

Brothers in Oldenbury bei Birmingham im Betriebe sah.

Wie ersichtlich, sind hier stets 4 Retorten zu einem System verbunden und zwei solcher

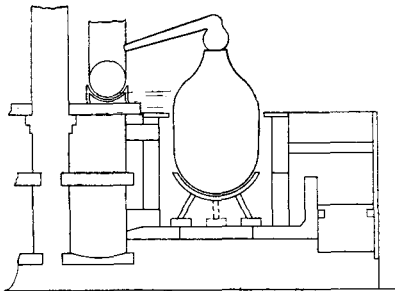


Fig. 184.

Systeme arbeiten in einen gemeinsamen Feuerkanal. Die Retorten eines Systems stehen treppenförmig übereinander, haben seitliche Ausflussschnauzen und Einlauftrichter,

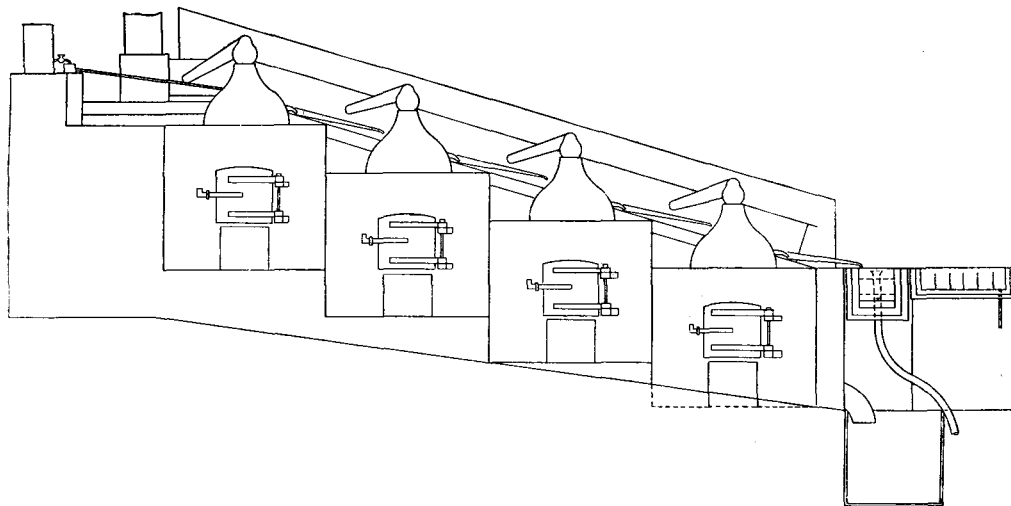


Fig. 185.

so dass die heisse 60° Säure continuirlich zufließt, die fertige 66° Säure dagegen beständig aus der vierten Retorte in gekühlte Bleigefässe abläuft. Es fällt hier die lästige Arbeit des Füllens und Entleerens vollständig fort, die Heizung ist, weil mit Gas, eine sehr einfache und gleichmässige und die Verluste durch Abkühlung sind sehr geringe. Alle abgehenden Feuergase werden zum Concentriren der Kammersäure auf 60° B. gebraucht. Es lässt sich daher annehmen, dass der Kohlenverbrauch und Arbeitslohn ein nennenswerth niedrigerer ist als bei dem discontinuirlichen Systeme. Auch soll der Bruch in Folge der gleichmässigen Beanspruchung der Glasretorten ein äusserst geringer sein. Leider bin ich nicht in der Lage, genaue Betriebsresultate anzugeben.

Über die Bestimmung des Heizwerthes von Brennmateriellen im Calorimeter.

Von

Walther Hempel.

Durch die vergleichenden Versuche H. Bunte's muss es als erwiesen angesehen werden, dass man für die meisten practischen Zwecke die Verbrennungswärme von Kohlen aus der Elementarzusammensetzung nach der Dulong'schen Formel berechnen kann. Auch war es bis vor wenigen Jahren offenbar viel einfacher, eine Elementaranalyse auszuführen, als die sehr schwierige directe calorimetrische Bestimmung zu machen.

Inzwischen haben die calorimetrischen Methoden eine Durchbildung erfahren, dass man mit Leichtigkeit, alle Vorbereitungen einbegriffen, in einem dafür eingerichteten

Laboratorium im Zeitraume einer Stunde eine calorimetrische Bestimmung auszuführen vermag; nimmt ja doch die calorimetrische Bestimmung selbst noch nicht den Zeitraum $\frac{1}{4}$ Stunde in Anspruch.

