Wenn die Aufgabe nur in einer mehr annähernden Bestimmung grosser Wassermengen im Öl besteht, so wird die Probe in einen grossen Messzylinder gegossen und Chlorkalzium hinzugegeben. Dieses erhöht das spez. Gewicht des Wassers und entmischt die im Öl vorhandene Emulsion. Es geht eine deutliche Trennung des Wassers vom Öl vor sich; Erwärmen des Oles trägt auch noch dazu bei.

Die Wasserbestimmung durch Zentrifugieren gibt nur bei dünnflüssigen Ölen mehr oder weniger brauchbare Werte. Wenn nämlich die Viskosität des feuchten Oles 5° E₃₀ und mehr

beträgt, so erfolgt niemals eine vollkommene Wasserabtrennung, sogar nicht beim Vermischen des Öles mit Benzol im Verhältnis von 1:1. Ausserdem wird das Wasser durch sich ausscheidenden Staub getrübt, was das Ablesen erschwert. So wurde in einem Öl, das nach der Xylolmethode einen Wassergehalt von 1,6% aufwies, beim Zentrifugieren nur 1,1% und 1,25% Wasser gefunden. Die Zentrifuge arbeitete mit 3000 Umdrehungen.

Wenn ein Stück Papier oder Glas mit etwas Öl übergossen wird, so erscheinen auf dem dunklen Grunde des Papiers helle Pünktchen dort, wo Wassertropfen vorhanden sind. Ein geübtes Auge kann nach der Menge dieser hellen Punkte ziemlich gut beurteilen, ob das Öl mehr oder weniger als 1% Wasser enthält.

Bestimmung des Entflammungspunktes.

Die Bestimmungsvorschrift ist in allen Handbüchern erläutert und wir begnügen uns mit dem Hervorheben der Forderung, dass das Brennschieferöl genügend gut vorgetrocknet sein muss, da sonst die Entflammung entweder zu spät eintritt oder die Flamme erlischt und die gefundenen Werte vollkommen unzuverlässig und untauglich werden. Getrocknet wird mittels Chlorkalzium. Trocknet man in der Kälte, so nimmt das viel Zeit. Erwärmt man das Öl auf 50°–60° und bringt es in eine Thermosflasche oder isoliert es auf andere Weise, so erreicht man ein schnelles Trocknen¹⁾. Das Gefäss mit dem warmen Öl wird in eine Schüttelvorrichtung gebracht. Unter solchen Bedingungen trocknet ein warmes Öl mit nicht über 5% Wassergehalt schon in einer Stunde vollkommen genügend. Dünnsüssige Destillate erfordern keine Erwärmung. Man darf jedoch nicht ausser acht lassen, dass das Trockengefäss dicht zu verschliessen und erst nach vollständigem Erkalten des Öles wieder zu öffnen ist; man wird anderenfalls den Entflammungspunkt bedeutend erhöht finden.

Die Bestimmung mechanischer Beimengungen und des in Benzol Unlöslichen muss ohne Trocknung des Öles ausgeführt werden, da sonst Spuren von Chlorkalzium im Öl zurückbleiben können. Ein Öl, das 0,34% Ungelöstes aufwies, zeigte nach dem Trocknen 0,51%.

¹⁾ Nur für wenig flüchtige Öle verwendbar.

Über die Viskosität von Ölen und deren Bestimmung.

Auf dem europäischen Festlande wird die Viskosität von Ölen in der Technik meist mit dem Apparat von Engler bestimmt und in Engler'schen Graden ausgedrückt. Wir setzen die Bekanntschaft mit diesem Apparate voraus; es sei nur erwähnt, dass man sich für Umstellung auf andere Masseinheiten am besten fertig errechneter Tabellen bedient, die jährlich in dem in drei Sprachen herausgegebenen „Petroleum-Vademecum“ erscheinen. Dort findet man übrigens auch andere praktische Tabellen: Umrechnungen der Temperaturen, spezifische Gewichte und anderes.

Da einige Angaben bezüglich der Viskosität von Ölen in diesem Werke in absoluten Massen gemacht worden sind, wollen wir noch die Definition und die Bestimmungsweise der absoluten Viskosität anführen.

Die absolute Viskosität wird durch den sogenannten inneren Reibungskoeffizienten der Flüssigkeit gemessen. Diesen definieren wir als jenen Zug, der imstande ist, eine Flüssigkeitsschicht von 1 cm² Oberfläche gegen eine ebensolche Schicht im Abstand von 1 cm von der ersten mit der Geschwindigkeit von 1 cm/sec zu verschieben. Man bestimmt den inneren Reibungskoeffizienten an Hand der Geschwindigkeit, mit der die betreffende Flüssigkeit aus einem Kapillarrohr ausströmt. Hierfür gilt folgende Beziehung:

$$q = \frac{\pi r^4 p t}{8 l v}$$

Hier ist q der gesuchte Koeffizient bei der gegebenen Temperatur, r der Halbmesser des Kapillarrohrs, p der Druck, unter dem die Flüssigkeit ausströmt, und v das in der Zeit t ausgeflossene Volumen der Flüssigkeit.

In der Technik arbeitet man jedoch selten mit absoluten Massen; man benutzt lieber die relative oder „spezifische“ Viskosität, das ist das Verhältnis der Viskosität der betreffenden Flüssigkeit zu jener des Wassers bei 20° C. Auch wir werden uns im Folgenden der relativen Viskosität in Engler'schen Graden bedienen. Nachstehend sind einige für die Praxis wissenswerte Beziehungen zwischen der Viskosität von Ölgemischen und jener eines unvermischten Öles bei verschiedenen Tempera-

turen erläutert. Auf die in der Praxis gebräuchlichen Viskosimeter einzugehen erscheint überflüssig. Diese findet man in jedem einschlägigen Handbuch.

Bestimmung der Viskosität von Gemischen.

In der Praxis sind wir oft gezwungen, zwei verschieden viskose Öle zu mischen, um ein Öl mit bestimmter erwünschter Viskosität zu erhalten. Gewöhnlich wird hierbei das dichtere Öl mit dem flüssigeren verdünnt, und man muss schon im voraus wissen, in welchem Verhältnis man die zu mischenden Teile zu nehmen hat.

Hierfür haben viele Forscher empirische Formeln aufgestellt, die aber nur in gewissen Grenzen brauchbar sind, gewöhnlich nur dann, wenn die gemischten Öle sich in ihren Viskositäten nur wenig unterscheiden. Für Grenzfälle aber, dass heisst für ein Gemisch aus einem Öl grosser mit einem solchen niedriger Viskosität sind diese Formeln meist unbrauchbar oder liefern zum mindesten ungenaue Ergebnisse.

Und ganz davon abgesehen schrecken manche vor den Formeln ihres komplizierten Aussehens wegen zurück. So finden wir zum Beispiel im ersten Band von Engler: „Das Erdöl“ folgende Formel für die Viskosität eines Gemisches:

$$x = v \left(0,166^n \frac{V}{v} + 1,161 \frac{1-0,166^n}{1-0,166} \right)$$

$$\text{wo } n = \frac{\log p - \log 100}{\log 0,5}$$

Natürlich hat eine solch wirre Formel keinen Zweck, denn niemand wird sie ja anwenden. Und bei alledem gibt sie nicht immer richtige Resultate.

