

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1900. Heft 49.

## Chemische und calorimetrische Untersuchung von Brennstoffen.

Von Dr. H. Langbein, Niederlössnitz-Dresden.

Das Interesse der Technik an exacten Untersuchungen von Brennstoffen hat in den letzten Jahren stetig zugenommen, namentlich hat sich allmählich die Erkenntniss Bahn gebrochen, dass man den Heizwerth von Kohlen nur auf calorimetrischem Wege zuverlässig ermitteln kann. Diese Erkenntniss hat die Commission für die Bearbeitung der Normen für Leistungsversuche an Dampfkesseln veranlasst, in Satz 31 die Forderung aufzustellen: „Der Heizwerth der Brennstoffe ist calorimetrisch zu ermitteln“<sup>1)</sup>. Man hat also mit der Berechnung des Heizwertes aus der Elementaranalyse endgültig gebrochen und der Verbandsformel nur noch eine Bemerkung gegönnt. Dieser Fortschritt ist ganz besonders deshalb freudig zu begrüßen, weil damit die Möglichkeit verschwunden ist, aus einer falschen Elementaranalyse einen falschen Heizwerth zu berechnen. Es ist sicher, dass man aus einer richtigen Elementaranalyse mit Hülfe der oben genannten Formel, namentlich für Steinkohlen einen annähernden, für manche Zwecke der Praxis genügenden Heizwerth berechnen kann. Da aber grosse Übung dazu gehört, nach der jetzt üblichen Methode der Verbrennung der Kohle im offenen Rohr eine richtige Elementaranalyse zu erhalten, findet man, wie auch schon von anderer Seite betont wurde<sup>2)</sup>, nicht nur in der Litteratur, sondern auch in der Praxis als Atteste oft falsche Elementaranalysen. Ist nun aus solchen der Heizwerth berechnet, dann kommen oft wunderbare Zahlen zu Tage. Ich kann es mir nicht versagen zur Illustrirung ein Beispiel aus der Praxis der letzten Zeit hierfür anzuführen.

Von einem Schacht in Böhmen wurden folgende Analysen (I und II) versendet, die, nebenbei erwähnt, aus Deutschland stammen.

I. Zusammensetzung der Rohkohle in Proc.: Kohlenstoff 54,26, Wasserstoff 6,77, Sauerstoff 5,75, Wasser 29,84, Stickstoff 0,57, Schwefel 0,47, Asche 2,34, Summa 100,00, Heizwerth 5928 Cal.

<sup>1)</sup> Z. Ingen. 1900, 462.

<sup>2)</sup> W. Hempel, Z. angew. 1892, 393 s. a. Z. öffentl. 97, S. 63 und 400.

„Da der Wassergehalt erfahrungsgemäss bei frisch geförderten Kohlen um 10 Proc. schwindet, demgemäss der Kohlenstoff im vorliegenden Falle auf 62,18 Proc., der Wasserstoffgehalt auf 7,70 Proc. und der Sauerstoffgehalt auf 6,56 Proc. steigt, ergiebt sich ein Heizeffect von 6863 Cal.“

II. Wassergehalt bei der Ankunft 30,00 Proc. Die lufttrockne Kohle enthielt: Kohlenstoff 65,50, Wasserstoff 4,70, Sauerstoff und Stickstoff 17,01, Schwefel 0,23, Asche 3,62, Wasser 8,94, Summa 100,00, Heizwerth 5938 Cal.

Die Verwaltung des Schachts betont Consumenten gegenüber noch die gute Übereinstimmung der Zahlen 5928 und 5938, obgleich sich erstere auf Kohle mit 29,84, letztere auf Kohle mit 8,94 Proc. Wasser bezieht. Berechnen wir nun zur Controle der Analysen die Zusammensetzung der Reinkohle, also nach Abzug von Wasser und Asche, dann ergiebt sich:

	I	II
Kohlenstoff	81,20	74,91
Wasserstoff	10,13	5,37

Der Unterschied ist, wie man sieht, ganz bedeutend und man wird sowohl die Analysen von Schwackhöfer, Bunte u. A. als auch die unten folgende Tabelle I vergeblich nach einer böhmischen Kohle von der Zusammensetzung I durchsuchen. Durch den Sächsischen Dampfkessel-Revisionsverein hatte ich Gelegenheit, eine Probe dieser Kohle, die von einem Verdampfversuche stammte, zu untersuchen. Die Probe enthielt 36,56 Proc. Wasser und besass den calorimetrischen Heizwerth 4013 W.-E. Die Zusammensetzung der Reinkohle differierte wenig von Analyse II, Kohlenstoff 74,96 Proc. und Wasserstoff 6,11 Proc. Auf Grund von Analyse II liesse sich also ein brauchbarer Heizwerth berechnen, derselbe darf sich aber nicht auf Kohle vom Wassergehalt 8,94 Proc. beziehen, denn solche Kohle erhält kein Consument vom Schacht zugesandt; der niedrigste Wassergehalt von böhmischer Braunkohle, den ich an Proben, die von Verdampfversuchen des Sächsischen Revisionsvereins stammten, beobachtet habe, war 17,22 Proc. Der Wassergehalt von Kohlen aus ein- und demselben Schachte schwankt nur innerhalb geringer Grenzen, wie Tabelle II zeigt. Der Heiz-

werth der Analyse II müsste also mindestens auf Kohle von 30 Proc. Wasser bezogen werden, und dafür berechnen sich nach der Verbandsformel 4477 W.-E. Nach meiner calorimetrischen Untersuchung würde Kohle mit 30 Proc. Wasser 4519 W.-E. ergeben. Analyse II führt also zu brauchbaren Werthen, I ist dagegen vollständig unmöglich. Es handelt sich hier nicht um geringe Differenzen, sondern um ca. 4 Proc. im Kohlenstoff- und 3 Proc. im Wasserstoffgehalt der Rohkohle. Der Consument, welcher für die Kohle mit ca. 30 Proc. Wasser den Heizwerth 5928 W.-E. oder gar 6863 benutzen wollte, würde wahrscheinlich bei Berechnung des Nutzeffekts seiner Dampfanlage mit dem Lieferanten derselben in arge Differenzen gerathen. Nehmen wir an, es seien 65 Proc. Nutzeffect garantirt, was nach den Beobachtungen des Sächsischen Revisionsvereins der mittleren Wirkungsweise der Kessel im regelmässigen Betriebe entspricht<sup>3)</sup>, und die Kohle habe eine Verdampfung von 4,59 kg ergeben. Nun müsste dieselbe bei 5900 W.-E. theoretisch 9,26 kg verdampfen, 4,59 kg würden also ca. 49 Proc. Nutzeffect entsprechen; nimmt der Consument aber 6863 W.-E. gleich 10,77 kg als richtig an, dann hat er sogar nur 43 Proc. Nutzeffect. Weiss er aber, dass die Kohle nur 4500 W.-E. giebt und theoretisch 7,06 kg verdampft, dann erhält er 65 Proc. Nutzeffect. Derartige Beispiele giebt es leider immer noch zahlreich, ich glaube aber, dass mit obligatorischer Einführung der calorimetrischen Methode der Heizwerthbestimmung derartige Zahlen allmählich aussterben werden und mehr Übereinstimmung in die Untersuchungen kommen wird. Dass bei Beobachtung der nöthigen Sorgfalt und Anwendung derselben Methoden auch in verschiedenen Laboratorien von ein- und derselben Probe dieselben Zahlen erhalten werden können, beweist mir folgender Fall. Eine von mir untersuchte Brikettprobe wurde auf meine Veranlassung noch einmal in einem anderen Laboratorium untersucht. Meine Zahlen waren: Kohlenstoff 52,08 Proc., Wasserstoff 4,56 Proc. Die Untersuchung an anderer Stelle ergab: Kohlenstoff 52,09 Proc., Wassersoff 4,45 Proc. Für Wasser hatte ich 16,66 Proc., für Asche 8,32 Proc. gefunden, die zweite Untersuchung ergab: Wasser 16,48, Asche 8,24 Proc. Das Wasser war durch Trocknen im Kohlensäurestrom bestimmt worden. — Vielleicht ist es nicht ohne Interesse, einmal auf die Einzelheiten der chemischen und calorimetrischen Untersuchungen näher einzugehen. Ich bin der

Ansicht, dass man überall, wo Brennstoffe für die Technik untersucht werden, nach denselben Methoden arbeiten sollte und halte es für unbedingt erforderlich, noch bestehende Differenzen durch gegenseitige Aussprache und Vereinbarungen zu regeln. So habe ich im Verband selbständiger öffentlicher Chemiker Deutschlands schon vor einigen Jahren Vereinbarungen zur Untersuchung von Brennstoffen angebahnt<sup>4)</sup>. Ich möchte mir deshalb erlauben, auf Grund meiner langjährigen Erfahrungen auf diesem Gebiete, die betreffenden Untersuchungen einmal einer Erörterung zu unterziehen.