Vor 3 Jahren habe ich unter Zugrundelegung der Berthelot'schen Verbrennung in der Bombe eine neue Methode ausgearbeitet und in meinen „Gasanalytischen Methoden“ veröffentlicht. Es ist mir gelungen, mit einfachen Hilfsmitteln einen Apparat herzustellen, welcher die Verbrennung unter Druck in eisernen Gefässen gestattet, so dass ich glaube, dass es heute aus rein practischen Gründen einfacher ist, den Brennwerth eines Heizmaterials direct calorimetrisch zu bestimmen, als die zur Zeit viel umständlichere Elementaranalyse auszuführen. Ich nehme Gelegenheit, im Nachfolgenden meine Erfahrungen in dieser Sache mitzutheilen und

hebe hervor, dass ich längst vor P. Mahler¹⁾ diese Methode ausgearbeitet habe.

Ausgehend von dem Gedanken, dass es zweckmässig sei, die Verbrennung unter so wenig erhöhtem Druck als zulässig in der Bombe auszuführen, da man bei geringem Drucke einerseits leichtere Apparate anwenden kann, andererseits die gleichzeitige Verbrennung von atmosphärischem Stickstoff, wie ich früher nachgewiesen habe²⁾, abhängig vom Druck ist und mit wachsendem Druck erheblich vermehrt wird, so habe ich eine Reihe von Versuchen angestellt zur Entscheidung der Frage, bei welchem Druck Kohlen im Sauerstoff vollständig verbrennen³⁾. Die Versuche ergeben, dass unter einem Druck von 12 k/qc in einem Apparat von etwa 250 cc Inhalt 1 g Kohle in einer Atmosphäre von Sauerstoff vollständig verbrannt werden kann, dass hingegen bei der Verbrennung unter gewöhnlichem Druck auch im reinen Sauerstoff Theerbildung und Russen nicht zu vermeiden ist.

Da es wegen der Ungleichmässigkeit aller Kohlen unbedingt nöthig ist, um zuverlässige Resultate zu erhalten, aus einer grösseren Masse eine Mittelprobe zu entnehmen und diese zum Zweck der Analyse insgesamt zu pulvern, so zerfällt die Arbeit bei der calorimetrischen Bestimmung in 2 Theile:

1. das Pressen der Kohle in feste Stücke,
2. die Verbrennung im Calorimeter.

Das Pressen geschieht leicht in einer eisernen Form ähnlich der, welche W. Spring zu seinen Untersuchungen über die chemische Vereinigung der Elemente durch Druck benutzt hat, wobei man, um die elektrische Zündung zu ermöglichen einen Platindraht von 0,15 bis 0,2 mm Durchmesser und 6 cm Länge mit in die Kohle einformt. Ich gebe dünnen Platindrähten den Vorzug vor Eisendraht, da das bei der Verbrennung des letzteren gebildete Eisenoxyduloxyd an die Platinelektroden der Bombe anschmilzt und diese dadurch in kurzer Zeit abgenutzt werden.

Die Pressform wird gebildet aus einer der Länge nach durchbohrten und quer durchschnittenen Schraube *A* (Fig. 186), welche mittels der Mutter *B* zusammengepresst werden kann. In die Form passt der cylindrische, aus gehärtetem Stahl hergestellte Stempel *C*. Der einzupressende Platindraht wird in der aus Fig. 187 ersichtlichen Weise in das Bodenstück eingelegt. Der Draht wird in die Löcher *e* und Rinne *f* ganz zweckmässig mit etwas Wachs festgeklebt und so gebogen, dass er in einem Halbring

über dem Bodenstück der Form in den inneren Hohlraum derselben hineinragt. Die Form wird dann mit der Mutter *B* fest zusammengeschraubt, hierauf mit 1,5 g Kohlenstaub gefüllt und unter einer Schraubenpresse der Stempel *C* heruntergedrückt.

Alle Steinkohlen und Braunkohlen können in dieser Weise ohne jedes Bindemittel bei gewöhnlicher Temperatur aus der Staubform in feste cylindrische Stücke übergeführt werden, da der Druck ohne besondere Anstrengung im Innern der Form leicht auf mehrere Tausend Atmosphären gesteigert werden kann.