Wesentlich einfacher ist die Formel von Pyhala:

$$x = \frac{(m+n)ab}{mb+na} K, \text{ wo } K = \frac{d_2}{d_1}$$

Diese Formel liefert folgende Resultate:

Erstes Öl Visk. 9° E	Zweites Öl. Visk. 1° E	Viskosität der Mischung	
		errechnet	gemessen
%	%	° E	° E
90	10	5	5
80	20	3,5	3,15
70	30	2,6	2,3
60	40	2,2	1,8

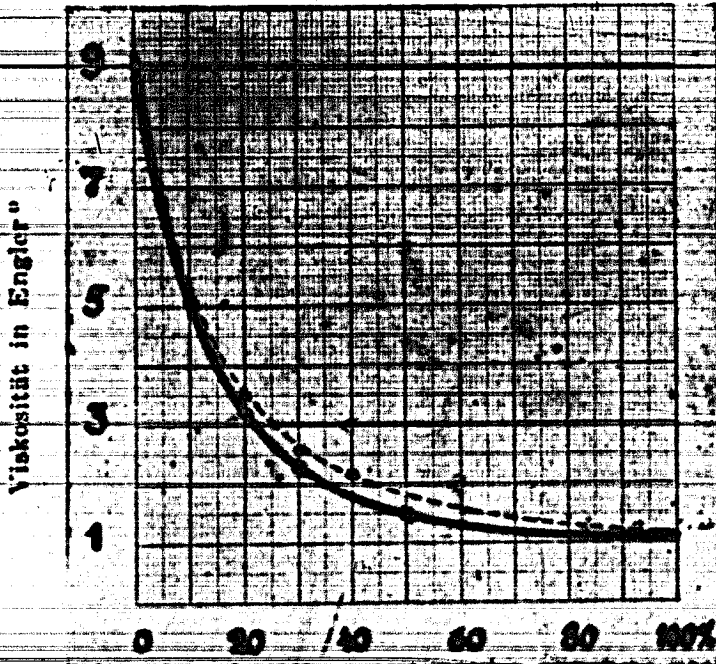
Das graphische Bild der Formel von Pyhala ergibt eine Hyperbel mit den m- und n-Achsen als Asymptoten. Diese Formel ist für die Berechnung von Viskositäten ziemlich gut geeignet; sie ist einfach und liefert dabei befriedigende Resultate.

Für Gemische mit sehr verschiedenen Komponenten ist sie genau; je mehr sich die Viskositäten der Bestandteile nähern, desto grösser wird der Fehler, doch bleibt er stets in erträglichen Grenzen. Hoerschel fand,

dass zur Ermittlung der Viskosität eines Gemisches in Poisen folgende einfache logarithmische Beziehung geeignet ist:

$\log x = v_1 \log a + v_2 \log b$, wo v_1 und v_2 die Volumina, a und b die Viskositäten der zu mischenden Öle sind.

Der Verfasser fand einen einfachen Weg, diese Aufgabe graphisch zu lösen. Es zeigte sich, dass die Kurve, die den Ver-



→ % des zugegebenen dünneren Öles
 ● — Nach Pyhala berechnete Werte

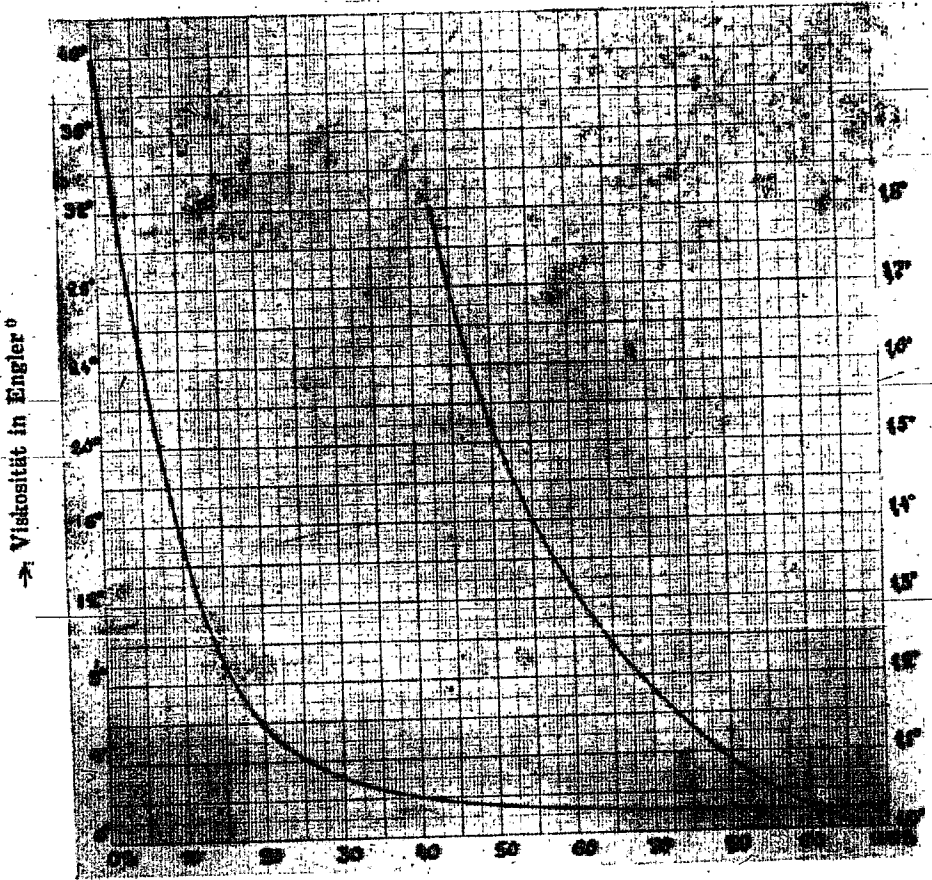
Abb. 55. Probekurve (Verdünnungskurve) zur Bestimmung der Viskositäten von Ölgemischen.

lauf der Viskosität eines Ölgemisches in Abhängigkeit von seinen Bestandteilen darstellt, für Schieferöle mit verschiedener Viskosität die gleiche war.

Die Viskositäten des zur Herstellung der ersten Probekurve verwendeten Ölgemisches, in Engler'schen Graden ausgedrückt, waren folgende:

Schiefer-Rohöl Visk. 9,1° E bei 50° C	Schieferöl-Destillat Visk. 1,1° E bei 50° C	Viskosität der Mischung bei 50° C
%	%	° E
90	10	5,1
80	20	3,2
70	30	2,3
50	50	1,5

Obenstehende Abbildung (Abb. 55) zeigt diese Kurve. Die Punkte innerhalb der Kurve entsprechen den aus der Formel von Pyhala errechneten Werten.



→ Prozent des dünnflüssigen Öles im Gemische
Abb. 56. Verdünnungskurve der Brennschieferöle.

Später wurde eine zweite Kurve für ein dickeres Öl mit hoher Viskosität aufgestellt, die ebenfalls hier angeführt ist (Abb. 56).

Die oben angeführten Kurven haben noch eine interessante Eigenschaft. Setzt man den Anfang der ersten Kurve (Abb. 55)

nicht bei 9° E, sondern beispielsweise bei 5° E an und teilt die x-Achse zwischen $y = 5^{\circ}$ E und $y = 1^{\circ}$ E neu ein, so gilt der so abgegrenzte Kurventeil für die Verdünnung eines Öles von 5° E.

Ganz analog erhalten wir die Kurve für die Mischung des Öles von 9° E mit einem Öl von beispielsweise 2° E dadurch, dass wir den Endpunkt der Kurve bei $y = 2^{\circ}$ E annehmen und die x-Achse zwischen $y = 9^{\circ}$ E und $y = 2^{\circ}$ E von neuem einteilen (Abb. 57).

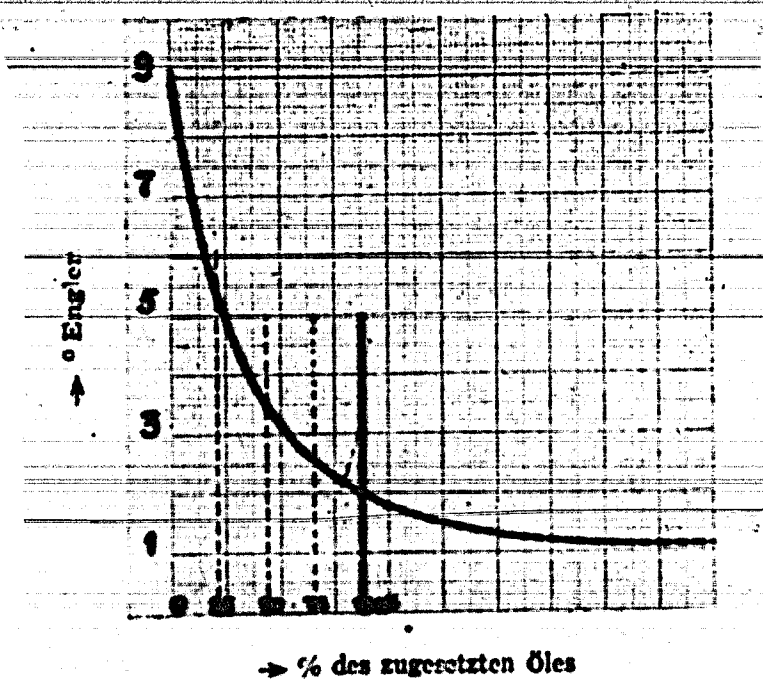


Abb. 57. Verdünnungskurve für eine Mischung von Ölen mit Viskosität von 9° E und 2° E.