#### A. Chemische Untersuchung.

In den Normen für Leistungsversuche an Dampfkesseln und Dampfmaschinen ist die altbewährte Vorschrift für die Probenahme gegen früher nicht abgeändert, während die zur Untersuchung einzusendende Menge von 5 auf 10 kg erhöht worden ist. Feuchtigkeitsproben sollen in luftdicht verschlossenen Gefässen beigegeben werden. Die eingesandte Kohle muss nun in vollständig staubfein gemahlenem Zustande untersucht werden, sonst ist eine gleichmässige Vertheilung der Asche nicht möglich; das setzt voraus, dass man die Kohle lufttrocken untersucht, denn nasse Kohlen, z. B. Braunkohlen von 54 Proc. Wassergehalt, lassen sich nicht mahlen. Der Vorschlag von C. L. Wolff, die Rohkohlen grob gepulvert in Stücken von ca. 3 mm Durchmesser zu untersuchen<sup>5)</sup> ist nicht ausführbar, wie Jedem einleuchten wird, der schon einmal nussgrosse oder grössere Stücke von Eisenkies in erdiger Braunkohle gefunden und der ausserdem beobachtet hat, wie die aufbewahrte nasse Probe, auch wenn sie Anfangs die Probeflasche ganz anfüllte, fortwährend Wasser verliert, wenn der Wassergehalt z. B. 54 Proc. beträgt, was bei Meuselwitzer Kohlen dem Durchschnitt entspricht; ein genaues Abwägen der Kohlenmengen für die einzelnen Bestimmungen ist dabei gar nicht möglich.

Die Hauptprobe zerkleinert man also und lässt sie vielleicht einen Tag über ausgetrocknet an der Luft liegen; durch öfters Umschaufeln und Wechseln der Unterlage beschleunigt man das Trocknen. Dann wird die Kohle gemahlen und bleibt noch einmal kurze Zeit als Pulver an der Luft liegen. Für Bestimmung des Wassergehalts der Rohkohle benutzt man die mitgesandte Feuchtigkeitsprobe. Wollte man, wie vorgeschlagen wird, die ganze Rohprobe wägen und den

<sup>4)</sup> Z. öffentl. 1897, S. 396.

<sup>5)</sup> Magdeburger Verein für Dampfkesselbetrieb 1897, Flugbl. 6 S. 6, u. Z. Ingen. 1897, 766.

Gewichtsverlust bestimmen, den dieselbe, nachdem sie einige Tage gelegen, erleidet, dann die so lufttrocken gewordene Kohle mahlen, von der gemahlenen Kohle das Wasser bestimmen und aus beiden Bestimmungen den Wassergehalt der Rohkohle berechnen, so würde dabei ein Fehler begangen. Jede Braunkohle nämlich und auch fast alle Steinkohlen verlieren durch Erwärmung beim Mahlen in der Mühle Wasser, dieser Verlust bliebe aber ausser Berechnung. Es ist ausserdem ganz ohne Interesse zu wissen, wie viel Wasser die Kohle an der Luft in so und so viel Tagen verliert. Das hängt ganz von der jeweiligen Temperatur und der Stückgrösse ab, so dass der Begriff „lufttrocken“ kein feststehender ist. Das Resultat wird ja doch stets auf Rohkohle umgerechnet, der lufttrockene Zustand spielt also nur die Vermittlerrolle.

Es fragt sich nun, ist es zulässig, anzunehmen, dass die Kohle beim Trocknen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nur Wasser verliert, oder erleidet sie tiefer gehende Zersetzung und ist es deshalb erlaubt, von Kohle mit beispielsweise 20 Proc. Wasser auf solche mit 50 Proc. Wasser umzurechnen? Um diese Frage zu prüfen, verbrannte ich in verschiedenen Fällen ein und dieselbe Kohle fein gemahlen mit verschiedenen Wassergehalt in der Bombe. Es ergab dabei z. B.

Kohle A mit 41,18 Proc. Wasser 3690 Cal. (auf flüssiges Wasser als Verbrennungsproduct bezogen). Für wasserfreie Kohle berechnen sich 6273 cal. Dieselbe Kohle blieb mehrere Tage an der Luft liegen und enthielt dann noch 16,66 Proc. Wasser. Diese lufttrockne Probe gab 5220 Cal. oder wasserfrei 6264 cal. Würde man die Verbrennungswärme der Rohkohle mit 41,18 Proc. Wasser aus der lufttrocknen berechnen, dann ergiebt sich 3684 cal. statt 3690 Cal., die direct gefunden wurden.

Kohle B. Die Rohkohle mit 30,58 Proc. Wasser gab 4369 Cal., wasserfrei 6293 Cal. Dieselbe Kohle blieb 4 Tage an der Luft liegen, enthielt dann noch 17,91 Proc. Wasser und gab 5157 Cal., wasserfrei 6282 Cal. Aus lufttrockner berechnen sich für Rohkohle 4361 Cal., gefunden waren 4369.

Diese Beispiele zeigen, dass es völlig zulässig ist, Braunkohle lufttrocken zu untersuchen und auf Rohkohle umzurechnen. Die Differenzen liegen innerhalb der Fehlerquellen der calorimetrischen Methode.

Eine wie es mir scheint irrtümliche Auffassung des erniedrigenden Einflusses höheren Wassergehalts bei ein und derselben Kohle findet sich in: „Kesselhaus- und Kalk-

ofen-Controle von Dr. J. Seyffart“, Magdeburg 1898 Seite 86. Es heisst daselbst:

„Für mittlere Braunkohlen, die bekanntlich nicht nach dem Gewicht, sondern nach Raumeinheiten, nach Hektolitern, abgenommen und verkauft werden, ist bei dem sehr verschiedenen Wassergehalt derselben ein Vergleich nach den aus der Gewichtsanalyse berechneten Verbrennungswärmen nicht ohne Weiteres zulässig. Der Wassergehalt derselben schwankt, wenn man von den harten böhmischen oder diesen ähnlichen Braunkohlen absieht, zwischen 42 bis 52 Proc. Die durch die Verdampfung eines Mehrgehaltes von 10 Proc. Wasser bedingte Erniedrigung der Verbrennungswärme beträgt  $0,10 \times 600 = 60$  W.-E. auf insgesamt durchschnittlich 2700 W.-E. in mittleren Braunkohlen, entsprechend 2,2 Proc. vom Gesamtheizwerth, ist also nicht so sehr von Belang. Dagegen wird bei ein und derselben Kohle durch den verschiedenen Wassergehalt die Analyse bez. der ermittelte Procenzgehalt an C und H und der daraus berechnete Heizwerth in weit stärkerem Maasse beeinflusst, als obigem geringen Procenzsatz entspricht, wie folgendes Beispiel beweist.

Analysenbefund einer Braunkohle	Bei 10 Proc. Wasserzugebade berechneter Gehalt
33,01 Proc. C	30,01 Proc. C
3,04 - H	2,76 - H
11,78 - O	10,71 - O
0,27 - N	0,25 - N
0,86 - S	0,78 - S
6,28 - Asche	5,71 - Asche
44,76 - Wasser	49,78 - Wasser
100,00 Proc.	100,00 Proc.

Nach der Verbandsformel berechneter Heizwerth:  
2875 W.-E. 2658 W.-E.

Ein Unterschied von 5 Proc. Wassergehalt der Kohle bedingt hier mit Zugrundelegung der Gewichtsanalyse der im Übrigen ganz gleichen Kohle einen Heizwerthunterschied von 217 W.-E., das ist 8,2 Proc. vom Gesamtheizwerth. Die Erniedrigung des Heizwerths allein durch Mehrverdampfung von 5 Proc. Wasser beträgt dagegen nur  $0,05 \times 600 = 30$  W.-E. oder 1,1 Proc.“

Zunächst sind die Heizwerthe für beide Kohlen falsch berechnet, während die prozentische Zusammensetzung der Kohle mit 10 Proc. Wasserzugabe richtig angegeben ist. Nach der Verbandsformel berechnen sich für die erste Kohle 2881, für die zweite 2564 W. E. Es haben nun 110 Theile der zweiten Kohle den Heizwerth von 100 Theilen der ersten Kohle abzüglich  $0,10 \times 600$  d. h. der Verdampfungswärme des zugesetzten Wassers, also  $110 \text{ Th.} = 2881 - 60 = 2821 \text{ W.-E.}$

$$\frac{2821 \cdot 100}{110} = 2564 \text{ W.-E.}$$

Das ist aber auch der aus der Analyse für 100 Theile der zweiten Kohle berechnete Werth. Die an das Beispiel geknüpften Folgerungen erscheinen mir deshalb hinfällig.

