

Hat nun auch dieses Verfahren der Eisenbestimmung eine Reihe von Unbequemlichkeiten im Gefolge, so ist dieser Umstand doch erst in zweiter Linie massgebend, wenn die mit ihr erzielten Resultate denjenigen anderer Methoden unter allen Umständen gleichwerthig sind, d. h. wenn die gewogene Substanz wirklich reines Eisenoxyd ist. Dass das nicht unter allen Umständen und bei einer Eisenbestimmung für die Zwecke der Eisenindustrie, also in Erzen, Schlacken, Roheisen, sogar nur ausnahmsweise der Fall ist, geht aus der Fällbarkeit anderer Verbindungen ausser denjenigen des Eisens durch Nitrosonaphtol, welche v. Knorre ebenfalls angibt, hervor. Ausser durch Kupfer, welches z. B. in Spath-eisenstein häufig in nicht ganz geringen Mengen vorkommt und Kobalt wird der Niederschlag durch Phosphorsäure bereichert. In welchem Maass diese drei auf das Resultat von Einfluss sind, mögen die folgenden Analysen zeigen:

1. Manganhaltiger Eisenstein enthielt 27,85 Proc. Fe, durch Titiren bestimmt, und 0,46 Proc.  $P_2O_5$ ; ferner waren darin an  $CuO$ ,  $NiO$  und  $CoO$  zusammen = 0,88 Proc. bestimmt. Bei der Analyse durch Nitrosonaphtol mit einer Einwaage von 0,5 g, wurde der geglühte Niederschlag = 0,2071 g bestimmt und in diesem 0,0026 g  $P_2O_5$ ; ferner ergab sich, dass das nach der Eisenfällung durch Brom abgeschiedene Mangansuperoxyd 0,0004 g  $NiO$  enthielt; es müssten also 0,0040 g  $CuO$  +  $CoO$  durch Nitrosonaphtol gefällt sein. Es bleiben also für  $Fe_2O_3$  0,2071 — 0,0066 g = 28,07 Proc. Fe, was mit der Titirung, ziemlich übereinstimmt, während aus dem geglühten Niederschlag = 0,2075 g der Eisengehalt sich = 28,98 Proc., also um 1 Proc. zu hoch berechnet hätte. Die im geglühten Niederschlag ermittelte Menge  $P_2O_5$ , entsprechend 0,52 Proc., stimmt fast genau mit dem in einer grösseren Menge des Erzes (3,5 g) gefundenen Gehalte von 0,46 Proc.

2. Rasenerz enthielt 45,69 Proc. Fe u. 1,67 Proc.  $P_2O_5$ . Die Nitrosonaphtol-Methode ergab in 0,5 g unreines  $Fe_2O_3$  0,3327 g entsprechend 46,57 Proc. Fe, darin  $P_2O_5$  0,0077 g = 1,54 Proc.

reines  $Fe_2O_3$  0,3250 g = 45,50 Fe.

3. Rasenerz enthielt 42,98 Proc. Fe u. 2,17 Proc.  $P_2O_5$ . Die Nitrosonaphtol-Methode ergab in 0,5 g unreines  $Fe_2O_3$  0,3140 g entsprechend 43,96 Proc. Fe, darin  $P_2O_5$  0,0081 g = 1,62 Proc.

reines  $Fe_2O_3$  0,3059 g = 42,82. Fe.

Bei den Versuchen 1 u. 2 war durch Nitrosonaphtol alle Phosphorsäure gefällt. Man würde also, diese und die Gehalte an  $CuO$  und  $CoO$  auf andere Weise ermittelt, vom Nitrosonaphtolniederschlag in Abzug gebracht, den richtigen Ausdruck für  $Fe_2O_3$  erhalten, was ja unter Umständen z. B. bei vollständiger Analyse von Werth sein kann. Bei Versuch 3 dagegen fehlen dem Nitroso-

naphtolniederschlag 0,55 Proc.  $P_2O_5$ . Durch welche Umstände das veranlasst ist, habe ich zur Zeit nicht zu ermitteln vermocht. Die Thatsache beweist nur, dass die für 1 u. 2 zulässig gewesene Correction nicht unbedingt zulässig ist.