Aus den angegebenen Beispielen ist die Anwendung der Kurve zur Ermittlung von Viskositäten beliebiger Ölgemische klar: man nimmt die Punkte, deren Ordinaten den Viskositäten der gemischten Teile entsprechen, als Anfang und Ende der Kurve an, teilt die Abszissenachse zwischen den Fußpunkten dieser Ordinaten in 100 Teile und liest an der Kurve die der Mischungszahl entsprechende Viskosität ab.

Nachstehend folgen die Zahlen, welche zu der Aufzeichnung obiger Kurve (Abb. 56) dienen.

Viskositäten der Ölmischungen.

A — dickes Öl mit der Viskosität 40° E. B — dünnflüssiges Öl mit der Viskosität 1° E.

° Engler	% B	° Engler	% B	° Engler	% B	° Engler	% B
40	0,0	5,9	20,4	1,72	44,5	1,26	63,1
39	0,4	5,6	20,6	1,70	45,0	1,25	63,8
38	0,7	5,4	21,2	1,68	45,5	1,24	64,6
37	1,0	5,2	21,7	1,66	46,0	1,23	65,4
36	1,3	5,0	22,2	1,64	46,5	1,22	66,2
35	1,6	4,8	22,8	1,62	47,0	1,21	67,0
34	1,9	4,6	23,4	1,60	47,6	1,20	68,0
33	2,3	4,4	24,1	1,58	48,1	1,19	69,0
32	2,6	4,2	24,8	1,56	48,7	1,18	70,0
31	2,9	4,0	25,6	1,54	49,3	1,17	71,0
30	3,3	3,9	26,0	1,52	50,0	1,16	72,0
29	3,6	3,8	26,5	1,50	50,7	1,15	73,0
28	3,9	3,7	27,0	1,49	51,2	1,14	74,1
27	4,3	3,6	27,5	1,48	51,8	1,13	75,2
26	4,7	3,5	28,0	1,47	52,0	1,12	76,3
25	5,2	3,4	28,5	1,46	52,5	1,11	77,5
24	5,6	3,3	29,0	1,45	52,9	1,10	78,7
23	6,0	3,2	29,5	1,44	53,3	1,09	80,0
22	6,4	3,1	30,1	1,43	53,7	1,08	81,3
21	6,8	3,0	30,7	1,42	54,2	1,07	82,7
20	7,3	2,9	31,4	1,41	54,6	1,06	84,2
19	7,8	2,9	32,1	1,40	55,1	1,05	85,9
18	8,3	2,7	32,9	1,39	55,6	1,04	87,7
17	8,8	2,6	33,7	1,38	56,1	1,03	89,8
16	9,4	2,5	34,6	1,37	56,6	1,02	92,2
15	10,0	2,4	35,5	1,36	57,1	1,01	95,2
14	10,7	2,3	36,5	1,35	57,6	1,008	95,9
13	11,4	2,2	37,5	1,34	58,1	1,006	96,7
12	12,2	2,1	38,7	1,33	58,6	1,004	97,6
11	13,1	2,0	39,9	1,32	59,2	1,002	98,9
10	14,1	1,9	41,3	1,31	59,8		
9	15,2	1,80	42,8	1,30	60,4		
8	16,6	1,78	43,1	1,29	61,0		
7	18,2	1,76	43,5	1,28	61,7		
6	19,9	1,74	44,0	1,27	62,4		

Zur Erzielung der Tabelle wurde dem Dicköl A mit der Viskosität 40° E stufenweise flüssiges Öl B mit der Viskosität 1° E zugefügt und die Viskosität der Mischungen experimentell

bestimmt. Die Vorausberechnung der Viskosität von Mischungen geht nach dieser Tabelle mit Hilfe der von Molin¹⁾ gegebenen Kunstgriffe vor sich.

Es seien zum Beispiel zwei Öle gegeben: eines „a“ mit der Viskosität 25° E und das andere — „b“ — mit der Viskosität 1,5° E. Wenn man diese Öle im Verhältnis 3:1 mischt, welche Viskosität wird dann die erhaltene Mischung aufweisen? Nach dem Prinzip von Molin kann man jedes Öl mit einer Viskosität unter 40° als Mischung eines 40°igen Öles A mit flüssigem Öl B ansehen. Im gegebenen Falle würde das Öl „a“ mit der Viskosität 25° eine Mischung vorstellen, die 5,2% flüssiges Öl B enthält. Das andere Öl „b“ würde seinerseits 50,7% flüssiges Öl B enthalten. Wenn man nun vom Öl „a“ drei Teile und vom Öl „b“ 1 Teil nimmt, muss in dieser Mischung flüssiges Öl B enthalten sein:

$$\frac{3 \cdot 5,2 + 1 \cdot 50,7}{4} = 16,6 \text{ ‰}$$

Nach der Tabelle Seite 338 finden wir, dass eine Ölmischung mit 16,6% Gehalt an flüssigem Öl-B die Viskosität 8,0° E haben muss. Dieses ist auch die gesuchte Viskosität.

Noch ein anderes Beispiel. Es sei ein Öl „c“ mit der Viskosität 15° E gegeben. Wieviel muss man ihm an Öl „d“ mit der Viskosität 1,2° E zusetzen, um eine Mischung mit der Viskosität 10° E zu erhalten? Nach der Tabelle finden wir, dass im gegebenen Dicköl „c“ 10,0% flüssiges Öl B und im anderen gegebenen Öl „d“ 68,0% flüssiges Öl B enthalten sind. In der gewünschten Mischung (10° E) sind nach Angabe der Tabelle 14,1% flüssiges Öl B enthalten. Nun muss auf rein rechnerischem Wege gefunden werden, wieviel Öl „c“ und Öl „d“ genommen werden muss, damit in der erhaltenen Mischung 14,1% des flüssigen Öles B enthalten sind.

Die Berechnung verläuft so:

$$\frac{\text{Menge c}}{\text{Menge d}} = \frac{68 - 14,1}{14,1 - 10,0} = \frac{53,9}{4,1} = \frac{13,1}{1}$$

Demnach muss von dem Öl „c“ 13,1 Teile und von dem Öl „d“ 1-Teil genommen werden, oder 71% „c“ und 29% „d“.

Wie aus Obigem hervorgeht, ist es sehr einfach, nach dem Molin'schen Prinzip die Viskosität einer Mischung zu finden.

¹⁾ Chemiker-Zeitung 1914, 857.

Faktisch ist es dasselbe Prinzip, welches auch die Grundlage unserer graphischen Methode bildet, nur dass bei uns der Viskositätswert auf der Kurve geometrisch gefunden wird, bei *Molin* aber arithmetisch. Beide Wege sind einfach und die Genauigkeit bei beiden ist gleich gut. Der gegebene zweite Fall der Berechnung lässt sich auf dem graphischem Wege bequemer und schneller ausführen.

Mit Hilfe der Tabelle wurde noch folgende Aufgabe gelöst. Wie schon im Kapitel IV erwähnt, werden die bei dem Schwelprozess in Pintschretorten gewonnenen leichten Öldämpfe in den Benzinwäschern von einem schwereren Öl ausgewaschen. Die Menge des so absorbierten Leichtöles liess sich durch eine direkte Wägung nicht bestimmen, da ja der Prozess nicht unterbrochen werden durfte.

So wurde die Viskosität des Waschöles vor ($6^{\circ} E_{50}$) und nach dem Waschprozess ($3,5^{\circ} E_{50}$) gemessen, und bei der Annahme, dass die Viskosität des ausgewaschenen Leichtöles $1^{\circ} E$ betrage, aus der Kurve die gewonnene Leichtölmenge gleich 10% abgelesen.