Die chemische Untersuchung der Kohlen soll sich nach Satz 30 der Normen erstrecken auf den Gehalt an: Kohlenstoff (C), Wasser-

stoff (H), Sauerstoff (O), Schwefel (S), Asche (A) und Wasser (W). „Der Gehalt des Brennstoffs an Stickstoff (N) kann unberücksichtigt bleiben. Das Verhalten in der Hitze ist durch Verkokungsprobe zu ermitteln.“ Damit, dass der Stickstoff wegbleiben soll, kann man ganz einverstanden sein, derselbe ist ganz ohne Bedeutung und beträgt meist nur bei Steinkohlen mehr als 1 Proc. der Reinkohle, wie die unten folgenden Zahlen zeigen. Ich habe früher stets den Stickstoff ermittelt und angegeben, weil ich mich über die Höhe desselben orientiren wollte, namentlich auch weil ich zur Beurtheilung der Verbandsformel nur vollständige Analysen verwenden wollte. Wenn der Stickstoff nicht ermittelt wird, fällt der aus der Differenz berechnete Sauerstoff höher und der nach Dulong berechnete Heizwerth niedriger aus.

Salpetersäure gebildet werden. Bei Brennstoffen kommt noch Schwefelsäure dazu. Bei einem Versuch mit einer sog. Krökerschen Bombe (Beschreibung derselben folgt bei der calorimetrischen Untersuchung) erhielt ich bei Verbrennung von Saccharin nur 15,97 Proc. Wasser statt 24,57 Proc. Die gebildete Schwefelsäure hatte also ca. 9 Proc. Wasser zurückgehalten. Der Versuch von Kröker (Ber. 1897 S. 606), durch ein in die Bombe gestelltes Gefäß mit Schwefelsäure ermitteln zu wollen, wieviel Wasser von der Schwefelsäure zurückgehalten wird, beweist nur, dass der grösste Theil des Wassers sich an den Wandungen der Bombe niederschlägt. Kröker hatte Zucker verbrannt, er hätte eine schwefelhaltige Substanz verbrennen müssen, wenn er die Zulässigkeit der Destillation beweisen wollte. Wie ich

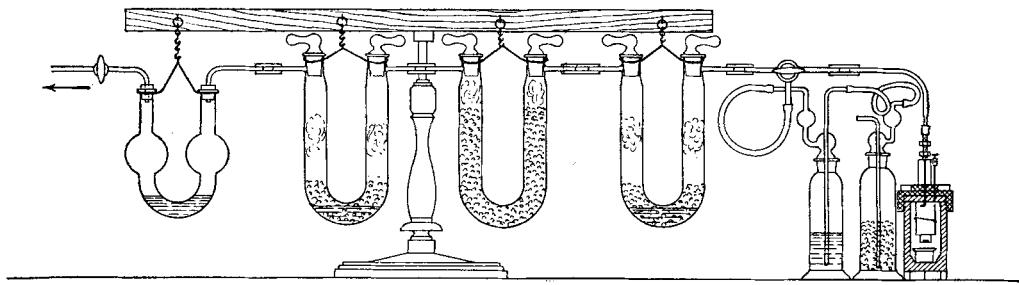


Fig. 1.

1. Kohlenstoff und Wasserstoff. Der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff wird durch die sogenannte Elementaranalyse bestimmt. Wie schon oben erwähnt, sind die möglichen Fehler ziemlich gross, wenn man im offenen mit Bleichromat und Kupferoxyd gefüllten Rohr im Sauerstoffstrom verbrennt, weil leicht unvollständig verbrannte Gase übrig bleiben. Schon die erste Decimale im Prozentgehalt bei C und H ist unsicher, geradezu erheiternd wirkt es deshalb, wenn man in der Litteratur Analysen begegnet, in denen z. B. der H-Gehalt auf 4 Decimalen gegeben wird. Ungleich sicherer ist die Elementaranalyse unter Druck in der Bombe. Berthelot hat schon wiederholt<sup>6)</sup> darauf hingewiesen, dass man mit der Bombe Elementaranalysen machen kann. Die Bestimmung der Kohlensäure ist dabei sehr einfach, man lässt nach der Verbrennung die Gase durch die üblichen Absorptionsröhren streichen, evakuirt zum Schluss und spült vielleicht dreimal mit getrockneter und von Kohlensäure befreiter Luft nach. Die Bestimmung des Wassers durch Austreiben desselben in der Wärme ist deshalb zu ungenau, weil bei der Verbrennung wechselnde Mengen von

schon früher erwähnte<sup>7)</sup>), kann man das in der Bombe gebildete Wasser in einem mit Phosphorsäureanhydrid gefüllten Trockenröhrchen absorbiren; bei der üblichen grossen Bombe ist das aber zu zeitraubend, ich habe mir deshalb eine kleine mit Platinblech ausgelegte Bombe anfertigen lassen, welche 80 ccm Inhalt hat. Dieselbe gleicht genau der grösseren Bombe für calorimetrische Zwecke (Fig. 6) und wird ebenfalls von Fr. Hugershoff, Leipzig, geliefert. Eine kleinere Bombe hält auch Hempel für die Elementaranalyse für vortheilhafter<sup>8)</sup>). Die Hempel'sche Bombe ist emailliert und so dünn gehalten, dass sie bei 33 ccm Inhalt 250 g wiegt, um das gebildete Wasser durch directe Wägung auf einer gewöhnlichen Analysenwaage bestimmen zu können. Für calorimetrische Messungen ist diese Bombe ohne Gefahr nicht zu verwenden, ferner kann man nur sehr wenig Substanz verbrennen, da man von den 800 ccm Sauerstoff, welche die Bombe bei 25 Atm. fasst, nur 30 Proc. ausnutzen darf. Die oben erwähnte kleine Bombe fasst 2 l Sauerstoff bei 25 Atm. und ist so stark gearbeitet,

<sup>7)</sup> Z. f. öffentl. Chemie 1897, S. 76.

<sup>8)</sup> Ber. 1897, 202.

dass man ohne Gefahr auch calorimetrische Messungen mit derselben ausführen kann; das Gewicht beträgt ca. 1100 g.

Die Zündung geschieht aus später zu erwähnenden Gründen mittels Zündschnur, durch Vorversuche stellt man fest, wie viel Wasser und Kohlensäure von Zündschnur und comprimirtem Sauerstoff herrühren. In die Bombe stellt man ein kleines Trocken-glas mit Phosphorsäureanhdydrid zur Absorption des Wassers. Nach erfolgter Verbrennung leitet man die Gase durch Absorptionsrohre, die mit Schwefelsäure und Bimsstein resp. mit Natronkalk gefüllt sind (Fig. 1).

Man braucht etwa 25 Min., um den Druck herauszulassen. Dann evaciirt man, und spült mit Luft nach, um alle Kohlensäure herauszubringen. Diese Operation wiederholt man etwa dreimal, dann stellt man die evacierte Bombe in ein Ölbad von  $100^{\circ}$  und lässt sie in diesem etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen. Darauf evaciirt man noch einige Mal ohne Absorptionsrohre vorzulegen. Das Phosphorsäureanhdydrid verwandelt die Hauptmenge der gebildeten Salpetersäure in  $N_2O_5$ , dieses zerfällt in der Wärme in Unteralpetersäure; der grösste Theil der Schwefelsäure und eine ganz geringe Menge Salpetersäure bleibt an den Wandungen der Bombe und des Gläschens hängen, wird durch Titration bestimmt und als  $H_2SO_4$  resp.  $HNO_3$  berücksichtigt; eine kleine Menge Schwefelsäure wird vom Phosphorsäureanhdydrid in  $SO_3$  verwandelt.

Bei Substanzen, welche leicht sublimiren, wie Naphtalin, setzt man etwas reine ausgeglühte Kieselsäure zu, um die Verbrennung zu verlangsamen. Flüchtige Flüssigkeiten verbrennt man in Platinfläschchen mit Collodiumdeckel. Als Beleganalysen mögen folgende dienen:

Benzoin: Substanz 0,2230 g, Zündschnur 0,0159 g  
Gewicht der Kohlensäure . . . . . 0,6760 g  
Correctur für Faden und Sauerstoff 0,0299 -  
0,2230 g gaben . . . . . 0,6461 -  
 $CO_2$  = 79,02 Proc. C.