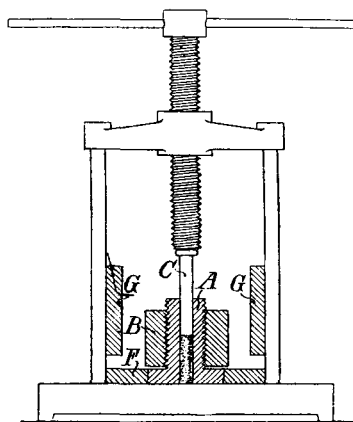


Fig. 186.

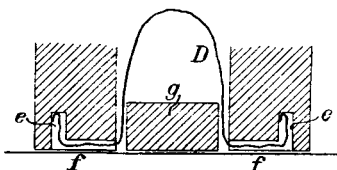


Fig. 187.

Um die durch die Pressung gebildeten Kohlencylinder aus der Form zu nehmen, schraubt man die Mutter *B* ab und nimmt die beiden Theile der Schraube *A* auseinander. Gewöhnlich sitzt dann der gebildete Kohlencylinder ganz fest in der einen Hülse. Man kann denselben leicht von dem Eisen trennen, indem man ihn mit einem kleinen Meissel vorsichtig durch einen leichten Schlag löslöst.

Durch die beschriebenen Operationen gelingt es, einen hohlen Kohlencylinder herzustellen, in dessen Mitte ein Platindraht steckt, dessen freie Enden an zwei Stellen herausragen.

Nach jedem Gebrauch wird die Form gut gereinigt und geölt. Der Überschuss des Öles wird aus dem Innern der Form vor jeder Benutzung sorgfältig ausgewischt.

Von dem so hergestellten Kohlencylinder werden durch vorsichtiges Reiben alle etwa nur lose daran hängenden Theilchen entfernt und so viel abgeschnitten, dass er

¹⁾ Genie civil 1892, 192.

²⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1890, 1455.

³⁾ Hempel: Gasanalytische Methoden S. 349.

etwa 1 g wiegt. Unter Berücksichtigung des Gewichtes des Platindrahtes wird dann auf einer feinen Wage das genaue Gewicht ermittelt.

Die Verbrennung erfolgt in einer eisernen Autoclave, deren Einrichtung aus Fig. 188 ersichtlich ist. Dieselbe ist aus einer eisernen Röhre hergestellt, indem in diese ein etwa 10 mm starker Boden und ein etwa 30 mm starker Deckel eingeschraubt und hart eingelöthet sind. Das so gebildete Gefäß hat ungefähr 250 cc Inhalt und muss auf einen Druck von 50 Atmosphären geprüft sein. Als Verschluss dient ein Kopfstück A; dasselbe hat ein Schrauben-

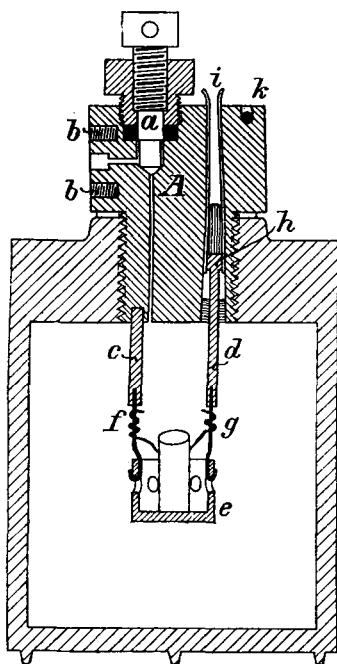


Fig. 188.

ventil *a* und ist bei *b* zum Anschrauben an eine Flantsche hergerichtet. In dasselbe ist der eiserne Stift *c* fest eingeschraubt, der Stift *d* hingegen für elektrische Ströme isolirt eingesetzt. In die Stifte *c* und *d* sind etwa 0,8 mm starke Platindrähte *f* und *g* eingeschraubt und eingelöthet, welche das aus feuerfestem Thon hergestellte Näpfchen *e* tragen.

Die Isolirung des Poldrahtes *d* erreicht man, indem man über die conische Verstärkung *h* desselben ein Stück dünnwandigen Gummischlauches *i* zieht, den man vorher durch das lange conische Loch des Verschlussstückes geschoben hat und dann unter gleichzeitigem starken Ausziehen des Schlauches den Poldraht *d* scharf eindrückt. Der untere Theil des Gummischlauches wird so abgeschnitten, dass er etwa 1 cm weit

unter der Oberfläche des Eisenkopfes im Loche steckt; den oberen Theil lässt man etwas über den Kopf herausragen. Um ein Verbrennen des Gummischlauches im Innern des Loches zu vermeiden, stopft man den unteren Theil desselben mit Asbest aus. Der durch das Pressen hergestellte Kohlen-cylinder wird durch einfaches Umwickeln seiner Platindrähte um die Platinträger *f* und *g* in Elektrizität leitende Verbindung mit denselben gebracht. Die Dichtung des Ventiles und des Kopfstückes erfolgt durch Bleiplättchen.