Es sei noch gesagt, dass diese Kurve nur für Brennschieferöle anwendbar ist. Andere viskose Flüssigkeiten, wie Glyzerin oder Zuckerlösung, zeigen einen anderen Verlauf der Viskosität. So erhielten wir bei der Verdünnung von Glyzerin und Zuckerlösung mit Wasser folgende Viskositäten:

Glyzerin	Zuckerlösung
unverdünnt $12,6^{\circ} E_{50}$	$18,9^{\circ} E_{20}$
+ 5% H_2O $6,3^{\circ} E$	$6,1^{\circ} E$
+ 10% H_2O $3,9^{\circ} E$	$2,8^{\circ} E$

Wahrscheinlich wird hier die starke Abnahme der Viskosität durch starke Dissoziation der assoziierten Molekeln bei Verdünnung solcher Lösungen verursacht.

Einfluss der Temperatur auf die Viskosität von Ölen.

Nachfolgend sind die Viskositäten einiger Schieferöle bei verschiedenen Temperaturen in Engler'schen Graden angegeben. Dieselben Daten sind ausserdem noch in einer Kurve (Abb. 58) zusammengefasst.

Viskosität von Ölen bei verschiedenen Temperaturen in Engler'schen Graden.

Temperatur	Schiefer- Destillat	Schiefer- Destillat	Naphtha- Maschinenöl	Schiefer- Rohöl	Schieferöl	Schiefer- Kraak- rückstand	Naphtha- Zylinderöl
0							
120	—	—	—	—	—	— 2,2	3,9
110	—	—	—	1,4	—	—	—
100	—	1,2	1,7	1,5	1,5	2,0 4,4	6,7
90	—	—	—	1,7	—	— 7,0	—
80	—	1,5	2,3	2,0	2,2	3,8 12,6	14,3
70	—	—	—	2,5	3,0	— 25,1	—
65	—	—	—	—	—	—	—
60	—	—	—	2,7	4,8	—	—
55	—	—	—	—	—	14,9	—
50	1,9	3,2	0,5	0,0	0,4	—	—
45	—	—	—	—	—	31,0	—
40	—	—	—	11,0	17,4	—	—
35	—	—	15,4	—	—	—	—
30	2,1	—	—	22,7	34,8	—	—
20	2,7	19,1	—	59,3	—	—	—

Aus diesen Daten lässt sich die Kurvenschar auf S. 342 konstruieren (Abb. 58):

Man findet, dass es keine feste Beziehung zwischen der Viskosität eines Öles bei 50° und 100° gibt. Es lässt sich höchstens sagen, dass das Verhältnis $\frac{V_{50}}{V_{100}}$ eines Öles um so

größer ist, je zäher das Öl ist. So hatte ein Rohöl von 8,4° E₅₀ bei 100° C eine Zähigkeit von nur 1,5° E, das heisst: das Verhältnis $\frac{V_{50}}{V_{100}}$ betrug $\frac{8,4}{1,5} = 5,6$. Ein Destillat von 1,33° E₅₀ hatte dagegen bei 100° C eine Viskosität von 0,98° E. Das Verhältnis betrug hier nur 1,35.

Für die Berechnung von Viskositäten bei verschiedenen Temperaturen gibt es viele Formeln.

Für neutrale Schieferöle haben Kogerman und Berg (Physical Prop. of. Est. Shale Oils) folgende Formel gegeben:

$$\text{Absolute Viskosität } \eta = \frac{C}{T + \tau} \times n - A.$$

← Englergrad

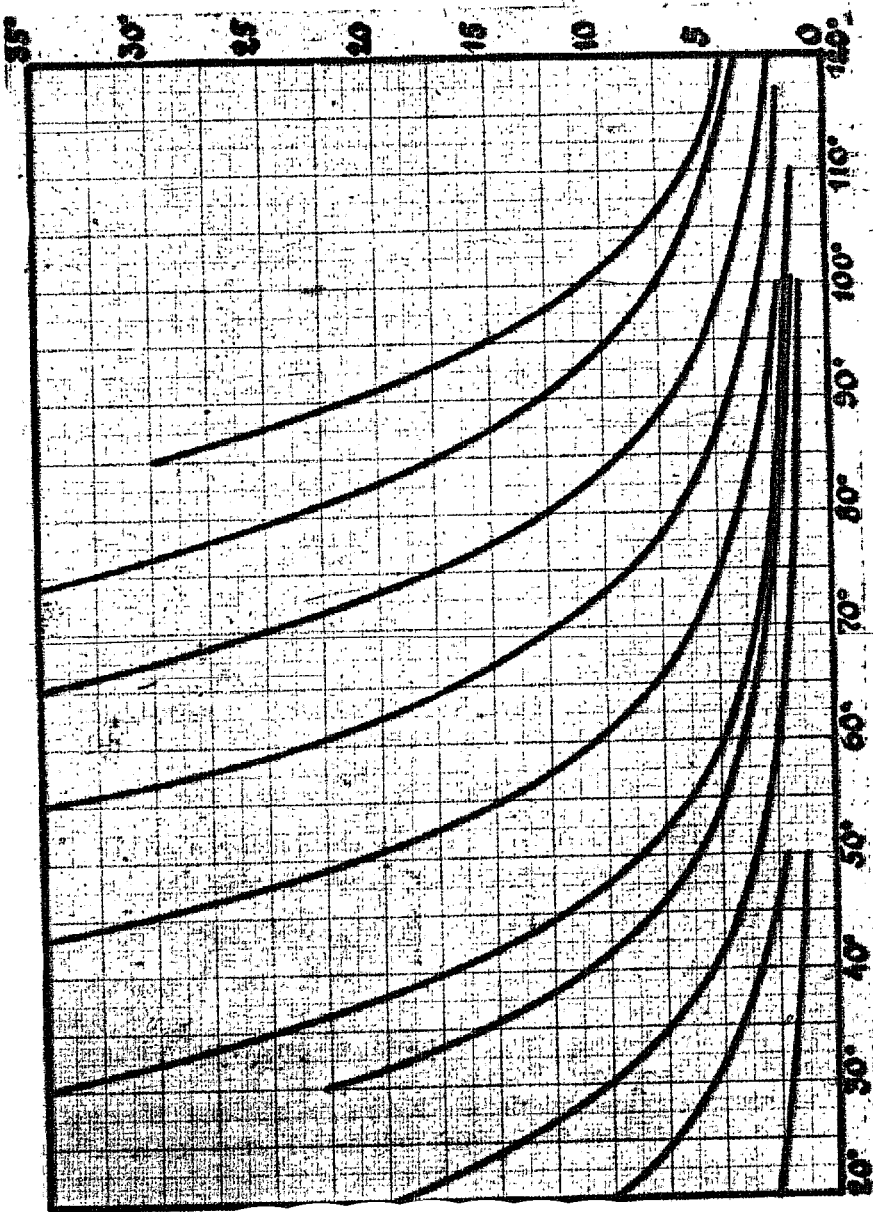


Abb. 58. Kurve der Viskositäten von Schieferölen in Engler-°
bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur →

Die Konstanten C , A und r müssen einer Tabelle entnommen werden, was den Gebrauch der Formel etwas erschwert.

Es erübrigt sich wohl, auf weitere Formeln einzugehen, denn alle komplizierten Ausdrücke bringen keinen Nutzen. Brauchbar sind weniger genaue, aber einfache Formeln.

Für die Ermittlung von Viskositäten bei verschiedenen Temperaturen ist ein anderer Weg sehr geeignet, der auf einer interessanten, zuerst von Porter gefundenen Gesetzmässigkeit beruht.

Porter fand nämlich, dass das Verhältnis der absoluten Temperaturen, bei denen zwei Öle gleiche Viskositäten haben, für diese beiden Öle stets konstant ist. Dieses Gesetz gilt, wie der Verfasser nachwies, auch für Schieferöle.

Nachstehend sind einige Temperaturen angeführt, bei denen Rohöl von $8,4^{\circ} E_{50}$ und ein Krackrückstand von $4,4^{\circ} E_{100}$ gleiche Viskositäten haben.