Die Bombe wurde mit destillirtem Wasser ausgespült, dasselbe brauchte zur Neutralisation 0,8 ccm  $\frac{1}{10}$ -N-Barytwasser entspr. 0,0050 g  $HNO_3$ .

Wasser  
Zunahme des Gläschens mit  $P_2O_5$  = 0,1258 g  
Zunahme des ersten Schwefelsäure-  
Rohrs . . . . . = 0,0097 -  
Die restirende  $HNO_3$  enthielt . . . = 0,0007 -  
0,1362 -  
Correctur für Faden u. Sauerstoff = 0,0248 -  
0,2230 g gaben . . . 0,1114 -  
= 49,96 Proc. Wasser = 5,55 Proc. H.

	berechnet	gefunden	
Benzoin	C	79,25	79,02
$C_{14}H_{12}O_2$	H	5,66	5,55

Ferner ergaben:

	berechnet	gefunden
Salicylsäure	C 60,87	60,85
$C_7H_6O_3$	H 4,35	4,46
Naphtalin (mit 17,06 Proc. Si O <sub>2</sub> verbrannt, auf aschefrei berechnet)		
$C_{10}H_8$	C 93,75	93,60
	H 6,25	6,19

Saccharin (CO<sub>2</sub> und H müssen in getrennten Operationen bestimmt werden)

$C_7H_5SNO_3$	C 45,90	45,92
	H 2,73	2,74

Braunkohlen-Brikett.

	im Rohr	in der Bombe
C	52,08	51,93
H	4,56	4,53

Steinkohle.

	im Rohr *)	in der Bombe
C	77,21	77,11
H	4,86	4,81

Die Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen lässt sich mit der Bombe leicht erledigen, wie bei der calorimetrischen Methode näher ausgeführt wird. Zum Beispiel ergaben drei verschiedene  $\alpha$ -Naphtylaminsulfosäuren  $C_{10}H_9NSO_3$  folgende Werthe: 1 : 14,32 Proc., 2 : 14,34, 3 : 14,32 Proc. S, berechnet waren 14,35 Proc. S.

Ferner liegen werthvolle Untersuchungen über die Bestimmung der Halogene durch Titration von Amand Valeur vor<sup>9</sup>). Als Belege werden von demselben gegeben:

Chloranilsäure  $C_6H_2O_4Cl_2$ ; Cl berechnet 33,97 Proc., gefunden 33,96 Proc.

Parabrombenzoësäure  $C_7H_5BrO_2$ ; Br berechnet 39,80 Proc., gefunden 39,48 Proc.

Dibromanthracen  $C_{14}H_8Br_2$ ; Br berechnet 47,72 Proc., gefunden 47,45 und 47,51 Proc.

Tetrajodäthylen  $C_2J_4$ ; J berechnet 95,48 Proc., gefunden 95,28 Proc.

Die Verwendbarkeit der Bombe für die Analyse organischer Substanzen ist also eine sehr grosse, die Anschaffungskosten dürften schon durch Ersparniss an Leuchtgas bald gedeckt sein, da eine Elementaranalyse mit der Bombe nur geringe Kosten verursacht.

2. Schwefelgehalt. Unter dem Schwefelgehalt ist hier der sogen. Gesammt-schwefel zu verstehen. Ich habe früher stets auch eine bestimmte Menge Kohle verascht, den Schwefel in der Asche bestimmt und diesen vom Gesammt-schwefel abgezogen, um den sogen. freien Schwefel zu erhalten. Da aber der Schwefelgehalt in der Asche ganz verschieden ausfällt, je nach der Dauer der Veraschung und dem dabei angewandten Hitzegrade, halte ich es für richtiger, den Schwefelgehalt anzugeben, den man bei der Verbrennung in der Bombe erhält, weil die

\*) Die Controlanalyse im Rohr wurde auf meine Bitte im Laboratorium der Firma F.A. Topf & Söhne in Erfurt ausgeführt.

<sup>9</sup>) Compt. rend. 1899, S. 1265.

hierbei entwickelte Temperatur den Verhältnissen in der Technik noch am nächsten steht. Der Schwefel wird in der Bombe vollständig in Schwefelsäure übergeführt, schweflige Säure bildet sich höchstens bei hohem Schwefelgehalt und niedriger Verbrennungswärme. Dann setzt man gewogene Mengen einer Substanz von hoher Verbrennungswärme, z. B. Paraffin zu, und vermeidet dadurch die Bildung von schwefliger Säure. Die Bestimmung der Schwefelsäure ist sehr einfach durch Titriren möglich, wobei man noch berücksichtigen muss, dass zugleich Salpetersäure entsteht. Die Methode findet sich weiter unten bei der calorimetrischen Untersuchung.

3. Asche. Die Asche einer Kohle wird allgemein so bestimmt, dass man die Kohle in einem Tiegel von Platin oder Porzellan so lange erhitzt, bis keine brennbare Substanz mehr da ist. Durch Befeuchten mit Alkohol und nochmaliges Glühen überzeugt man sich von der Vollständigkeit der Verbrennung. Die Kohle bildet nach dieser Veraschung ein lockeres Pulver, keine Schlacke, wie sie bei den Verbrennungen in der Praxis meist gebildet wird. Wenn wir nun die Kohle in der Bombe zur Bestimmung des Heizwerthes verbrennen, dann bleibt gleichfalls meist geschmolzene Asche zurück. Diese Bestimmung dürfte daher den Ergebnissen der Praxis näher stehen, als die Veraschung im Tiegel. Vergleichende Versuche zeigten mir nun, dass man in der Bombe jedenfalls je nach dem Gehalt der Kohle an Eisenkies bis über 4 Proc. weniger Asche bekommt als im Tiegel. Zur Zündung benutzte ich Zündschnur, von der 10 cm nur 0,000085 g Asche geben. Die Platinbombe wurde nach den Versuchen ausgespült, um etwa verstäubte Asche zu berücksichtigen. Es zeigte sich, dass nur selten, bei Steinkohlen hauptsächlich, etwas verstäubt. Man muss hier einen tiefen Tiegel verwenden und die Verbrennung verlangsamen. Der Tiegel wird nach der Verbrennung ausgeglüht, um Wasser und Säuren zu entfernen. Ich erhielt so durch Veraschen im Tiegel und in der Bombe

	im Tiegel	in der Bombe
	Asche	Asche
bei Braunkohle a	14,37 Proc.	10,58 Proc.
- b	8,31 -	5,27 -
- Steinkohle a	9,40 -	7,07 -
- b	13,21 -	8,50 -

Ich möchte zu weiterer Untersuchung dieser Verhältnisse anregen. Die Zahlen für Asche in den folgenden Tabellen sind noch nach der alten Methode erhalten.

4. Wasser. An Stelle der genauen Bestimmung des hygroskopischen Wassers setzt man noch oft den Trockenverlust der Kohle

durch Trocknen bei ca. 110° im Luftbad. Dabei findet, wie man schon lange constatirt hat, namentlich bei Braunkohlen eine beträchtliche Einwirkung des Sauerstoffs der Luft auf die Kohle statt und man erhält neben Wasser Kohlensäure und andere Zersetzungspoducte. Bei Braunkohlen fällt die Differenz gegen die richtigen Werthe, die sie oft über 2 Proc. beträgt, ins Gewicht. Genaue Bestimmungen des hygroskopischen Wassers ohne Fehlerquellen erreicht man durch Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder im Vacuum bei 100° oder im Kohlensäurestrom bei 100°. So gab z. B. eine Kohle

Wasser
im Vacuum über Schwefelsäure 30,36 Proc.
- bei 100° . . . . . 30,20 -
im Kohlensäurestrom bei 100° . . . . . 30,43 -

Zur Controle wurde bei einer Bestimmung im Kohlensäurestrom das ausgetriebene Wasser in einem mit Bimstein und Schwefelsäure gefüllten Rohr aufgefangen. Die Kohle