Nachdem das Kopfstück fest in das Autoclavengefäß eingeschraubt ist, erfolgt die Füllung mit Sauerstoff. Zu diesem Zweck wird dasselbe in der aus Fig. 189

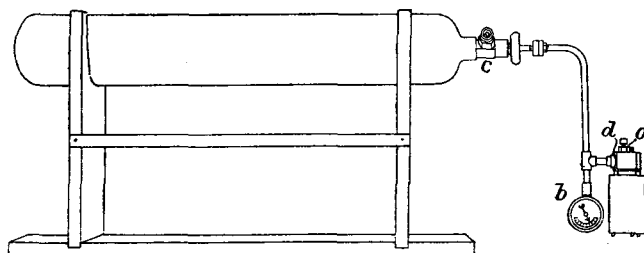


Fig. 189.

ersichtlichen Weise mit einem Sauerstoff-recipienten verbunden.

Sehr brauchbar habe ich für diesen Zweck den Sauerstoff gefunden, welchen Dr. Theodor Elkan in Berlin, Tegelerstrasse 15, nach dem Verfahren von Brin fabricirt. Bei wiederholt vorgenommener Untersuchung ist derselbe stets vollkommen frei von brennbaren Bestandtheilen gewesen; er enthielt immer eine ganz geringe Menge Kohlensäure (etwa 0,2 Proc.) und etwas Stickstoff (4 bis 5 Proc.). Die Sauerstoffgefäße werden mit 1000 l Inhalt auf einen Druck von 100 Atmosphären zusammengepresst geliefert, so dass man mit einer Füllung etwa 150 bis 170 Versuche machen kann.

Zwischen Sauerstoffbehälter und Autoclave ist ein Manometer eingeschaltet. Die Füllung geschieht in der einfachsten Weise, indem man erst das Ventil *a* um eine ganze Drehung aufschraubt und dann das Ventil *c* ganz vorsichtig öffnet.

Ist der Druck in der Autoclave auf 6 Atmosphären gestiegen, so schliesst man *c*, lässt den Sauerstoff, welcher die Autoclave erfüllt, wieder heraus, indem man die Flantsche *d* etwas aufschraubt, wodurch der grösste Theil des Stickstoffes, welcher in derselben enthalten ist, ausgespült wird und lässt nun so viel Sauerstoff in die Autoclave strömen, bis der Druck 12 Atmo-

sphären entspricht. Hierauf schliesst man die Ventile und stellt die Autoclave in der aus Fig. 190 ersichtlichen Weise im Calorimetergefäss auf. Hat man keinen comprimierten Sauerstoff zur Verfügung, so kann man den Sauerstoff leicht durch seinen eigenen Druck, der bei der Entwicklung in eisernen Gefässen aus chlorsaurem Kali und Braunstein erzeugt wird, in die Autoclave pressen. (Hempel: Gasanalytische Methoden S. 357.)

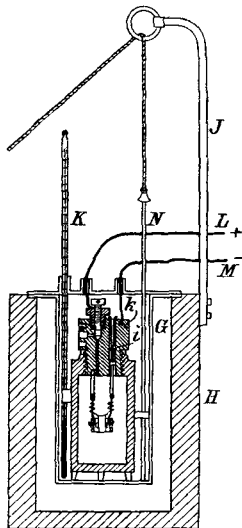


Fig. 190.

Das Calorimeter wird gebildet aus dem mit einem Deckel versehenen Metallgefäss *G* (Fig. 190), welches mit einem Abstand von etwa 2 cm in das Holzgefäss *H* gehängt ist und 1 l Wasser enthält. In dem Calorimeter befindet sich ein feines Thermometer *K*, an welchem man noch Hundertelgrade schätzungsweise ablesen können muss, und eine Rührvorrichtung *N*. Die Rührvorrichtung besteht aus einem kreisförmig gebogenen Blech, welches mittels zweier Führungsstangen und einer Schnur, die durch einen Ring geht, auf und ab bewegt werden kann. Mittels der Poldrähte *L* und *M* und der Quecksilbercontacte *i* und *k* (vgl. auch Fig. 188) wird der Apparat mit einer Tauchbatterie verbunden. Nach dem Zusammenstellen des Calorimeters wartet man so lange, bis das Thermometer bei zwei in einem Intervall von 5 Minuten gemachten Ablesungen keine Differenz mehr zeigt. Ist dies erreicht, so wird durch Eintauchen der Batterie der in der Kohle eingeschlossene Platindraht zum Glühen gebracht und dadurch die Entzündung derselben herbeigeführt. Unter fortwährendem Umrühren beobachtet man das Thermometer so lange, bis es anfängt wieder zurückzugehen. Anfangs-

