

zeit zur Bestimmung des Chlorkalkes angewandte (d. Z. 1890, 509), da derselbe viel leichter zu handhaben und viel billiger zu stehen kommt, weil derselbe aus Gegenständen zusammengesetzt werden kann, die doch in jedem Laboratorium vorhanden sind. Ich lasse im Folgenden nun die Ausführung und die Resultate meiner Untersuchung folgen.

Zur Gehaltsbestimmung verwendete ich gewöhnlichen gefärbten Speiseessig und stellte den Gehalt desselben zur Controle titrimetrisch mit Kalilauge fest. Eine gleiche Menge, nämlich 10 g, nahm ich zur gasvolumetrischen Bestimmung in Angriff, brachte dieselbe, gemischt mit einer Lösung von 4 g Jodkalium und 0,8 g jodsaurem Kalium, mittels einer Pipette in den unteren Theil eines gewöhnlichen Präparatenglases, in welchem ein kleiner Glascylinder eingeschmolzen war, der zur Aufnahme des alkalisch gemachten Wasserstoffsperoxydes diente¹⁾.

Nach mindestens 2 stündigem Stehen setzte ich das Gefäß in Verbindung mit dem Apparate, brachte es dann, indem ich die Wandungen desselben möglichst wenig mit der Hand berührte, in eine rasche, drehende Bewegung und schüttelte tüchtig um, um die beiden Lösungen so schnell wie möglich zu vermischen. Der sich entwickelnde Sauerstoff drängte nun ein ihm gleiches Volumen Wasser aus der Ausflussschleife in das graduirte Messgefäß. Man wartet bei jedem Versuch ungefähr fünf Minuten und liest dann die Wassermenge in dem Cylinder ab. Die Berechnung kann mittels der von Kux berechneten Tabelle geschehen.

Hat man z. B. bei 17° und einem reducirten Barometerstand von 718 mm bei Anwendung von 10 g 120 cc abgemessen, so erhalten wir durch eine einfache Multiplication den Procentsatz des Essigs an Essigsäure.

Temperatur 17°. Barometerstand red. 718 mm.
1 cc Sauerstoff = 4,67 Essigsäure
Abgemessen 120 = 5,604 Proc.

Resultate meiner Analysen.

1. Angewandt 10 g.
Temperatur 15°. Barometerstand red. 708 mm.
1 cc Sauerstoff = 4,647 Essigsäure
Abgemessen 140 = 6,50 Proc.
2. Angewandt 10 g.
Temperatur 15°. Barometerstand red. 708 mm.
1 cc Sauerstoff = 4,647 Essigsäure
Abgemessen 141,5 = 6,57 Proc.

¹⁾ Bei meinen Chlorkalkbestimmungen benutzte ich ein Glas, in welchem das zur Aufnahme des H_2O_2 dienende Gefäß nicht im Glas eingeschmolzen, sondern oberhalb des Stopfens angebracht war. Letzteres erwies sich deshalb als unpraktischer, weil durch diese Art von Vorrichtung das Vermischen verlangsamt wird.

3. Angewandt 10 g.
Temperatur 16°. Barometerstand red. 710 mm.
1 cc Sauerstoff = 4,639 Essigsäure
Abgemessen 143 = 6,63 Proc.
 4. Angewandt 10 g.
Temperatur 16°. Barometerstand red. 710 mm.
1 cc Sauerstoff = 4,639 Essigsäure
Abgemessen 143 = 6,63 Proc.
 5. Angewandt 10 g.
Temperatur 16°. Barometerstand red. 710 mm.
1 cc Sauerstoff = 4,639 Essigsäure
Abgemessen 142,5 = 6,61 Proc.
- Die volumetrische Bestimmung ergab folgende Resultate:

1. Titration 6,62
2. Titration 6,61
Mittel der volumetrischen Versuche 6,615
Mittel der gasanalytischen Versuche 6,588.

Die Brauchbarkeit des Apparates zu diesem Zwecke wird durch diese Analysen bestätigt, die Vortheile desselben liegen in der ausserordentlichen Einfachheit und der daraus entspringenden leichten Handhabung.

Zur Brennstoffuntersuchung.

Von

Ferd. Fischer.