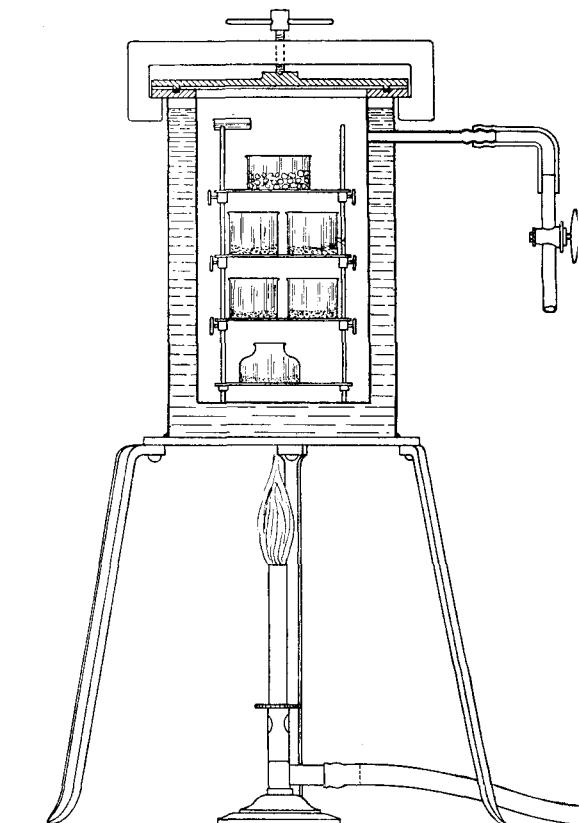


Fig. 2.

verlor 30,46 Proc., das Rohr hatte 30,38 Proc. aufgenommen. In allen diesen Fällen war bis zur Gewichtsconstanz getrocknet worden. Als bequemer Apparat (Fig. 2) zum Trocknen von Kohlen empfiehlt sich ein mit aufschraubbarem Deckel versehener Kupfercylinder, in

welchen ein Einsatz von mehreren Etagen gestellt wird<sup>10)</sup>. Auf die oberste Etage kommt ein Trockenglas mit Chlortalcium, in die unteren die Trockengläser mit Kohle. Der Apparat wird mit Hilfe eines seitlich verschliessbaren Rohrs evakuiert und dann in einem Paraffinbad auf 100° erwärmt. Der Deckel ist durch einen Bleiring abgedichtet.

5. Verkokung. Die Koks-ausbeute wird wohl durchgängig nach der bekannten Methode von Muck im Platin-tiegel bestimmt. Bei Braunkohlen empfiehlt es sich, ein Brikett zu pressen, wie man es für die calorimetrische Messung verwendet, weil sonst leicht Verluste vorkommen.

#### B. Calorimetrische Untersuchung.

Während die älteren calorimetrischen Methoden die Bestimmung der Verbrennungswärmen organischer Verbindungen entweder durch Verbrennen in freiem Sauerstoff (Favre und Silbermann) oder durch Verbrennen mit gebundenem Sauerstoff (Zusatz von Kaliumchlorat, Thompson) vornahmen, konstruierte Berthelot einen Apparat, in dem er in Sauerstoff bei einem Druck von 25 Atm. verbrannte, die sogen. calorimetrische Bombe. Da augenblicklich für calorimetrische Untersuchungen wohl hauptsächlich diese Methode in Betracht kommt, seien in Folgendem zunächst die verschiedenen Bomben besprochen, es sind bekanntlich auf Grund des Berthelotschen Apparates eine Anzahl vereinfachte Bomben für technische Zwecke konstruiert worden<sup>11)</sup>.

Die Berthelot'sche Bombe. Die nebenstehend abgebildete Bombe (Fig. 3), welche ein Gewicht von 4079,8 g und einen Innenraum von 294 ccm hat, besteht aus dem Tiegel A, dem Deckel B, der Überwurfschraube C und dem Fuss D.

Der Tiegel A ist aus Gussstahl gedreht und hat im Innern einen starken Platinein-

satz, in denselben ist der Deckel B, dessen ganzer unterer Theil ebenfalls aus massivem Platin besteht, conisch eingepasst. In dem auf dem Deckel angebrachten Stahlzylinder befindet sich die zur Zuführung des Sauerstoffs dienende Schraube a, die zugleich das Abschlussventil bildet, da sie conisch endigt. An der Innenseite des Deckels sind die

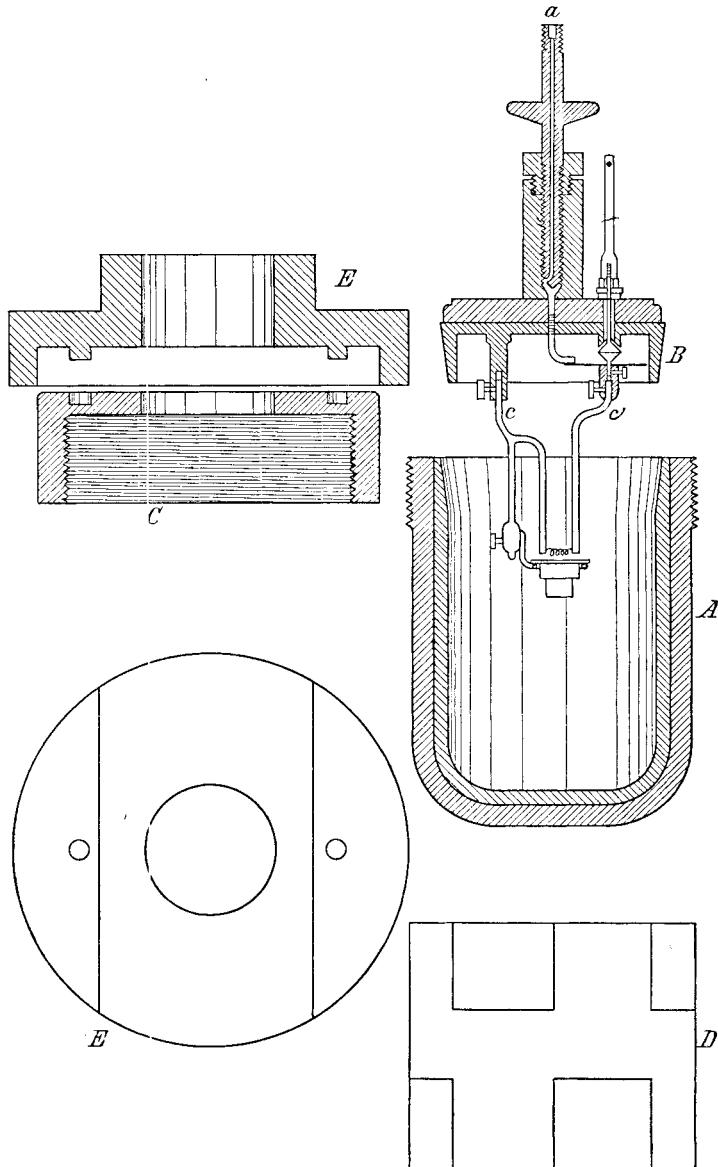


Fig. 3.

Halter für die Substanz und die Poldrähte für den elektrischen Strom festgeschraubt; alle diese Theile sind aus Platin gefertigt. Der Poldraht c steht in leitender Verbindung mit der ganzen Bombe, c' ist dagegen isoliert durch Emaille, Kautschuk oder dgl. Die Zündung erfolgt durch das Verbrennen eines um die Poldrähte gewickelten Eisen-drahts, welcher die Substanz nur berührt,

<sup>10)</sup> Zu beziehen von Franz Hugershoff, Leipzig.

<sup>11)</sup> Eine kurze Beschreibung der Methode habe ich schon in dieser Zeitschrift 1896, 486 gegeben.

aber nicht in diese eingepresst wird. Die Überwurfschraube *C* dient dazu, den Deckel *B* fest auf *A* aufzudrücken; um dieselbe anziehen zu können, wird eine Stahlklaue *E*, welche mit zwei Zapfen in den Deckel eingreift, aufgesetzt und vermittels eines Schlüssels festgedreht, während die Bombe in einen Schraubstock eingespannt ist (Fig. 4). Die Füllung mit Sauerstoff erfolgt durch Einströmenlassen von comprimirtem Sauerstoff durch die Schraube *a*. Mit dieser Bombe haben wir früher im agriculturchemischen Institut der Universität Leipzig, das unter Leitung von Prof. Stohmann stand, für wissenschaftliche

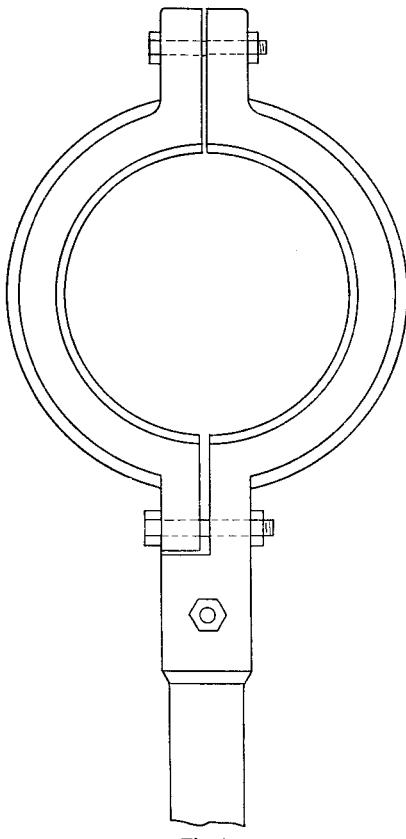


Fig. 4.