Rohöl $8,4^{\circ} E_{50}$	Krackrückstand $4,4^{\circ} E_{100}$	Verhältnis $\frac{T_1}{T_2}$
$60^{\circ} C$	$120^{\circ} C$	$\frac{393}{353} = 1,112$
59°	97°	$\frac{370}{332} = 1,112$
47°	84°	$\frac{357}{320} = 1,115$
42°	$77,5^{\circ} C$	$\frac{350,5}{315} = 1,112$
35°	70°	$\frac{343}{309} = 1,112$
30°	64°	$\frac{337}{303} = 1,112$

Wie man sieht, ist das Verhältnis $T_1 : T_2$ tatsächlich konstant.

Mit Hilfe dieser Beziehung lässt sich für jedes beliebige Öl eine genügend genaue Zähigkeitskurve konstruieren, wenn man die Kurve eines einzigen Oles kennt und die Viskosität des gegebenen Oles bei irgendeiner Temperatur bestimmt hat.

Ebenso lässt sich die umgekehrte Aufgabe durchführen: man kann die Temperatur ermitteln, bei der irgendein Öl eine bestimmte gewünschte Viskosität hat.

Ein Beispiel hierzu:

Es soll die Temperatur t ermittelt werden, bei der ein Öl von $6,8^{\circ} \text{E}_{90}$ eine Viskosität von $1,5^{\circ} \text{E}$ hat. Man verfährt folgendermassen. Das „Standardöl“, dessen Kurve wir kennen, hat die Viskosität $6,8^{\circ} \text{E}$ bei $53,5^{\circ} \text{C}$. Das Verhältnis der absoluten Temperaturen beträgt also $\frac{273 + 80}{273 + 53,5} = 1,083$. Dasselbe

Standardöl hat die Viskosität $1,5^{\circ} \text{E}$ bei 100°C . Für die gesuchte Temperatur t besteht dann das Verhältnis $\frac{273 + x}{273 + 100} = 1,083$, woraus sich $x = t = 131^{\circ}$ ergibt.

Diese Methode der Berechnung der Viskositäten ist sehr bequem und einfach. Man braucht hierfür ja nur die genaue Kurve eines einzigen Öles zu kennen, die man experimentell ermitteln oder nach der oben gegebenen Tabelle konstruieren kann.

Zum Schluss sei noch die Gegenüberstellung einiger so errechneter Zähigkeiten mit den experimentell gefundenen Werten angegeben. Es sind hier die Temperaturen angegeben, bei denen ein Öl von 2°E die Viskositäten $5^{\circ}, 10^{\circ}, 15^{\circ}, 20^{\circ} \text{E}$ hat.

Viskosität $^{\circ} \text{E}$	Errechnete Temp. $^{\circ} \text{C}$	Gemessene Temp. $^{\circ} \text{C}$
5	72	73,5
10	61	61,0
15	54,5	55,0
20	44,5	45,5

Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur ist charakteristisch für Öle verschiedener Herkunft.

Literatur:

- E. Kadmer, Chem. Zeitschr. 871, 1930. Seine Formel $v = [aA + bB - v(A - B)]$. 100 ist für unsere Öle nicht brauchbar.
- R. Hoane, Ind. Engin. Chemistry 673, 1931. Formel $C = \sqrt{\log nk - A}$.
($t - B$).
- C. Walther, Petroleum 755, 1930.
- Len. Chem. Cbl. 1924 II 570.
- M. Freund, Tabelle für Berechnung der dynam. Zähigkeit in Zentipoisen aus der Engler'schen. Petroleum, 1930.
- S. Erk, Zähigkeitsmessungen an Flüssigkeiten. Petroleum, 1927.
- I. Tausz, Beiträge zur Kenntnis der Schmieröle. Petroleum, 1930. 1117—1124; 1129—1140.
- R. Genereux, Viscosity Data in Graphical, Ind. Eng. Chem., 1930. 1382.
- E. Hantschek, Die Viskosität der Flüssigkeiten. 1929.

- L. Ubbelohde. Das einfachste und genaueste Viskosimeter. Petroleum, Nr. 23, 1933.
- M. Freund und S. Thamm. Untersuchung und Beurteilung von Motorschmierölen. Petroleum, 1933.
- F. Garner und G. Kelly. Kinemat. Viskosität und konvent. Viskositätswerte. Petroleum, 1933, Nr. 28.
- P. Docksey and H. Hagward. Viscosity Index Charts. Journ. Inst. Petr. Techn. 1934.

Die Bestimmung grosser Gasmengen.

Ogleich ein grosses, umständliches Handbuch — L. Linsky „Messung grosser Gasmengen“ diese Frage behandelt, dürfte ein Anfänger vor dem umfangreichen Material dieses Buches wohl stocken und in Ungewissheit darüber sein, wie er letzten Endes die Bestimmung schliesslich durchzuführen habe. Darum geben wir hier eine kurze Darlegung des Prinzips der Methode und ein Beispiel der Messung.

Die Messung einer Gasmenge wird auf die Messung seiner Geschwindigkeit in der Gasleitung zurückgeführt, woraus mittels einer kleinen Umrechnung sofort das gesuchte Volumen des Gases gefunden wird. Die Geschwindigkeit, mit der sich das Gas in der Leitung bewegt, befindet sich in Abhängigkeit von der kinetischen Energie und von dem spez. Gewicht des Gases; das letztere berechnet sich genügend gut aus den Daten der Gasanalyse und zur Bestimmung des kinetischen Druckes dient ein Mikromanometer in Verbindung mit dem Messröhrchen von Pitot. Ein gewöhnliches an der Schlotwand befestigtes Manometer gibt den gesuchten Wert nicht. Neben der kinetischen Energie, die das Gas vorwärts treibt, spielt ja noch der statische Druck auf die Wände des Rohres eine Rolle. Die speziellen Messröhrchen von Pitot mit zwei Öffnungen, deren eine gegen den Strich des Gases gerichtet ist und die Summe der beiden Drucke zeigt, und deren andere Öffnung in der Bewegungsrichtung des Gases liegend die Differenz der genannten Drucke anzeigt, erlauben den statischen Druck aus den Berechnungen auszuschalten und gleich den kinetischen Druck selbst zu finden. Kennt man diesen Druck und das Gewicht eines Kubikmeters Gas in Kilogrammen (nicht das spez. Gewicht), so berechnet man die Geschwindigkeit des Gases in Metern:

$$V = \sqrt{\frac{P_s \cdot 2 \cdot 9,81}{D}}$$

Zur Sicherstellung der Richtigkeit der Bestimmung werden in diesen einfachen Bestimmungsgang einige ergänzende Details eingebracht. Die Geschwindigkeit des Gases ist im Schlotdurchschnitt eine ungleichmässige: in der Mitte ist sie grösser, in der Nähe der Wände geringer. Um die mittlere Geschwindigkeit des Gases zu finden, teilt man die Fläche des Schlotes in gleichgrosse, konzentrische Kreise, 5—10 an der Zahl, und bestimmt die Geschwindigkeit in jedem der einzelnen Ringe besonders. Da diese Teilung auf dem Papier ausgeführt wird, müssen auf dem Messrohr mit Strichen die Stellen bezeichnet werden, bis zu denen das Pitot-Röhrchen in das Rohr geschoben werden muss, damit sich seine die Messfunktion ausübenden Öffnungen in der Mitte der zu prüfenden Flächen befinden. Die Messung wird zweimal abgelesen, beim Einschieben und Zurückziehen des Röhrchens. Von allen Messungen wird das Mittel genommen.

Zur Ausführung der Messung muss man eine geeignete Stelle des Gasrohres wählen und zwar eine solche, wo es geradlinig verläuft und seine Biegungen sich vom Messort nach beiden Seiten in bedeutender Entfernung befinden.

Über alle Einzelheiten informiere man sich in dem schon erwähnten Handbuche.

Hier geben wir ein Beispiel, wie die Menge der abziehenden Gase einer Ölfabrik berechnet wird. Man beginnt mit der Bestimmung des spezifischen Gewichts und des Gewichts eines Kubikmeters Gas.

Die Berechnung des spezifischen Gewichts des Gases.

Gewöhnlich wird die Bestimmung des spez. Gewichts eines Gases im Schilling'schen Apparat ausgeführt; allein die Erfahrung zeigt, dass, wenn im Gase feine Öltröpfchennebel enthalten sind, die Austrittsöffnung des Gases im Schilling'schen Apparat für das Gas allmählich schwerer passierbar wird und die Aufzeichnungen unsicher werden. Darum ist es zweckmässiger, das spez. Gewicht aus den Daten der Gasanalyse zu berechnen. Zur Bestimmung der Geschwindigkeit des Gases ist ja auch nicht die Kenntnis des spez. Gewichts, sondern des Gewichts von einem Kubikmeter Gas in Kilogrammen ausschlaggebend.