Bestimmung des Schwefels in Brennstoffen. Verschiedene Anfragen bez. der S. 576 d. Z. gemachten kurzen Angabe möge das Verfahren ausführlicher angegeben werden.

Wie bereits erwähnt, kommt bei der Beurtheilung der Kohlen in weitaus den meisten Fällen nur der Schwefel in Betracht, welcher bei der Vergasung bez. Verbrennung als Schwefligsäure bez. Schwefelsäure entweicht. Der als Sulfat o. dgl. in der Asche zurückbleibende Schwefel kann nur bei Schmelzprocessen (Sodaöfen, Hochöfen u. dgl.) in Betracht kommen, wo die fraglichen Stoffe mit der Asche in Berührung kommen. Nur für Reductionskohle bez. Schmelzkoks hat somit die Angabe des Gesamtschwefels Bedeutung, für Feuerungskohlen u. dgl. kann sie zu ganz falschen Schlüssen führen.

Die schon von Warren (1866), Mixer (1873), Sauer (1873) und Brügelmann (1876) vorgeschlagene Verbrennung im Sauerstoff wurde vom Verf.¹⁾ vereinfacht. Anfangs wurde die gebildete Schwefligsäure mit bromhaltiger Salzsäure oxydirt, dann²⁾ mit Wasserstoffsperoxyd. Hat man reines Wasserstoffsperoxyd zur Verfügung, so kann man

¹⁾ Ferd. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe. 1880. S. 119.

²⁾ Ferd. Fischer: Handbuch der chemischen Technologie. 1889. S. 9.

die gebildete Schwefelsäure auch mit $\frac{1}{10}$ Kali titrieren. Bei Verwendung eines passenden Indicators (vgl. d. Z. 1890, 563) kann man das Verfahren dahin vereinfachen, dass man die bei der Verbrennung von Kohle in Sauerstoff erhaltene Schweflige Säure und etwas Schwefelsäure als solche titriert; wegen der gleichzeitig vorhandenen Kohlensäure ist jedoch ersteres Verfahren vorzuziehen. Die Ausführung gestaltet sich dann folgendermaßen:

Ein vorn ausgezogenes Verbrennungsrohr enthält bei α (Fig. 276) eine Schicht Asbest oder Bimsteinstückchen³⁾, welche durch untergesetzte Flachbrenner auf Rothglut erhitzt werden. Die Kohlenprobe — je nach dem Schwefelgehalt 0,5 bis 1 g — wird in einem

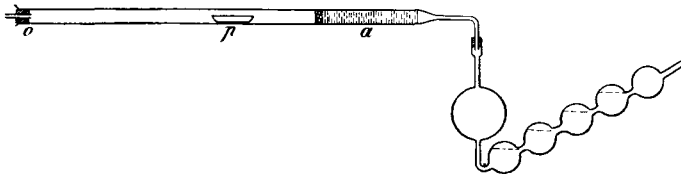


Fig. 276.

Platinschiffchen p eingeschoben, bei o wird Sauerstoff zugeleitet und das Schiffchen langsam bis zur Entgasung, dann stärker bis zur völligen Verbrennung erhitzt. Durch Wiegen des Schiffchens erhält man den Aschengehalt der Kohle. In die Kugelvorgabe bringt man 10 bis 20 cc reine Wasserstoffsuperoxydlösung, entleert nach beendeter Verbrennung den Inhalt in ein Becherglas, gibt — wenn erforderlich — noch Wasserstoffsuperoxyd hinzu, erwärmt und titriert mit $\frac{1}{10}$ Kali⁴⁾.

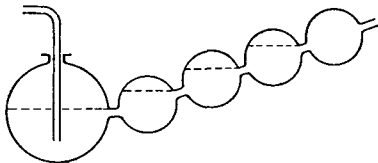


Fig. 277.

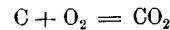
Fig. 277 zeigt eine Form der Vorlage, bei welcher die Spitze der ausgezogenen Röhre in das Wasserstoffsuperoxyd eintaucht.

Berechnung von Gasanalysen, Gasausbeuten u. dgl. Auch über die Berechnungen von Mischgas und Generatorgas (S. 507 d. Z.) sind Anfragen gekommen.

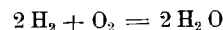
³⁾ Selbstverständlich keine solchen Stoffe, welche von Schweflige Säure bez. Schwefelsäure angegriffen werden.