Zwecke die Verbrennungswärme von zahlreichen organischen Verbindungen festgestellt<sup>12)</sup>). So habe ich allein über 300 verschiedene organische Substanzen bestimmt und über 1500 Verbrennungen mit dieser Bombe ausgeführt. Die Brauchbarkeit der Bombe hatte sich dabei nicht wesentlich vermindert, der conische Deckel hatte sich aber immer mehr in den Tiegel hinein und das Platinfutter aus diesem oben herausgepresst.

Es sind nun im Laufe der Jahre verschiedene andere Bomben construirt worden, hauptsächlich um für die Technik einen

<sup>12)</sup> Journ. prakt., Jahrg. 1889 u. folg.

billigen Apparat herzustellen, die Berthelot'sche Bombe enthält ca. 1300 g Platin. Gleichzeitig mit Hempel liess Mahler eine vereinfachte Bombe construiren. Die Hempel'sche Bombe ist von kleineren Dimensionen als sonst üblich und wird die Substanz nur bei einem Druck von 12 bis 15 Atm. verbrannt. Die Bombe besteht aus einem Cylinder aus Flusseisen und einem aufschraubbaren Kopfstück, als Dichtung dient Blei oder Vulcanfiber; sie war Anfangs im

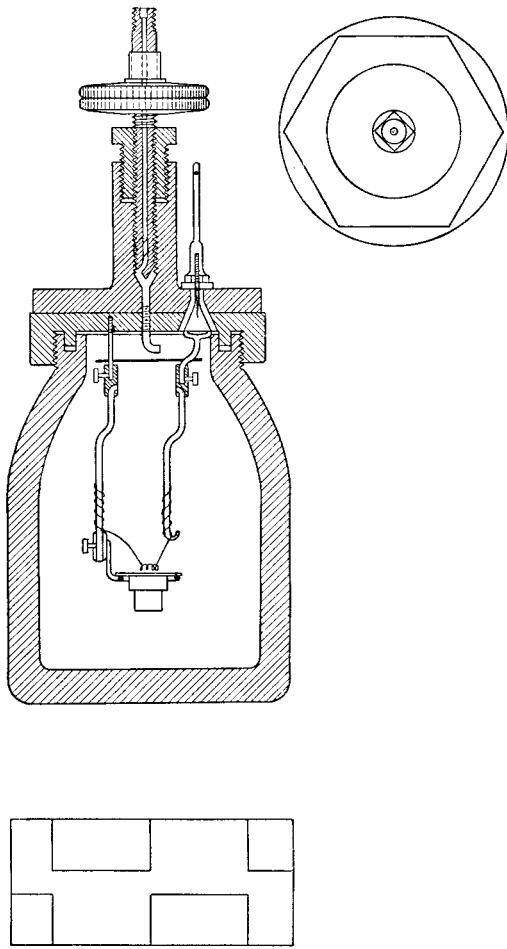


Fig. 5.

Innern nicht geschützt gegen den corrodirenden Einfluss der bei der Verbrennung gebildeten Säuren, jetzt wird sie auch emaillirt geliefert.

Die Mahler'sche Bombe (Fig. 5) ist im Prinzip nach der Berthelot'schen gearbeitet. Das theuere Platinfutter ersetzte Mahler durch einen Überzug von Emaille, die von den Säuren nicht angegriffen wird. Die Überwurfschraube ist mit dem Deckel verbunden, die Dichtung erfolgt durch einen Bleiring, der in den oberen Rand des Tiegels eingelassen ist.

Einem eigenthümlichen Umstand verdankt die sogen. Kröker'sche Bombe<sup>13)</sup> ihre Entstehung. Bei Verwerthung von Zahlen, die mit der Hempel'schen Bombe erhalten waren, für Verdampfversuche hatte K. Kröker übersehen, dass in der Bombe, die beim Versuch in Wasser von ca. 18° steht, das bei der Verbrennung gebildete Wasser sich flüssig niederschlagen muss, während in der Technik die Heizgase mit erhöhter Temperatur abziehen und Wasserdampf enthalten. Man muss also erst die Verdampfungswärme des gebildeten Wassers abziehen. Wir bezeichnen mit Verbrennungswärme die auf flüssiges Wasser bezügliche Zahl, wie sie bei wissenschaftlichen Untersuchungen verwendet wird und haben ausserdem, um die Benutzung dieser Zahl für die Technik zu vereinfachen, den Begriff „Heizwerth“, das ist die auf Wasserdampf bezügliche, direct verwerthbare Zahl. In Frankreich giebt man als „chaleur de combustion“ die auf flüssiges Wasser bezügliche, mit der Bombe direct erhaltene Zahl, man ist aber weit davon entfernt, bei Verwendung dieser Zahl in den Fehler des Herrn Kröker zu verfallen, man bringt vielmehr stets die Verdampfungswärme des Wassers in Anrechnung, wie man aus: „Scheurer-Kestner, Pouvoir calorifique des Combustibles“, Paris 1896, ersieht. Auf S. 243 findet sich das Capitel: „Calories correspondantes à la vaporisation de l'eau hygroscopique et de l'eau produite par la combustion de la houille“, in demselben werden die geschilderten Verhältnisse eingehend berücksichtigt. Wenn nicht Verwechslungen zu befürchten wären, möchte ich vorschlagen, auch in Deutschland die Verbrennungswärme der Kohlen zu geben und beizufügen, wieviel g Wasser die Kohle bei der Verbrennung giebt. Der „Heizwerth“ bezieht sich auf Wasserdampf von gewöhnlicher Temperatur, wir bringen 600 Cal. als Verdampfungswärme in Abzug, dabei ziehen aber die Verbrennungsgase mit Temperaturen über 200° ab und wir überlassen es dem Ingenieur, diese Differenz zu berücksichtigen.

Nachdem Kröker erkannt hatte, dass er es übersehen hatte, die Verdampfungswärme des Wassers abzuziehen, wollte er die Bestimmung des gebildeten Wassers gleich mit der Bombe vornehmen. Er brachte deshalb ein zweites Ventil an der Hempel'schen Bombe an und setzte dieses in Verbindung mit einem im Inneren der Bombe bis zum Boden reichenden Rohr; durch das selbe sog er nach der Verbrennung Luft, während die Bombe in einem Ölbadе von

105° stand, und trieb das Wasser in ein Chlorcalciumrohr. Ein zwingender Grund für Anbringung dieses Rohrs lag nicht vor, man kann mit jeder Wasserluftpumpe ebenso gut resp. ebenso ungenau das Wasser aus der erwärmten Bombe herausbekommen<sup>14)</sup>). Eine „verbesserte Berthelot-Mahler'sche Bombe“<sup>15)</sup> besitzen wir also in dieser Construction nicht und der Satz: „Thatsächlich ist die Bestimmung der Verbrennungswärme, wie sie mit dem Mahler'schen bez. Hempel'schen Apparat ausgeführt wird, für die Werthschätzung einer Kohle allein nicht maassgebend. Man hat in der Beziehung diese Methode bedeutend überschätzt“<sup>16)</sup> erscheint nicht recht begreiflich\*). Nach der Construction der Mahler'schen und Hempel'schen Bomben sind vom Jahre 1892 bis 1896, wo Dr. Kröker seine Bombe änderte, aus den verschiedenen mit diesen Apparaten versehenen Laboratorien eine grosse Anzahl von Heizwerthzahlen hervorgegangen.

Die Kröker'sche Bombe wird übrigens jetzt in einer neuen Gestalt in guter Ausführung von Julius Peters in Berlin geliefert. Der Deckel ist platinirt im Inneren, der Tiegel emailiert, an die Hempel'sche Bombe erinnern nur noch die drei Füsse am Tiegel und der Zugang zu den Ventilen von der Seite.