## Über die Erzeugung und Verwendung von Kälte.

Von

Ferd. Fischer.

Die künstliche Erzeugung von Kälte gewinnt mehr und mehr an Bedeutung auch für die angewandte Chemie, einmal, weil die Fabriken chemischer Producte die zur Kälteerzeugung erforderlichen Stoffe (Kohlensäure, Schwefelsäure, Ammoniak u. dgl.) herstellen, namentlich aber, weil Kälte die Herstellung vieler anderer Stoffe wesentlich erleichtert. Es möge hier nur an die Gewinnung von Glaubersalz aus stassfurter Mutterlaugen bez. denen der Meersalinen und ähnliche Umsetzungen erinnert werden, an den Kältebedarf bei der Herstellung von Paraffin, organischen Nitroverbindungen u. dgl. Es ist ferner nicht ausgeschlossen, dass manche Flüssigkeiten vortheilhaft durch Ausfrierenlassen concentrirt werden können, da zur Ausscheidung von 1 k Wasser als Eis nur 80 W. E., als Wasserdampf aber 636 W. E. erforderlich sind.

Besonders wichtig ist aber der Kältebedarf für Bierbrauereien. Hat nun eine Brauerei keine Eisvorräthe, so muss die Kältemaschine offenbar im Stande sein auch bei höchster Aussentemperatur die für Mälzerei-, Gährungs- und Lagerkeller erforderliche Kälte zu liefern. Über die Menge derselben herrschen aber noch die grössten Unklarheiten.

Zunächst fragt es sich, welche Aussentemperatur den weiteren Rechnungen zu Grunde zu legen ist. In Norddeutschland steigt die Temperatur im Freien auf 30 bis 35°, sehr selten auf 37°, sinkt dann des Nachts meist auf 20°, selten auf nur 25°. Berücksichtigt man nun, dass die Wände, die Bottiche u. s. w. sich nur langsam erwärmen, so wird man sog. Garantieversuchen eine Aussentemperatur von 27° zu Grunde legen können.

Will die Brauerei auch im Sommer mälzen, so muss die Wärmeentwicklung des Malzes auf der Tenne berücksichtigt werden, was bis jetzt meist übersehen ist.

C. Lintner<sup>1)</sup> betont in seinem vortrefflichen Werke nur die Nothwendigkeit einer guten Lüftung der keimenden Gerste, um die Kohlensäure abzuführen, über deren Menge aber auch keine Angaben gemacht werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass man in Bayern die Gerste auf der Tenne auf 25 bis 27,5° warm werden lässt, während für lichte Biere die Temperatur nur bis 16° steigen darf.

Leyser<sup>2)</sup> fordert nur Sauerstoffzufuhr und eine Temperatur des Tennenraumes von 10 bis höchstens 12,5°. Die höchste Temperatur beim Keimen soll 21 bis 22,5° sein, die Keimdauer zwischen 6 und 8 Tagen schwanken.

Fassbender<sup>3)</sup> beschreibt in seinem umfangreichen Buche die verschiedenen Kelleranlagen mit Kühlung, bespricht die Nothwendigkeit der Lufterneuerung in Malztennen zur Abführung von Kohlensäure und Wärme, über die Menge derselben werden aber keine Angaben gemacht, nur wird (Bd. 2 S. 222) angegeben, 1 hl keimende Gerste erfordere stündlich 3 bis 4 cbm Luftzufuhr, dagegen später (S. 345) für 100 k Gerste sei minutlich 1 cbm Luft erforderlich. Erwähnt werden ferner (das. S. 345 u. 366) die Angaben von Galland (v. J. 1874) und Gruber<sup>4)</sup>.

Galland schätzt die Wärmeentwicklung von 100 k keimender Gerste auf stündlich 25 W. E. und verwendet minutlich für die Lüftung derselben 0,75 cbm. Für eine Mälzerei von 60 hk verlangt er 40 hk Eis.