In der hier folgenden Tabelle, die nach den Landoldt'schen Tafeln zusammengestellt ist, sind die spezifischen Gewichte, wie auch die Gewichte von einem Kubikmeter, angeführt.

Spezifische Gewichte einiger Gase bei 0°/760 mm.

Gas	Formel	Spezifisches Gewicht	Gewicht eines Kubikmeters in kg	Gas	Formel	Spezifisches Gewicht	Gewicht eines Kubikmeters in kg
Sauerstoff	O ₂	1,1032	1,2922	Methan	CH ₄	0,5576	0,7159
Stickstoff	N ₂	0,9674	1,2514	Äthan	C ₂ H ₆	1,0494	1,3567
Wasserstoff	H ₂	0,0698	0,09004	Äthylen	C ₂ H ₄	0,9852	1,2519
Kohlenmonoxyd	CO	0,9672	1,2505	Azetylen	C ₂ H ₂	0,9056	1,1621
Kohlensäure	CO ₂	1,52908	1,9551	Benzol	C ₆ H ₆	2,694	3,4824
Wasserdampf	H ₂ O	0,622	0,8035	Schwefelwasserstoff	H ₂ S	1,1693	1,5226
Luft		1,000	1,2929				

Beispiel einer Berechnung des spezifischen Gewichts eines Gases aus den Daten seiner Analyse.

Pintschretorten-Gas

	%
CO ₂	18,0 · 1,53 = 27,6
C ₂ H ₆	1,4 · 0,98 = 1,4
O ₂	1,0 · 1,10 = 1,1
CO	6,7 · 0,97 = 6,5
H ₂	7,8 · 0,07 = 0,6
CH ₄	1,4 · 0,56 = 0,9
C ₂ H ₄	1,1 · 1,05 = 1,2
N ₂	62,6 · 0,97 = 60,6

$$\text{Mithin} . . . \frac{99,8}{100} = 0,998 \text{ bei } 0^\circ/760 \text{ mm.}$$

Wenn man nicht das spez. Gewicht, sondern das Gewicht von einem Kubikmeter Gas erfahren will, so kann man entweder die einzelnen Gewichte der Bestandteile summieren oder den Wert für das spez. Gewicht des Gases mit dem Gewicht von einem Kubikmeter Luft multiplizieren. Im eben berechneten Falle wäre das Gewicht eines Kubikmeters:

$$0,998 \times 1,2928 = 1,29 \text{ kg bei } 0^\circ/760 \text{ mm.}$$

Bei den Bestimmungen von Gasgeschwindigkeiten und Gasvolumina muss man das Gewicht eines Kubikmeters nicht bei 0°/760 mm kennen, sondern unter den entsprechenden Versuchsbedingungen, zum Beispiel, beim Druck 749 mm und der Temperatur 27,3° C. Ausserdem ist das Gas noch mit Wasserdampf gesättigt. Den zahlenmässigen Übergang auf warmes und feuchtes Gas schafft man, indem man vor allem das Gewicht seines Kubikmeters unter den neuen Bedingungen berechnet und dann jenes Grammgewicht Wasser dazu addiert, welches das Gas bei der gegebenen Temperatur sättigt.

$$V_{27,3^{\circ}/749 \text{ mm}} = \frac{1,29 \cdot 749 \cdot 273}{760 \cdot 300,3} = 1,156 \text{ kg.}$$

Bei 27° enthält ein Kubikmeter mit Wasserdampf gesättigter Luft 25,5 g Wasserdampf. Addiert man diesen Wert zu dem soeben berechneten, so findet man das Kubikmetergewicht des feuchten Gases gleich:

$$1,156 + 0,025 = 1,181 \text{ Kg.}$$

Beispiel der Berechnung einer Gasmenge.

Der innere Durchmesser des Rauchfangs — 0,51 m; Fläche des Lichtens — 0,204 m². Für die Messungen wurde diese in 5 gleichgrosse konzentrische Flächen geteilt.

Der Barometerdruck betrug 749 mm.

Die Temperatur des Gases 27,3° C.

Das Mikromanometer zeigte — 10:1; die Flüssigkeit im Manometer war Spiritus vom spez. Gewicht 0,82.

Gewicht eines Kubikmeters Gas D = 1,170.

Das Pitot-Röhrchen zeigte:

Beim Einschleiben.	Beim Zurückholen.	Mittel.
92	97	95 mm
95	98	97 "
97	102	100 "
100	103	102 "
112	116	114 "
122	125	123 "
116	117	116 "
102	107	105 "
89	89	89 "
		104,5 mm

Allgemeiner mittlerer Druck:

$$104,5 \times 0,82 \times 0,1 = 8,57 = P_1.$$

Die Geschwindigkeit:

$$v = \sqrt{\frac{8,57 \cdot 2 \cdot 9,81}{1,170}} = 12,0 \text{ m.}$$

Gasmenge in der Sekunde:

$$12,0 \times 0,204 = 2,45 \text{ m}^3.$$

Gasmenge in 24 Stunden:

$$2,45 \times 60 \times 60 \times 24 = 211500 \text{ m}^3.$$

Reduktion dieses Volumens auf 0° und 760 mm:

$$V = \frac{211500 \cdot 724 \cdot 273}{760 \cdot 300,3} = 183500 \text{ m}^3.$$

Für genauere Bestimmungen muss hier noch eine Korrektur angebracht werden betreffs der Wassermenge, die beim Abkühlen des Gases von 27,3° auf 0° C ausfällt.

Bestimmung der Ölnebelmenge in Gasen.

Diesbezügliche Methoden sind auf Gasfabriken und Kokeereien ausgearbeitet worden. Die qualitative Probe auf Anwesenheit von Öltröpfchen besteht darin, dass man aus dem Probegahn einen Gasstrahl gegen ein reines weisses Papierblatt strömen lässt. Bei Anwesenheit von Öl bildet sich auf dem Papier ein gelber Fleck.

Für die quantitative Bestimmung kann man mit Erfolg die Methode von W. Feldt anwenden, — Journal für Gasbeleuchtung 1911. Ihr Prinzip ist folgendes: eine bestimmte Gasmenge wird durch ein Röhrchen mit Watte geführt, welche die Öltröpfchen zurückhält. Aber da die Watte selbst ihr Gewicht nicht ändern darf, wird vor und nach dem Versuch dasselbe Gas hindurchgesogen, in dem die Bestimmung ausgeführt wird. Es wird dazu erst getrocknet und das Öl entfernt. Das wird aus dem Grunde gemacht, weil man beim Trocknen mit Luft nach der Absorption den Verlust von etwas Öl riskiert, welches von der Luft fortgeführt werden kann. Wenn man aber Gas durchsaugt, verringert man diese Möglichkeit. Während der Arbeit muss das absorbierende Röhrchen in einer Wanne bei

einer Temperatur gehalten werden, die der Wärme des Gases entspricht oder ein wenig höher als diese ist — um eine Kondensation von Wasser zu vermeiden.

Man kann die Öltröpfchen auch durch ein Filter mit aktiver Kohle auffangen. Man lässt das Gas durch ein damit gefülltes Rohr streichen. Die von der Kohle absorbierten Benzindämpfe werden mit überhitztem Wasserdampf abdestilliert, das in der Kohle zurückgehaltene Öl bleibt haften und wird am Gewichtszuwachs des Röhrchens erkannt.

Endlich wäre zu erwähnen, dass für diesen Zweck neue Glasfilter verwandt werden: H. Bruckner. Bestimmung von Teernebeln in Steinkohlendestillationsgas mit Hilfe von Glasfiltern. „Gas und Wasserfach“, 1931. 183—184.

Analyse des Phenolates.

Das Phenolat muss eine vollständig klare Lösung ohne jegliche Trübung und ohne Bodensatz darstellen. Es muss ferner eine bestimmte Menge Phenole enthalten und möglichst wenig freie Lauge. In manchen Fällen darf auch der Anteil der im Phenolat gelösten neutralen Öle gewisse Grenzen nicht überschreiten.