⁴⁾ Bei hinreichendem Sauerstoff und genügender Temperatur ist die Bildung von schwefelsaurem Ammon nicht zu befürchten; sollte diese bei gewissen Kohlen dennoch vorkommen, so würde man die Gase in überschüssiger $\frac{1}{10}$ Norm. auffangen und nach dem Erhitzen zurücktitrieren können.

Schon vor etwa 20 Jahren zeigte Verf.⁵⁾, wie sehr manche stöchiometrische Berechnungen durch Einführung der Zahl 22,3⁶⁾ vereinfacht werden können. Auch für die Berechnung des Brennwerthes von Dämpfen eignet sich diese Zahl vortrefflich⁷⁾, sowie für manche thermochemische Berechnungen (vgl. d. Z. 1888, 548). Bei der Verbrennung von Kohlenstoff:



geben z. B. 12 k Kohlenstoff mit 22,3 cbm Sauerstoff 22,3 cbm Kohlensäure, beim Verbrennen von Kohlenstoff in atmosphärischer Luft muss daher die Summe von Kohlensäure und Sauerstoff 21 Proc. betragen, während für Wasserstoff



für je 4 k Wasserstoff 22,3 cbm Sauerstoff verbraucht werden, um 36 k Wasser zu bilden. Dieser Umstand ist für die Kontrolle von Gasanalysen wichtig, wie Verf. (Fischer's J. 1887, 200) bei Besprechung der Gasanalysen des Schlesischen Dampfkesselvereins (Minsen) u. a. gezeigt hat. Für eine Kohle z. B. mit

Kohlenstoff	84 Proc.
Wasserstoff	4
Sauerstoff	8
Asche, Wasser u. dgl.	4

kommen bei der Verbrennung in Betracht für 1 k 0,84 k Kohlenstoff und 0,03 k Wasserstoff. Für je $7 \times 22,3$ cbm Kohlensäure wird daher $0,75 \times 22,3$ cbm Sauerstoff für die Analyse verschwinden. Enthalten daher

⁵⁾ Ferd. Fischer: Stöchiometrie (Hannover 1875).

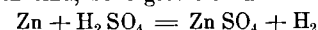
⁶⁾ Nach den Berechnungen von Lasch (Poggend. Ann. 3. Erg. 346) wiegt 1 l Sauerstoff in Berlin 1,430279 g, folglich

$$\frac{2 \times 15,96}{1,43028} = 22,32.$$

Von allen Gasen und Dämpfen ist daher

Mol.-Gew. in k	= 22,3 cbm
- - - g	= 22,3 l
- - - mg	= 22,3 cc

Soll daher z. B. berechnet werden, wie viel Zink und Schwefelsäure zu 100 cbm Wasserstoff erforderlich sind, so ergibt sich nach



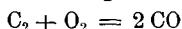
$$22,3 : 100 = 65 : x \text{ k Zink}$$

$$22,3 : 100 = 98 : x \text{ k Schwefelsäure.}$$

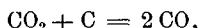
⁷⁾ Fischer's J. 1882, 1143; 1887, 158. Später hat L. Meyer (Ber. deutsch. G. 1889, 883) dasselbe Verfahren als neu angewendet.

die Feuerungsgase 14 Proc. Kohlensäure, so müssen bei vollständiger Verbrennung im Mittel noch 5,5 Proc. Sauerstoff vorhanden sein. Nach dem Aufgeben frischer Kohle wird der Sauerstoffgehalt verhältnissmässig geringer (4 bis 5 Proc.), nach der Entgasung aber höher (6 bis 7 Proc.) sein. Analysen, welche diesen Bedingungen nicht entsprechen, sind falsch und daher mit grösserer Vorsicht (vgl. Fischer's J. 1887, 202) zu wiederholen; aus denselben Folgerungen zu ziehen, wie es z. B. H. Böckel (d. Z. 1890, 599) that, ist mindestens unvorsichtig.