und Endtemperatur werden notirt. Die eigentliche calorimetrische Bestimmung beansprucht etwa 15 Minuten Zeit; die gesammten Vorbereitungen dazu können in einer Stunde leicht ausgeführt werden.

Die Wärmecapazität des ganzen Apparates (Autoclave und Calorimeter) ermittelt man am besten durch Verbrennung eines Körpers von bekannter Verbrennungswärme, dessen Menge man so bemisst, dass ungefähr die gleiche Wärmemenge erzeugt wird, die 1 g mittlere Steinkohle hervorbringt.

Alle Fehler, die in der Ausstrahlung des Apparates, in der Bildung von etwas Salpetersäure aus dem Stickstoff der Luft u. s. w. liegen, werden so von selbst bei den Versuchen compensirt. Sehr zweckmässig bedient man sich hierzu reinen Zuckers oder daraus hergestellter Zuckerkohle (siehe gasanalytische Methoden S. 361).

Ich gebe dieser Art und Weise der Ermittlung der Wärmecapazität unbedingt den Vorzug vor dem directen Auswägen, da ich mich überzeugt habe, dass es geradezu unüberwindliche Schwierigkeiten gibt, für den in Frage kommenden Fall auf directem Wege genaue Bestimmungen zu machen. Ich glaube, dass die so sehr verschiedenen Beobachtungen der Verbrennungswärme, welche die einzelnen Beobachter gefunden haben, ihre Ursache zum Theil in der ungenauen Bestimmung der Wärmecapazität der Apparate haben. Hat ja doch Berthelot für den Kohlenstoff 8137,4 W. E. gefunden, während man allgemein 8080 dafür annimmt.

Da alle Kohlen schwefelhaltig sind, so bildet sich bei der Verbrennung immer etwas Schwefligsäure und Schwefelsäure. Directe Versuche lehrten jedoch, dass trotzdem eiserne, im Innern oxydirte Apparate anwendbar sind, da die Wärmemenge, welche diese Säuren bei ihrer Einwirkung auf die Autoclave hervorriefen, nicht gemessen werden konnte. Da bei der Benutzung der Kohlen im Haushalt und in der Technik die Verbrennung nicht im geschlossenen Raum (also bei constantem Volum), sondern bei constantem Druck erfolgt, so würden die mit der Autoclave gefundenen Werthe, streng genommen, noch eine Umrechnung erfahren müssen. Bedenkt man aber, dass bei der Verbrennung des reinen Kohlenstoffes, der reinen Cellulose und aller sogenannten Kohlenhydrate auch im geschlossenen Raum keine Druckänderung nach der Verbrennung im Calorimeter stattgefunden hat, indem die erzeugten Gase genau dasselbe Volumen haben, wie der vorher vorhandene Sauerstoff, so sieht man, dass auch für die gewöhnlichen wasserstoffhaltigen Kohlen, selbst bei

den feinsten Untersuchungen diese Correctur vollständig vernachlässigt werden kann, was bei sehr wasserstoffreichen Stoffen entschieden nicht geschehen dürfte.

Nachfolgende Zahlen mögen einen Vergleich gestatten zwischen den Werthen, welche man einerseits calorimetrisch, anderseits durch Berechnung aus der Elementaranalyse erhält; unter Zugrundelegung der Formel

$$\text{Heizwerth} = 80,8 C + 344,6 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 25 S$$

worin für C der Procentgehalt an Kohlenstoff
 - - H - - - Wasserstoff
 - - O - - - Sauerstoff
 - - S - - - Schwefel

zu setzen ist.

Analysen und calorimetrische Bestimmungen sind von Dr. Paul Otto ausgeführt, dem ich hiermit für die sorgfältige Arbeit vielmals danke.