Volumetrische Bestimmung des Phenol- und Säuregehalts in Ölen.

In eine in 0,1 eingeteilte Eggertzbürette von 30 cm³ Inhalt werden etwa 12 cm³ 10% NaOH, 6 cm³ Öl und 6 cm³ Xylol gegossen, die Bürette wird geschlossen und bis auf 60—70° C erwärmt. Nun wird der Inhalt tüchtig durchgeschüttelt und über Nacht stehen gelassen. Am nächsten Tage wird die Zunahme des Volumens der Natronlauge abgelesen und in Prozenten ausgedrückt.

Eine verbesserte gravimetrische Methode gibt P. Kogerman an¹⁾.

Zuerst wird das Wasser aus dem Öle in einem Luftbade bei 160° entfernt, das nachgebliebene Öl in Äther gelöst und dreimal mit 10% Natronlauge gewaschen. Der Extrakt wird mit Äther gewaschen und die Waschflüssigkeit dem Öle zugegeben. Der Äther wird im Vakuum verdampft.

¹⁾ On the Chemistry of the Estonian Oil-Shale „Kokersits“.

Einfache thermochemische Methode zur Ermittlung des annähernden Phenolgehaltes in Ölen.

Diese Methode eignet sich ebenfalls gut zur schnellen Orientierung über den Phenolgehalt. Ihre Entwicklung verdankt sie einer im Chem. Zentralblatt 1931. 1. erschienenen Notiz von Uboldini, nach der man zur Ermittlung des Phenolgehaltes im Uröle die durch die Phenole hervorgerufene Erhöhung der Temperatur durch den Koeffizienten 0,42 teilen muss. Darüber angestellte Untersuchungen zeigten aber, dass dieser Koeffizient für unser Schieferöl erstens nicht 0,42 beträgt, und dass er zweitens stark von der Konzentration der freien Base, dem Mengenverhältnis zwischen Basen und Benzol (verschiedene spez. Wärmen) und der fraktionellen Zusammensetzung des Öles abhängt. Dies ist auch verständlich, da die niederen Phenole in leichten Fraktionen viel stärker sind als die schwachen Phenole in hohen Fraktionen und daher eine grössere Wärmetönung haben.

Zur Bestimmung des gesuchten Koeffizienten wurde das Rohöl fraktioniert, der Phenolgehalt der Fraktionen nach der üblichen Differenzmethode in der Bürette bestimmt und später auch die Temperaturerhöhung nach dem Mischen von 20 g Öl mit 20 g 10% NaOH festgestellt.

Fraktion des Rohöles	Spez. Gewicht bei 20° C	Phenolgehalt % Vol.	Thermischer Koeffizient
bis 250°	0,8277	3,8	0,98
250—275°	0,8950	12,0	0,536
275—300°	0,9260	18,2	0,509
300—325°	0,9499	26,0	0,409
325—350°	0,9809	35,4	0,317
Rohöl	0,987	36,3	0,248
"	1,009	39,0	0,236

Prüfung auf Klarheit der Phenolat-Lösung.

Man bringt eine geringe Menge Phenolat in ein Becherglas und schüttelt kräftig. Bei einer reinen Lösung muss die an den Wänden haftende Phenolatschicht völlig homogen sein und eine reine rotbraune Färbung zeigen. Ist die Schicht dagegen schmutzig-gelb, opalisierend und schlierig, so ist das untersuchte Phenolat durch ungelöste neutrale Öle verunreinigt.

Bestimmung des Phenol- und Ölgehaltes in Phenolaten.

a) Einfache volumetrische Methode.

Die Prüfung nach dieser Methode lässt sich sehr schnell durchführen. Man wendet sie daher zur schnellen Orientierung über den Phenolgehalt an. In eine auf $0,1 \text{ cm}^3$ eingeteilte $20\text{--}30 \text{ cm}^3$ fassende Bürette bringt man $10\text{--}15 \text{ cm}^3$ Phenolat und füllt 15%ige Salzsäure nach. Die Phenole und Öle steigen nach oben. Das Verhältnis zwischen ihrem Volumen und dem Volumen des untersuchten Phenolates ergibt direkt den Phenol- und Ölgehalt. Der Nachteil dieser Methode besteht darin, dass oft die obere ölhaltige Schicht sich von der unteren nicht genügend absetzt. Dies ist besonders bei der Untersuchung eines zur Phenolatherstellung verwendet gewesenen Öles, dessen Phenole also zum grössten Teile schon entfernt worden sind, der Fall. In solchem Falle ist eine einfache thermochemische Bestimmungsart zweckmässiger.

b) Genaue gewichtsanalytische Bestimmung des Phenolgehaltes.

Diese Methode wird in dem Laboratorium der Staatlichen Olschieferwerke in Kohtla-Järve angewandt.

In einen vorher gewogenen etwa 250 cm^3 grossen Scheidetrichter bringt man 100 g Phenolat, 50 g Xylol und 50 g 15%ige Salzsäure. Man schüttelt bis zur völligen Ausscheidung der Phenole und lässt das Gemisch sich absetzen.

Darauf lässt man das abgestandene Wasser ab und wiegt die übriggebliebene Lösung. Ihr Gewicht nach Abzug des Gewichts des beigegebenen Xylols ergibt direkt den Anteil an Phenolen und neutralen Ölen.

Um die Menge der neutralen Öle allein zu ermitteln, destilliert man 100 g Phenolat in einem Erlenmeyer-Kolben. Das Destillat wird in einer Bürette aufgefangen, in der die überdestillierten Öle sich als deutlich sichtbare Schicht über dem Phenolat ansammeln. Die abgelesene Ölmenge gibt gleich den dem Volumen nach prozentualen Ölanteil an. Man kann das Destillat auch in einem Scheidetrichter auffangen und die Ölmenge nach Ablassen der wässrigen Schicht durch Wägung bestimmen.

c) Volumetrische Bestimmung im Phenolate gelöster neutraler Öle.

Hierbei wird ein besonderer Messkolben verwendet, der aus zwei durch eine enge Röhre miteinander verbundenen Teilen besteht. Der untere Teil fasst 100 cm^3 , der obere 200 cm^3 . Das Mittelstück ist mit einer bis zu $0,05\text{ cm}^3$ genauen Teilung versehen. Man bringt in den unteren Raum 25 cm^3 15iger NaOH und füllt Phenolat bis zum Nullstrich der Teilung nach. In das obere Gefäße füllt man 100 cm^3 Xylol, erwärmt den Apparat auf $50\text{--}60^\circ$ und dreht ihn etwa 10mal von oben nach unten um. Nun lässt man das Gemisch eine Weile bei einer Temperatur von 60° stehen und liest nochmals die Phenolmenge an der Teilung ab. Die Differenz der Ablesungen durch $0,75$ geteilt gibt den Raumanteil der neutralen Öle an.

Eine andere Methode für diese Bestimmungen wird von M. Kand in der Zeitschrift „Tee ja Tehnika“ 1929, 68—73 angegeben:

In einen abgewogenen Scheidetrichter von 300 cm^3 Inhalt werden 100 g Phenolat, 50 g 15% HCl und 100 g Brennschieferbenzin gegeben und tüchtig durchgeschüttelt. Der Trichter wird für eine halbe Stunde in warmes Wasser von $40\text{--}50^\circ\text{C}$

gestellt. Die untere braune wässrige Schicht wird nun von der oberen Kresole und Neutralöle enthaltenden Benzinschicht abgezogen und der Scheidetrichter samt der Benzinschicht gewogen. Nach Abzug des Gewichts des leeren Scheidetrichters erhält man die Summe der Kresole und Neutralöle ($k + n$).