Alle emailierten Bomben haben den Nachtheil, dass die Emaille mit der Zeit abspringt. Wenn bei einer zu lebhaften Verbrennung brennende Stücke der Substanz an die Wandungen geschleudert werden, schmelzen sie ein und reissen die Emaille ab. Ein Neuemailiren lehnt aber der Fertiger der Mahler'schen Bomben, L. Golaz, als unausführbar ab. Das veranlasste mich, der Construction einer Bombe mit Platinblecheinlage näher zu treten. Dieselbe wurde nach meinen Angaben von der Firma Franz Hugershoff in Leipzig angefertigt und hat sich nach einer Reihe von Versuchen tadellos bewährt. Die Bombe (Fig. 6) besteht ebenso wie die Berthelot'sche aus Tiegel, Deckel, Überwurfschraube und Fuss. In den Rand des Tiegels ist ein Bleiring zur Dichtung eingelassen, derselbe hält zugleich den übergreifenden Platineinsatz fest. Als Zündmittel konnte ich Eisen-

<sup>14)</sup> W. Hempel, Z. angew. 1896, 350.

<sup>15)</sup> Zeitschr. f. Heizungs-, Lüftungs- u. Wasserleitungstechnik, Jahrg. 1, Heft 24.

<sup>16)</sup> K. Kröker, Zeitschr. Zucker 1896, 179.

\*) Dieselbe Correctur für Wasserdampf ist auch bei den älteren calorimetrischen Methoden nötig, aber noch complicirter, da bei der Verbrennung wechselnde Mengen von Wasserdampf und flüssigem Wasser gebildet werden. S. a. F. Fischer, Technologie der Brennstoffe. 1887. S. 397, 398, 402.

draht nicht verwenden, da abspringende glühende Eisenkugeln das Platinblech bald durchlöchern würden. Ich hänge deshalb an einem Platindraht von 0,1 mm Stärke, der zwischen beide Poldrähte gespannt ist, eine Zündschnur auf, wie sie auch schon Hempel verwendet hat<sup>17)</sup>. Durch den elektrischen Strom wird der Draht zum Glühen gebracht, die Zündschnur brennt an, schmilzt den Draht durch und fällt auf die Substanz.

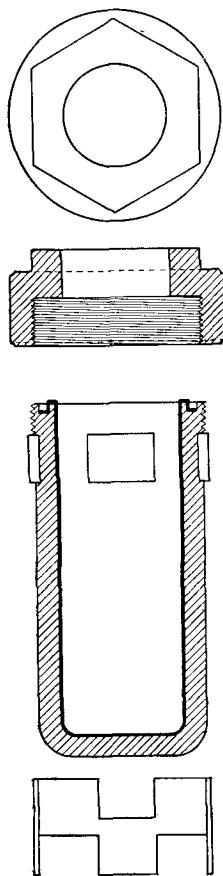


Fig. 6.

Bei calorimetrischen Messungen ziehe ich vor, den Draht durchschmelzen zu lassen, da hierdurch der Strom sofort unterbrochen wird und jede weitere Wärmezufuhr aufhört. Die Schnur in die Substanz einzupressen, ist nicht nötig. Das Einspannen der Bombe in einen Schraubstock zum Zweck des Verschliessens würde, auch wenn die Bombe ziemlich stark gearbeitet ist, doch leicht ein Deformiren und damit ein Abheben des Platinblechs veranlassen, ich habe deshalb an der Bombe unter dem Gewinde einen Radkranz anbringen lassen, die Bombe wird nun in eine Form von entsprechender Gestalt (Fig. 7), die oben correspondirende

Einschnitte hat, gesetzt und sitzt in dieser unverrückbar fest. Da der Platineinsatz für eine Bombe von 300 ccm Inhalt nur ca. 90 g beträgt, ist der Preis ungefähr derselbe wie für eine Mahler'sche Bombe. In kleinem Format von 80 ccm Inhalt wird dieselbe Bombe für analytische Zwecke geliefert, wie oben erwähnt.

Das Calorimetergefäß besteht aus einem vernickelten Messingcylinder; um dasselbe vor dem Einfluss der Umgebung zu schützen, steht es auf einem Dreifuss von Glas und Ebonit im Inneren eines zweiten leeren Messingcylinders und dieser wieder in einem

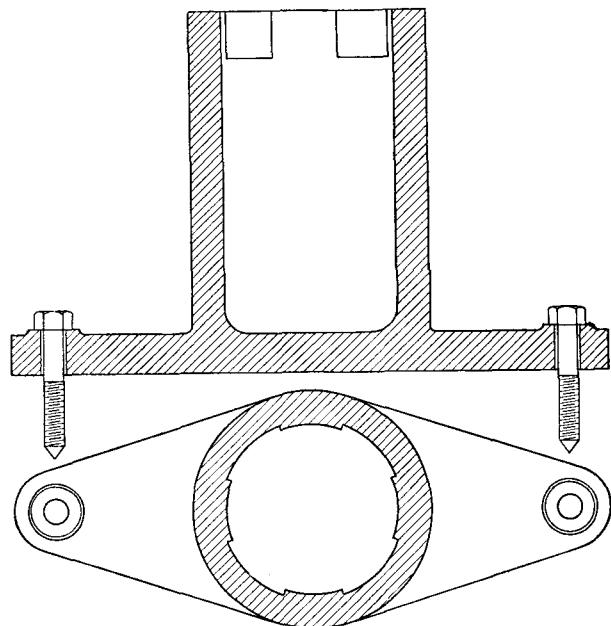


Fig. 7.

grossen Doppelgefäß, welches mit Wasser gefüllt ist (Fig. 8). Zwei Deckel von starker Pappe schützen das Calorimeter nach oben. Diese Isolirung durch Luft und Wasser wirkt sicherer als die Umhüllung mit schlecht-leitenden Körpern, wie Filz etc., es empfiehlt sich, den Apparat in einem nach Norden gelegenen Zimmer des Souterrains aufzustellen, welches keine wesentlichen Temperaturschwankungen erleidet. Das Wasser im Calorimetergefäß wird während der Ausführung des Versuchs durch ein mechanisch betriebenes Rührwerk in beständiger Bewegung erhalten. Das Rührwerk besteht aus drei ringförmigen, mit Löchern versehenen Messingblechen, welche in gleichmässigen Abständen übereinander an einem Messingbügel befestigt sind. Die beiden oberen Ringscheiben besitzen einen Ausschnitt für das Thermometer. Das Rührwerk besitzt eine auf- und abgehende Bewegung; der quirlartige Rührer von Berthelot bietet dem gegenüber keinen

<sup>17)</sup> Berichte 1897, S. 205.

Vortheil, wie ich früher festgestellt habe<sup>18)</sup>. Als Thermometer verwendet man ein sogen. Beckmann'sches, dasselbe ist in  $1/100$  Grade getheilt, mit der Lupe, die am Thermometer selbst festgeklemmt wird, lassen sich noch  $1/1000$  Grad sicher ablesen. Um die Adhäsion des Quecksilbers am Glase aufzuheben, er-

stimmung von Verbrennungswärmern benutzen kann, muss man den Wasserwerth desselben kennen. Auf eine genaue Ermittlung desselben ist ein Hauptgewicht zu legen, sonst schlept sich ein Fehler durch alle Bestimmungen hindurch. Von Berthelot wurde der Wasserwerth nach der Mischungsmethode