Gruber fand angeblich, dass beim Keimen von 100 k Gerste 7,5 k Kohlenstoff in Kohlensäure übergeführt werden, F. Schütt (W. Brauer 1887, 694) nur 2,97 k. Die Menge der entwickelten Kohlensäure ist wesentlich abhängig von der Temperatur des Keimgutes und der zugeführten Sauerstoffmenge (vgl. auch Z. 2, 328).

Schütt fand, dass in bester Keimung befindliches Malz bei 12,5° nur 72,2 Proc. von der Kohlensäure entwickelt, welche bei 17,5° frei wird, bei 20° aber 109,5 Proc. Setzt man ferner die bei einem Kohlensäuregehalte der Luft unter 0,5 Proc. entwickelte Kohlensäure = 100, so entwickeln sich bei 2 Proc. Kohlensäuregehalt nur 91,7 Th., bei 4 Proc. nur noch 65 Th. Kohlensäure. Lässt man die Temperatur des Malzhaufens in

9 Tagen von 12,5° (10° R.) auf 20° (16° R.) steigen, so erhält man folgende Zahlen:

Alter in Tagen	Malztemperatur °R.	Entwickelte Kohlensäure		Verathmete Stärke k	Verathmeter Kohlenstoff k	Geüldetes Wasser k
		k	l			
1	10	0,333	169	0,205	0,091	0,114
2	10	0,613	312	0,376	0,167	0,209
3	11	1,110	565	0,685	0,305	0,386
4	12	1,370	697	0,841	0,374	0,467
5	13	1,530	778	0,936	0,417	0,519
6	14	1,580	804	0,968	0,430	0,538
7	15	1,540	783	0,942	0,419	0,523
8	16	1,490	758	0,913	0,406	0,507
9	16	1,340	682	0,820	0,365	0,455
		10,906	5,548	6,686	2,974	3,712

Von einer directen Bestimmung der auf der Tenne entwickelten Wärme ist natürlich keine Rede; man kann sie aber aus der Menge der verbrannten Stärke berechnen. Der Brennwerth von 1 k Stärke ist rund 4200 W. E.<sup>5)</sup>; für 100 k Malztrockensubstanz werden demnach frei:

$$6,7 \times 4200 = 28100 \text{ W. E.}$$

Die bei der Überführung eines Theiles der Stärke in Maltose auftretende Wärme (vgl. J. pr. Ch. 22 S. 228) kann man vernachlässigen bez. durch die latente Wärme des verdunstenden Wassers (soweit diese hier in Rechnung gezogen werden kann, da sich der grösste Theil desselben an den Kühlflächen wieder niederschlägt) als ausgeglichen betrachten. Man erhält dann für 100 k Malz (trocken) täglich rund 3100 W. E., oder stündlich 130 W. E.<sup>6)</sup>. Für je 100 k täglich fertiges Malz sind demnach stündlich rund 1200 W. E. abzuführen. Ist 1 qm Tennenfläche mit 30 k Malz (trocken) belegt, so würden z. B. für 400 qm Tennenfläche minutlich 2400 W. E. abzuführen sein.

Zu berücksichtigen ist ferner, dass für je 100 k Malz 5,55 cbm Kohlensäure abzuführen, bez. durch eingeführte Frischluft zu verdrängen sind. In einer grösseren Tennenmälzerei habe ich kürzlich den Kohlensäuregehalt der Luft 0,1 m über dem Keimgut zu 0,2 bis 0,3 Proc. bestimmt. Berücksichtigt man nun, dass die eintretende Frischluft sich mit der Tennenluft mischt, diese also nicht einfach verdrängt, so wird man, um den Kohlensäuregehalt nicht erheblich über 0,5 Proc. steigen zu lassen, 2000 cbm, oder stündlich 10 cbm Luft zuführen müssen.

<sup>5)</sup> Nach Frankland = 3965, nach v. Rechenberg (J. pr. Ch. 22. S. 21) 4479 W. E.