Kohlen No.	Asche	Wasser	S	N	C	H	O	Heizwerth ge- fun- den	be- rech- net
1	9,5	6,85	1,5	2,6	67,45	5,3	6,8	6958	7019
2	9,2	6,64	1,5	2,6	67,31	5,3	7,45	6958	7016
3	5,31	7,25	0,97	1,8	72,3	5,3	7,17	7471	7351
4	5,38	6,97	0,97	1,4	72,7	5,1	7,18	7471	7345
5	4,4	9,1	0,75	3,1	72,25	5,7	4,7	7540	7613
6	24	1,7	1,4	—	72,1	0,4	0,4	5619	5981

Die vorstehenden Zahlen sind einer grösseren Untersuchung über Kesselfeuerungen entnommen, die im Auftrag der sächsischen Regierung ausgeführt wird. Bei den calorimetrischen Bestimmungen sind alle Versuche stets verworfen worden, wenn nicht eine Übereinstimmung auf 0,02° zwischen denselben stattfand; gewöhnlich war die Differenz jedoch nur 0,01° bei verschiedenen Versuchen mit derselben Kohle. Der wahrscheinliche Fehler der calorimetrischen Bestimmung ist daher höchstens 0,5 Proc., sehr oft hat ganz genaue Übereinstimmung stattgefunden.

Ich hebe schliesslich ausdrücklich hervor, dass Übereinstimmung auf 1 bis 2 Proc. zwischen calorimetrischer Bestimmung und Berechnung aus der Elementaranalyse, wie sie Bunte gefunden hat und wie auch die Zahlen von Dr. Otto ergeben, nur von einem sehr geübten Arbeiter erlangt werden, da die Analyse der Kohlen wegen des Schwefelgehaltes sehr schwierig ist und nur bei ganz richtig geleiteten Verbrennungen mit chromsaurem Blei richtige Werthe zu erzielen sind. Die Mehrzahl der in den Lehrbüchern enthaltenen Angaben dürften sehr zweifelhafter Natur sein.

Über eine Methode der Schwefelbestimmung in Kohlen und organischen Körpern.

Von

Walther Hempel.

Angeregt durch die Versuche von Berthelot, welcher die Schwefelbestimmung in organischen Körpern einfach in der Weise ausführt, dass er dieselben in seiner mit Platinfutter versehenen Bombe verbrennt, habe ich versucht, ob es nicht möglich sei, ohne Anwendung dieses äusserst kostbaren Apparates durch directe Verbrennung den Schwefel in organischen Körpern zu bestimmen. Eine Reihe von Versuchen zeigte, dass man in der That ohne alle Schwierigkeiten die Verbrennung in einer grossen Glasflasche quantitativ durchführen kann, wodurch eine sehr genaue, äusserst schnell auszuführende Methode gegeben ist.

Die zu untersuchenden Substanzen werden zum Zweck der Verbrennung in kleine Cylinder gepresst, in welche ein Platindraht eingelegt ist, genau in derselben Weise, wie es in der vorstehenden Abhandlung für die Bestimmung des Heizwerthes beschrieben worden ist.

Als Verbrennungsgefäss dient eine gewöhnliche Glasflasche von etwa 10 l Inhalt (Fig. 191), welche mit einem dreifach durchbohrten Gummistopfen geschlossen werden kann. In dem Gummistopfen steckt ein Rohr mit Glashahn, welches sich nach Aussen zu einem etwa 50 cc fassenden Cylinder erweitert und zwei Glasrohre, in welche unten zwei lange, 0,6 mm starke Platindrähte eingeschmolzen sind. Der eine der Drähte trägt an seinem unteren Ende einen kleinen Platinkorb, der durch Zusammenfallen eines Stückes Platindrahtnetz hergestellt wird, so dass derselbe etwa 25 mm über dem Boden der Glasflasche zu stehen kommt.

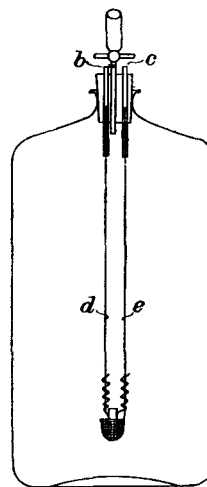


Fig. 191.

Zum Zweck der elektrischen Zündung gießt man in die Rohre b und c etwas Quecksilber, um mit Leichtigkeit einen sichern Contact mit den Drähten einer Tauchbatterie von 6 Elementen herstellen zu können. Beim Nichtgebrauch hält man