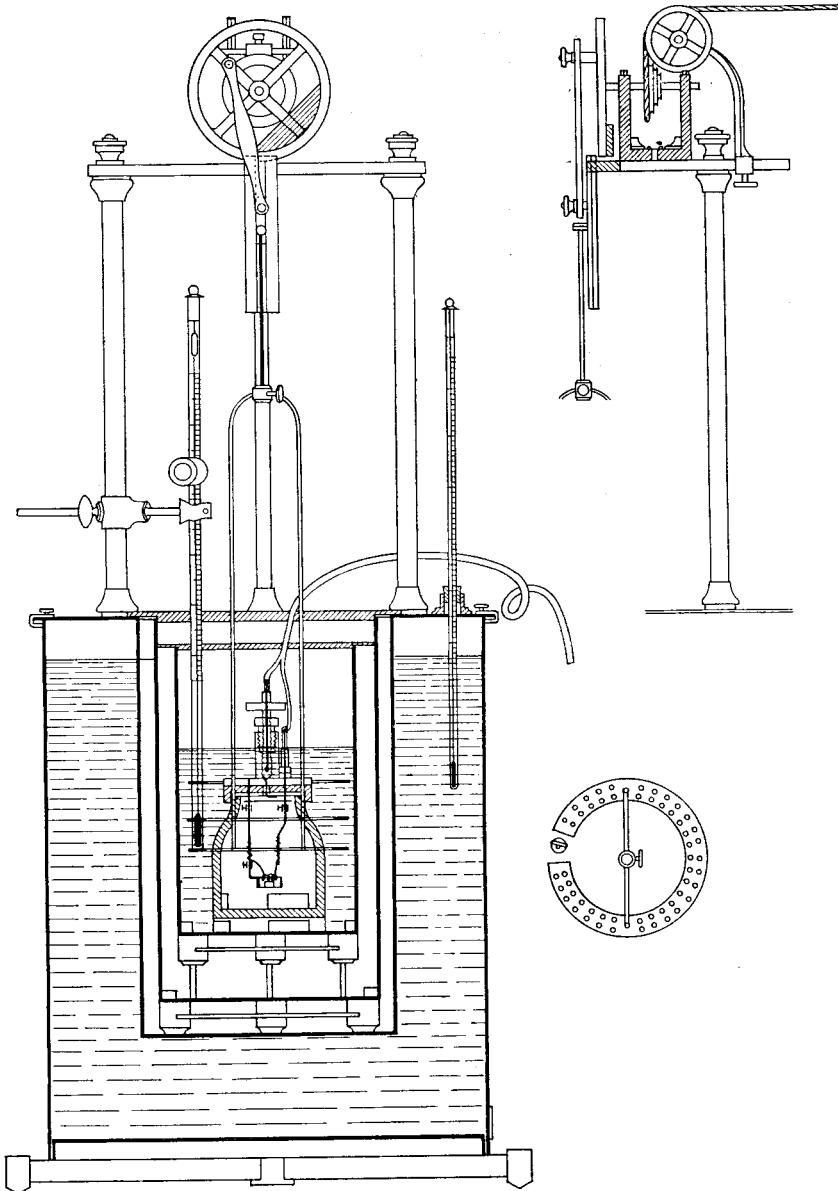


Fig. 8.

schüttet man das Thermometer vor der Ablesung durch leichtes Anklopfen mit einem Glasstab, der mit Gummischlauch überzogen ist. Das genannte Thermometer hat bekanntlich ein Quecksilberreservoir und kann für beliebige Temperaturen eingestellt werden. Bevor man nun den Apparat zur Be-

bestimmt, indem er die Bombe in das Calorimeter brachte, dessen Wasser etwa  $18^{\circ}$  hatte und eine gewogene Menge Wasser von höherer Temperatur zugoss. Von C. Kleber und mir wurden seiner Zeit alle einzelnen Theile, Calorimeter, Rührwerk und Bombe nach dieser Methode ermittelt<sup>19)</sup>. Dieselbe

<sup>18)</sup> Z. angew. 1896, 489.

<sup>19)</sup> Journ. prakt. 1889, 503.

ist äusserst zeitraubend und schwer durchzuführen. Nachdem wir nunmehr über eine grosse Anzahl von zweifellos feststehenden Verbrennungswärmen verfügen, kann man den Wasserwert eines Apparates einfach durch Verbrennen von 3 oder 4 verschiedenen chemisch reinen Verbindungen ermitteln. Leicht rein zu beschaffende derartige Verbindungen sind z. B. Salicylsäure 5269,2, Hippursäure 5668,2, Campher 9291,6, Phtalsäureanhydrid 5299,6, Benzoin 7883,4, Rohrzucker 3955,2 Cal. pro g.

Bei einer Mahler'schen Bombe erhielt ich z. B. folgende Werthe:

Hippursäure 438,4; 437,2; 438,2.  
Rohrzucker 437,0; 435,6.  
Benzoesäure 433,4; 437,3; 438,7.  
Campher 438,6; 436,3; 434,2.  
Der Mittelwerth war 436,8.

Die Berechnung aus der specifischen Wärme der angewandten Metalle ist nur sicher, wenn man die specifische Wärme des angewandten Stahls resp. Flusseisens genau kennt.

*[Schluss folgt.]*

### Zur Kenntniß der Reichert-Meissl'schen Zahl von holländischer Molkereibutter.

Von Dr. W. Kirchner, vereid. Stadt- und Gerichtschemiker, Essen (Ruhr)  
und Dr. R. Racine, Kreischemiker, Gelsenkirchen.

Schon seit Jahren wurde bei der im hiesigen Industriebezirke viel verbrauchten holländischen Molkereibutter eine auffallend niedrige Reichert-Meissl'sche Zahl beobachtet, eine Erscheinung, welche sich besonders im Herbst und Frühling bemerkbar machte. Während von Seiten der deutschen Nahrungsmittelchemiker dieser Umstand meist einer in Holland im grossen Maassstabe betriebenen Verfälschung der Butter zugeschrieben wurde bez. noch wird — ein Vorwurf, dessen Berechtigung wir im Einzelnen nicht bezweifeln wollen, — wurde von holländischer Seite, renommierten Molkereien und Chemikern, die Thatsache der anormal niedrigen Meissl'schen Zahl auf klimatische Einflüsse und Rassen-eigenthümlichkeiten der holländischen Kuh zurückgeführt, welche dernäheren Erforschung noch bedürften.

Um die Berechtigung dieses Einwurfes zu prüfen, hat der Eine von uns (Kirchner) sich auf Veranlassung der Molkereien von Raaymakers in Wouw, Johann Völker in Veghel und de Eentacht in Roozendahl im October d. J. mehrere Wochen in Holland aufgehalten und in den genannten Molkereien die Herstellung der Butter von der Einlieferung der Milch an persönlich und genau überwacht. Die aus der Knetmaschine entnommenen fertigen

Butterproben, im Ganzen 14 Stück, wurden alsdann in unseren Laboratorien, völlig unabhängig von einander, untersucht und die Reichert-Meissl'schen Zahlen genau nach der Anweisung der „Vereinbarungen“, Heft I des Entwurfs des Reichs-Gesundheitsamtes, bestimmt.

Die so erhaltenen Zahlen wurden in beiden Laboratorien übereinstimmend gefunden, und zwar so niedrig (herunter bis 22,1 von Racine bez. 21,8 von Kirchner), dass unter anderen Umständen die Butter als verfälscht erklärt worden wäre. Wir bemerken noch ausdrücklich, dass es sich bei den untersuchten Proben nicht um Butter aus der Milch einzelner Kühe handelt, sondern um solche aus der Mischmilch, wie sie von den Landwirthen eingeliefert wurde.

Indem wir diese vorläufige Mittheilung zur Kenntniß der Fachgenossen bringen, bemerken wir, dass wir mit dem weiteren Studium der Frage beschäftigt sind und s. Z. das Resultat unserer Untersuchung veröffentlichen werden.

### Glashahn mit Universal-Quecksilberdichtung.

Von Dr. Heinrich Göckel.

Vor Kurzem beschrieb ich einen compendiösen Hahn<sup>1)</sup> mit Quecksilberdichtungen im Hahnkörper selbst, welche parallel der Hahnbohrung laufen und somit einen absolut gasdichten Verschluss in der Richtung der Längsachse des Hahnchlüssels ermöglichen. Es ist aber auch erwünscht, behufs Herbeiführung eines absolut gasdichten Verschlusses in der Richtung der Schenkelachse, eine weitere Quecksilberdichtung zu besitzen, und ist mir keine einzige Hahnconstruction bekannt geworden, die hierauf Rücksicht nimmt. Das vollständige Fehlen eines derartig gedichteten Hahnes unter den Laboratoriumsutensilien findet wohl in den aussergewöhnlichen Schwierigkeiten, die eine solche Construction bietet, seine Erklärung. Die von Greiner und Friedrichs<sup>2)</sup> construirten Glashähne mit schräger Bohrung sind der erste und einzige Versuch, einen besseren Schluss in dieser zweiten Richtung herbeizuführen, indem bei einfachen Hähnen mit schräger Bohrung eine Drehung um 180° aus der Öffnungsstellung zur Erreichung der möglichst vortheilhaftesten Schlussstellung ausgeführt werden kann, während bei einfachen Hähnen mit gerader Bohrung der vortheilteste Schluss durch eine Drehung von nur 90° zu Stande kommt, mithin die neuen Hähne eine bedeutend grössere Schlussfläche als die alten besitzen.

Indem ich nun dem von mir construirten, oben erwähnten Hahn mit zwei Quecksilberdichtungen eine schräge Bohrung gab, konnte ich jetzt, wie

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift 1900, 961.

<sup>2)</sup> Zeitschrift für analytische Chemie 1887, 50.