<sup>6)</sup> Aus der obigen Angabe Gruber's — welche jedoch zweifelhaft erscheint — würden sich sogar über 300 W. E. ergeben. Die Schätzung Galland's ist sonach viel zu niedrig.

<sup>1)</sup> C. Lintner: Die Bierbrauerei (Braunschweig 1875) S. 149 u. 169.

<sup>2)</sup> L. Leyser: Die Bierbrauerei (Stuttgart 1887) S. 187 u. 192.

<sup>3)</sup> F. Fassbender: Diemechanische Technologie der Bierbrauerei und Malzfabrikation. (Wien 1881 bis 1887) Bd. 2 S. 18, 246 u. 289; Bd. 3 S. 513 bis 589 u. 780 bis 798.

<sup>4)</sup> Journal des Brasseur 1879.

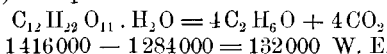
Für obiges Beispiel würden demnach stündlich  
 $(400 \times 0,3 \times 10) = 1200 \text{ cbm}$

Luft einzuführen sein. Hat nun die Aussenluft  $+30^{\circ}$ , während die Temperatur der Tenne auf  $+12,5^{\circ}$  gehalten werden soll, so sind zur Abkühlung derselben

$$1200 \times 17,5 \times 0,31 = 6510 \text{ W. E.}$$

erforderlich.

Über die bei der Gährung auftretende Wärme habe ich in den betreffenden Fachschriften ebenfalls keine bestimmten Angaben finden können. Nach neueren Untersuchungen v. Rechenberg's (J. pr. Ch. 22 S. 26) entspricht der Formel:



Für je 1 k Alkohol werden somit 720 W. E. entwickelt, oder für 1 hl Bier mit 3,5 Proc. Alkohol rund 2500 W. E.<sup>7)</sup>

Für je 1 k Alkohol werden aber auch 0,485 cbm Kohlensäure entwickelt, für 1 hl Bier somit 1,7 cbm, welche natürlich ebenfalls durch Frischluft verdrängt werden müssen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass man für je 5 qm Bodenfläche des Gährkellers einschliesslich der Gänge einen Gährbottich von 30 hl Inhalt, entsprechend 20 hl fertiges Bier rechnet, ferner eine Gährungsdauer von 10 bis 12 Tagen annehmen muss.

Für je 100 qm Gährkeller erhält man somit täglich 36 bis 40 hl Bier, entsprechend 90 bis 100000 W. E., oder stündlich rund 3000 W. E.

Ferner sind 64 bis 68 cbm Kohlensäure zu entfernen, d. h. stündlich 2,75 cbm. Wenn nun auch die Kohlensäure dem Biere nicht schädlich ist, so ist sie doch für die Menschen gefährlich (Kerzen verlöschen bei etwa 8 Proc.), so dass zur Entfernung derselben für obige 100 qm doch mindestens 300 cbm Luft eingeführt werden sollten<sup>8)</sup>. Da die Luft in den Gährkellern nicht über  $5^{\circ}$  warm sein soll, so ergibt sich für die Abkühlung der Luft

$$300 \times 25 \times 0,31 = 2325 \text{ W. E.}$$

Die Wärmeübertragung durch Wände, Fenster u. dgl. soll später an einem Beispiele besprochen werden.

Man kann nun Kälte erzeugen:

1. Durch Verflüssigen eines festen Stoffes mit einer Flüssigkeit (Lösen von Salzen), oder eines andern festen Stoffes (z. B. Chlor-

<sup>7)</sup> Leyser (S. 472) rechnet auf 1 hl Bier einen Eisverbrauch von 25 bis 40 k während der Dauer der Gährung, d. h. 2000 bis 3200 W. E.

<sup>8)</sup> Kürzlich ausgeführte Bestimmungen in den Gährkellern von Brauereien in Hannover und Herrenhausen ergaben 0,3 bis 2,0 Proc. Kohlensäure.

natrium mit Eis), d. h. mit sog. Eismischungen.

