

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, andererseits 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.	Aeche	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 Zusammenfalten eines Stückes Platindrathnetz hergestellt wird, so dass derselbe etwa 25 mm über dem Boden der Glasflasche zu stehen kommt.

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

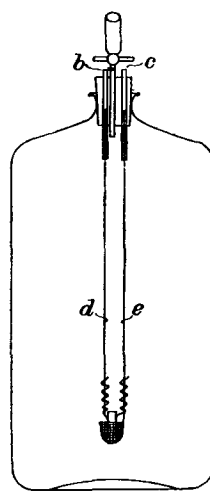


Fig. 191.

die Röhren *b* und *c* mittels kleiner Korkstopfen verschlossen.

Will man einen Versuch ausführen, so nimmt man den Gummistopfen aus der Glasflasche, stellt den Cylinder, in welchen die zu untersuchende Substanz gepresst ist, in den Platinkorb und wickelt dessen Zündungsdraht so um die beiden Platindrähte *d* und *e*, dass bei der später folgenden elektrischen Zündung der Strom durch denselben gehen muss. Hierauf füllt man die Flasche mit destillirtem Wasser, schliesst sie mit einem gewöhnlichen Stopfen und stellt sie in einer grossen Porzellanschale auf einen eisernen Dreifuss verkehrt auf. Hierauf giesst man so viel Wasser in die Porzellanschale, dass der Flaschenhals gerade eintaucht. Nach Entfernung des Stopfens wird die Flasche nun in gewöhnlicher Weise mit Sauerstoff gefüllt. Sehr bequem sind für diesen Zweck die von Dr. Elkkan in den Handel gebrachten Behälter mit auf 100 Atmosphären verdichtetem Sauerstoff. Die gefüllte Flasche wird zunächst wieder mit einem Stopfen verschlossen und aufrecht gestellt. Hierauf nimmt man den Stopfen heraus und senkt die zu verbrennende Kohle an ihrem Drahtgehänge in die Flasche. Da der Sauerstoff schwerer als die Luft ist, so tritt bei diesem Öffnen nicht nennenswerth davon aus. Da sich bei der Verbrennung ein ganz geringer Überdruck in der Flasche bildet, so ist es zweckmässig, den Gummistopfen mittels einer Drahtligatur fest zu binden, damit er nicht etwa herausgedrückt wird. Der so vorbereitete Apparat wird mit den Polen einer Tauchbatterie von 6 Elementen verbunden, die Kohle durch Abschmelzen des Platindrahtes gezündet. Hat man nun die Kohle ganz weit unten in der Flasche hängen, so erfolgt die Verbrennung ohne jede Schwierigkeit, indem die heissen aufsteigenden Verbrennungsproducte sich im oberen Theil der Flasche ansammeln, so dass unten immer frischer Sauerstoff Zutritt.

Nach der Verbrennung erzeugt man durch Aufgiessen von etwas kaltem Wasser in der Flasche einen geringen Überdruck gegen die äussere Atmosphäre und führt dann mittels des Hahntrichterrohres etwa 100 cc destillirtes Wasser, dem man 5 cc concentrirte Salzsäure und ein ganz kleines Tröpfchen reines Brom zugesetzt hat, ein.

Da ein grosser Theil des bei der Verbrennung gebildeten Wassers in Form äusserst feiner Bläschen als Nebel in der Flasche schweben bleibt, so lässt man die Flasche etwa eine Stunde ruhig stehen, auf alle Fälle so lange, bis der Nebel vollständig verschwunden ist. Hierauf spült man alle

Theile der Flaschenwandung sorgfältig mit dem eingebrachten Wasser und giesst dieses in ein Becherglas.

Bei Schwefelbestimmungen in Kohlen, wo wegen der vorhandenen Aschenbestandtheile immer eine Filtration der gebildeten salzsauren Lösung der Schwefelsäure nothwendig wird, wäscht man die Flasche, den Platinkorb und die Platindrähte in der Weise mit Portionen von je etwa 75 cc Wasser ab, dass man mit der Filtration der ersten Portion sofort beginnt und dann die Möglichkeit besitzt, ohne das Gesamtvolumen der Waschwässer irgend zu vermehren, mit den verschiedenen Waschwässern nach einander die Flasche, die benutzten Bechergläser und das Filter zu waschen. Es ist leicht möglich, unter Anwendung von 500 cc Wasser aus Flasche, Filter und Bechergläsern in der beschriebenen Weise alle Schwefelsäure ganz vollständig herauszulösen.

Die gesammelte Flüssigkeit wird zum Sieden erhitzt und in gebräuchlicher Weise mit Chlorbaryum gefällt, der gebildete schwefelsaure Baryt filtrirt, gegläht, gereinigt und gewogen.

Nachfolgende Beleganalysen zeigen den Grad der Genauigkeit, welcher in der beschriebenen Weise erreicht werden kann.

1) Die Analyse eines Kuhcaseins (dargestellt durch 3maliges Auflösen und 3maliges Füllen mit Essigsäure in der Kälte) ergab bei der Verbrennung in der Flasche ganz übereinstimmend in zwei Versuchen 0,74 Proc. Schwefel.

Nach den genauen Bestimmungen von Hammarsten schwankt der Gehalt zwischen 0,74 bis 0,79 Proc.

Die Schwefelbestimmung in verschiedenen Braunkohlen ergab:

- | | | | | | |
|----|---------|----------------|-------|-------------|-------|
| 1) | Kohle I | in der Glasfl. | 0,74, | nach Eschke | 0,66 |
| 2) | - II | - - - | 0,86 | - - - | 0,85 |
| 3) | - III | - - - | 0,95 | - - - | 0,91. |

Die Resultate zeigen, dass die vorhandenen Differenzen vollständig innerhalb der nicht zu umgehenden Versuchsfehler liegen, so dass die Methode in Bezug auf Einfachheit, Schnelligkeit und Genauigkeit der Ausführung nichts zu wünschen übrig lässt.

Zur Beurtheilung von Feuerungen.

Von

Ferd. Fischer.

1. Wärmemessung. Vielfache Anfragen bez. der d. Z. 1890, 589 beschriebenen Vorrichtung zur calorimetrischen Bestimmung hoher Wärmegrade betreffen die