Die Vorgänge im Generator (vgl. d. Z. 1888, 548; 1893, 506) beim Wassergasverfahren (Fischer's J. 1887, 159), bei der Mischgasbildung (S. 507 d. Z.) lassen sich viel übersichtlicher und bequemer verfolgen, wenn die Gase in cbm, als wenn sie in k ausgedrückt werden. Es ergibt sich z. B. aus



dass 24 k Kohlenstoff mit 22,3 cbm Sauerstoff 44,6 cbm Kohlenoxyd bilden, somit 1 k Kohlenstoff mit 4,43 cbm atmosphärischer Luft⁸⁾ 5,35 cbm Generatorgas (vgl. S. 507 d. Z.). Da andererseits



so erfordert die Reduction von 1 cbm Kohlen- säure

$$39000 : 22,3 = 1750 \text{ W.-E.}^9).$$

Selbstverständlich werden auch die Verbrennungsproducte in cbm (vgl. S. 509) und die dadurch bewirkten Wärmeverluste unmittelbar aus dem Volum der Gase berechnet¹⁰⁾.

Zur Berechnung der Wärmetönungen ist noch zu bemerken, dass die von Ostwald vorgeschlagene Einheit $K = 100 \text{ cal. oder W.-E.}$ in der Technik noch keinen Eingang gefunden hat (vgl. d. Z. 1888, 548), obgleich eine solche Abrundung auf je 100 W.-E. ganz praktisch wäre, da eine grössere Genauigkeit so wie so gar nicht vorhanden ist. Statt des fremdartigen K würde aber für technische Zwecke besser We, für die Wärmeeinheit statt W.-E. oder cal. aber we gesetzt, so dass

$$We = 100 \text{ we oder W.-E.}$$

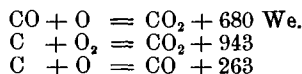
⁸⁾ Luft enthält auf

1 cbm Sauerstoff	3,76 cbm Stickstoff
2	7,52
3	11,29
4	15,05
5	18,81
6	22,57
7	26,33
8	30,10
9	33,86

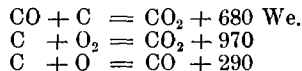
⁹⁾ Vgl. d. Z. 1890, 19; Ferd. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker 2. Aufl.

¹⁰⁾ Vgl. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig 1880. S. 267).

In der wissenschaftlichen Thermochemie¹¹⁾ wird die Verbrennungswärme des Kohlenstoffes als Diamant zu Grunde gelegt, in der Technik aber die der amorphen Kohle. Dem entsprechend rechnet Ostwald:



Für amorphe Kohle erhält man aber nach S. 507 d. Z.



Letztere Rechnungsart ist doch wohl zu treffender. Ferner erscheint es besser, für den Brennwerth von 1 k Kohlenstoff 8100, somit für C 97000 W.-E. vorläufig beizubehalten, statt 8137 bez. 97650 nach Berthelot und Petit (Ann. chim. phys. 1890, 89).

3. Thermometer für hohe Temperaturen. Seit kurzer Zeit kommen Quecksilberthermometer aus Borosilicatglas in den Handel, welche eine Theilung bis 560° zeigen. Ein von W. Niehls bezogenes zeigt nach beigegebener Prüfungsbescheinigung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in der Nähe von

—	1°	um 0,5° zu niedrig
+	193°	- 6,5° - -
	309°	- 6,5° - -
	389°	- 2,5° - -
	503°	- 10° zu hoch.

Beigegeben ist noch ein Zettel von W. Niehls:

„Wenn das Thermometer beim Gebrauch nicht vollständig in das Temperaturbad eintaucht, so ist die Correction für den herausragenden Quecksilberfaden zu der Ablesung des Thermometers hinzuzurechnen.“

Es ist deshalb in diesem Falle die Erhitzung des Quecksilbergfässes keinesfalls soweit zu treiben, dass die Quecksilbersäule über 520° steigt, da sonst die Erweichungsgrenze des Glases erreicht wird.“

Wenn das Thermometer nicht über 520° erwärmt werden darf, so hat die Theilung bis 560° doch keinen Zweck. Diese Thermometer sind daher leider noch mangelhaft.

Patentanmeldungen.

Klasse:

(R. A. 19. Oct. 1893.)

8. F. 6225 u. 6259. Erzeugung von Disazofarbstoffen auf der Faser. (Z. z. P. No. 68 529.) — Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. 17. Aug. bez. 14. Sept. 1892.

¹¹⁾ Vgl. W. Ostwald: Chemische Energie. (Leipzig 1893.) S. 172.