2. Durch Überführung eines flüssigen (Äther, Ammoniak u. dgl.) oder eines festen Stoffes (Carbonat mit Säure) in den gasförmigen Aggregatzustand.

3. Durch Ausdehnung vorher gepresster Gase (Kaltluftmaschinen).

Die Kälteerzeugung durch Eismischungen kann nur für den Kleinbedarf in Frage kommen; es möge daher lediglich darauf verwiesen werden<sup>9)</sup>.

Als besonders beachtenswerthes Beispiel der zweiten Art von Kälteerzeugungsmitteln möge zuerst die Maschine von Pictet erwähnt werden, welche ein Gemenge von Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd in dem Verhältniss  $\text{CSO}_4$  verwendet.

Von dem Cylinder *a* (Fig. 1) der Dampfmaschine aus wird unmittelbar die Druckpumpe getrieben. Auf jedem Deckel derselben befinden sich zwei Saugventile und zwei Druckventile *d*. Die Saugventile sowohl wie die Druckventile der beiden Seiten sind je untereinander durch ein Rohr verbunden. Oberhalb eines jeden dieser beiden Verbindungsrohre ist ein Ventil  $V_1, V_2$  angebracht, welches vollständig luftdicht geschlossen werden kann. Das für den Kühlmantel des Druckcylinders und der durchbohrten Kolbenstange erforderliche Wasser wird durch Gummischläuche *g* zu- und abgeführt. Der Kühler *C* (Refrigerator) besteht aus zwei eisernen Behältern und den Schlangen. Erstere sind so in einander gestellt, dass sie eine Wand und den Boden gemeinsam haben. Die Schlangen aus Eisen oder Kupfer ohne Naht laufen sämtlich oben und unten je in ein grosses horizontales Rohr  $h_1$  und  $h_2$  aus, welche untereinander wieder durch zwei senkrechte Rohre  $h_3$  und  $h_4$  verbunden sind. Die vom Condensator kommende Flüssigkeit wird durch das Rohr *v* in den Refrigerator unten eingeführt, erfüllt das untere horizontale Rohr, einen Theil der senkrechten und der Schlangenrohre und wird oben in Gasform mittels der Thätigkeit der Druckpumpe durch das Rohr  $v_1$  wieder abgesogen. Das Ventil  $V_3$  und der Eingangshahn  $V_4$  gestatten die dichte Absperrung des ganzen Schlangensystems.

Das das letztere umfliessende Salzwasser wird durch eine Schraube *e* in Bewegung erhalten. Das Salzwasser, welches durch die in den Schlangen vor sich gehende Kälteentwicklung abgekühlt wird, wird durch

<sup>9)</sup> Ferd. Fischer: Chemische Technologie des Wassers (Braunschweig 1878) S. 17.