Zur Bestimmung der Neutralöle werden zu der Benzinlösung im Scheidetrichter 100 cm^3 15% NaOH-Lösung gegeben, alles wird gut durchgeschüttelt und für eine halbe Stunde in warmes Wasser gestellt. Nun wird die aus der Benzinschicht herabgesunkene wässrige, Kresole enthaltende Schicht abgezogen, die Benzinschicht noch 2mal mit 5% NaOH-Lösung nachgewaschen,

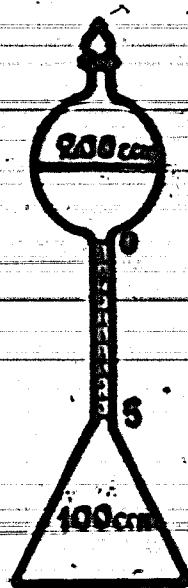


Abb. 59. Messkolben zur Bestimmung in Phenolaten gelöster neutraler Öle.

das Washwasser jedesmal abgelassen und der Scheidetrichter mit dem Benzin gewogen. Das erhaltene Gewicht minus das Gewicht des Scheidetrichters und des Benzins ergibt die Menge der Neutralöle (n). Die Menge der reinen Kresole im Phenolat ergibt sich dann aus der Differenz: (Kresole + Neutralöle) — Neutralöle oder $(k + n) - n = k$.

Bestimmung des Gehaltes an Natronlauge.

Diese Bestimmung lässt sich durch Titration ausführen. Man fügt einer abgewogenen Menge Phenolat 2—3 Tropfen Phenolphthalein und darauf allmählich 0,1-normale HCl bei. Die Lösung färbt sich allmählich kaffeebraun. Nun bringt man unter eifrigem Mischen immer mehr Salzsäure hinzu bis zu dem Augenblicke, wo an der Oberfläche der braunen Lösung kleine schwarze Tropfen freier Phenole erscheinen. Jetzt bringt man zur Lösung, die jetzt einen Überschuss an Salzsäure enthält, tropfenweise 0,1-normale NaOH hinzu. Man mischt fortwährend und prüft von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Lösung mit neutralem Lackmuspapier. Sobald auf dem Papier eine blaue Zone erscheint, ist die Neutralisierung erreicht. Das Resultat wird auf die Menge der freien Phenole umgerechnet. Wurde z. B. in einem Phenolat mit 24,4% Phenolgehalt 3,8% Natronlauge gefunden, so ergibt das auf die freien Phenole bezogen 15,6%.

Eine andere Methode wird am Staatlichen Materialprüfungsamt angewendet (M. Kand). Man fügt dem Phenolat zuerst einen Überschuss an Säure zu, scheidet die Phenole im Scheidetrichter aus, wäscht nach und titriert nun in der wässrigen Schicht den Überschuss an Säure zurück.

Bestimmung des Gehaltes an freier Natronlauge im Phenolate.

Diese Bestimmung ist schon theoretisch genommen keine leichte Aufgabe, denn was wird unter dem Begriffe „freie Lauge“ verstanden, wenn jedes Phenolat schon von vornherein hydrolytisch gespalten ist? Ist doch C_6H_5OK schon zu 3% hydrolysiert. Wir definieren den Begriff „freie Natronlauge“ folgendermassen: die freie Lauge vermag, im Gegensatz zur gebundenen Lauge, d. h. der Lauge menge, die dem Phenolat das hydrolytische Gleichgewicht hält, eine bestimmte neue Menge Phenole zu bin-

den und in Phenolat überzuführen. Die freie und die gebundene Lauge ergeben zusammen den Gesamtgehalt an Lauge, der sich, wie oben beschrieben, durch Titration bestimmen lässt.

Man könnte nun die Menge der freien Lauge an Hand ihrer Eigenschaft, eine neue Menge der Phenole zu binden, bestimmen, etwa dadurch, dass man das Phenolat mit einem Öl kräftig durchschüttelt. Doch hierbei gelingt es nicht, die Bestandteile nach

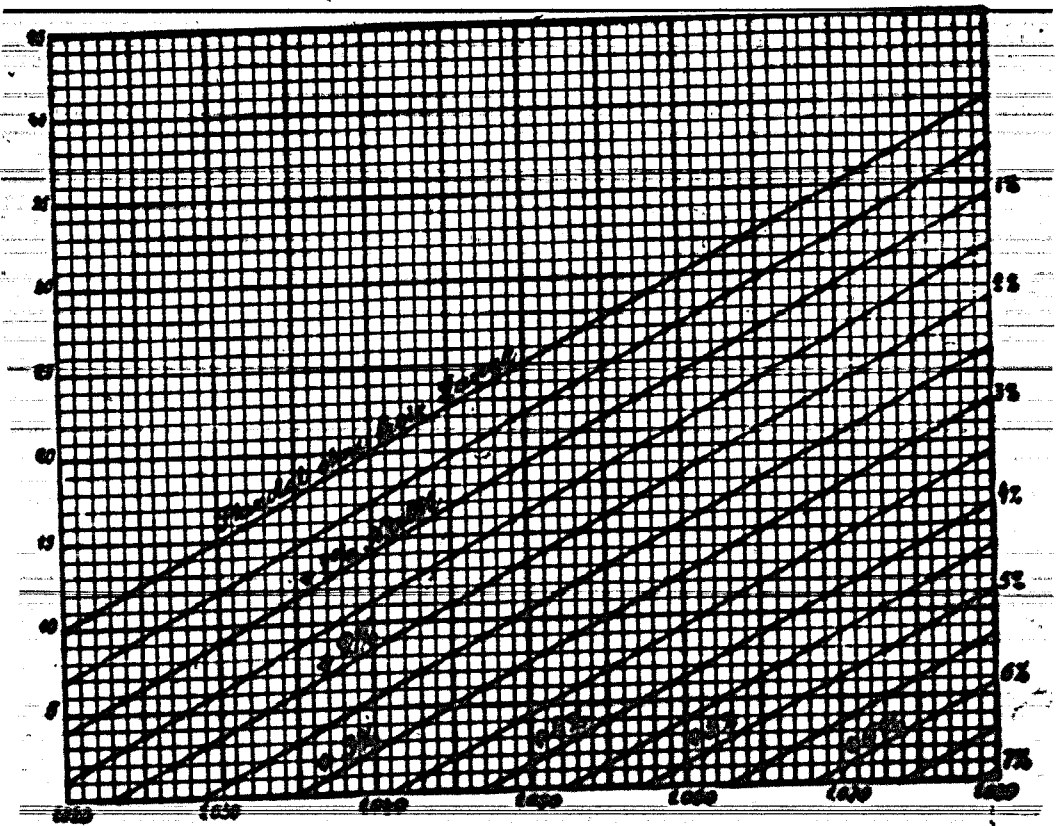


Abb. 60. Kurve zur Erkennung freier Natronlauge im Phenolat.

erfolgreicher Mischung wieder vollständig zu trennen. Ausserdem treten gegenseitige Lösungserscheinungen auf.

Die Lösung der Aufgabe gelingt leicht auf einem anderen Wege. Man bestimmt das Molekulargewicht der im Phenolat enthaltenen Phenole und berechnet, wenn man die Phenole als einwertig betrachtet, die Menge der zu ihrer Neutralisation nötigen Natronlauge, also die Menge der gebundenen NaOH. Die Differenz der gesamten Lauge minus die gebundene Lauge ergibt dann die gesuchte Menge der freien Lauge. Bei einem Molekulargewicht

der Phenole von 300 beträgt der Laugengehalt theoretisch 13,2%. Der Überfluss an Lauge stellt „freie Lauge“ dar.

Das Molekulargewicht 300 gilt nur für Phenolat, das aus Rohöl von 0,98—1,00 spez. Gew. gewonnen ist. Für aus leichtem Öl gewonnene Phenolate, z. B. aus einem Öl von 0,84 spez. Gewicht, betrug das Molekulargewicht nur 200.

Obenstehende Kurve (Abb. 60) gibt einen schnellen Überblick über die im Phenolat enthaltene Menge der freien Natronlauge.

Die Daten für die Linie 0% freie Lauge erhielt man von neutralem Phenolat, dessen spezifisches Gewicht und Phenolgehalt bei verschiedenen Konzentrationen gemessen wurden. Als neutrales Phenolat erwies sich ein solches von hoher Viskosität. Man bestimmt den Phenolgehalt und das spez. Gewicht des zu untersuchenden Phenolats und findet auf der Kurve die entsprechende Menge der freien Base.

Diese Kurve gilt nur für Phenolat, das aus Rohöl mit einem spez. Gew. von 0,97—1,0 gewonnen wird. Die gefundenen Zahlen sind aber nur als Annäherungsdaten zu bewerten.