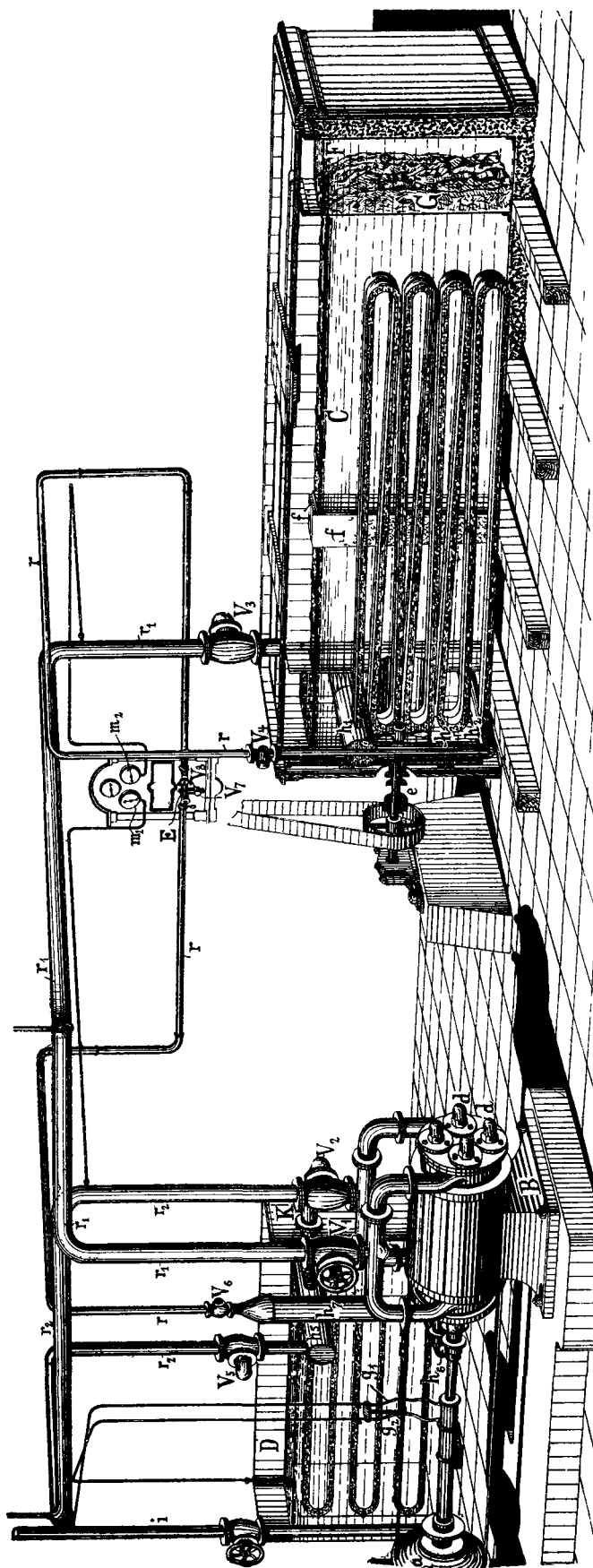


Fig. 1.

besondere Leitungen in die Gähr- und Lagerkeller geführt und kehrt, um mehrere Grade erwärmt, wieder in den Kühler zurück. Zwischen die Schlangen können eiserne Zellen *f* gehängt werden, in denen man Wasser gefrieren lässt. In dem Raum zwischen den beiden Behältern befindet sich Süsswasser *E*, welches zum Theil in Form von Eis (*G*) die äussere Oberfläche des inneren Behälters bedeckt. Dieses kalte Süsswasser dient zum Kreisen in den Bierkühlern und Gährbottichen.

Der Verdichter (Condensator) *D* besteht ebenfalls aus einem eisernen Behälter und einem Schlangensystem. Die parallelen Schlangen münden gleichfalls oben und unten in horizontale Sammelröhren *h*<sub>5</sub>, *h*<sub>6</sub>. Die zusammengedrückten Gase treten durch das Rohr *r*<sub>2</sub> in den Condensator ein und verflüssigen sich hier. Die Flüssigkeit sammelt sich am Boden des Rohres *h*<sub>7</sub> und steigt in dem bis auf den Grund dieses grossen Rohres reichenden engeren Rohre *r* in die Höhe. Dieses Rohr führt die Flüssigkeit durch den Regulator *E* hindurch nach dem Kühler. Durch das Ventil *V*<sub>5</sub> und den Hahn *V*<sub>6</sub> sind die Condensatorschlangen vollkommen dicht abzuschliessen. Das Kühlwasser tritt durch ein Rohr *i* unten in den Condensator ein, bespült alle Schlangenreihen und fliesst oben durch ein durchlöcherntes Sammelrohr *K* wieder ab.

Der Regulator ist in das Rohr eingeschaltet, welches die flüchtige Flüssigkeit, nachdem sie verflüssigt ist, aus dem Verdichter nach dem Kühler führt. Die an diesem Hauptthanne befindlichen beiden Nebenhähne *V*<sub>7</sub> und *V*<sub>8</sub> ermöglichen es, die Flüssigkeit in die Apparate einzuführen und sie aus der Maschine herauszuziehen.

[Schluss folgt]