

nge Mengen Ölsäureglycerid enthält; dieser Unterschied verschwindet bei einem Drucke von 15 Atmosphären schon vollständig, wie aus Tabelle II ersichtlich ist.

Tabelle II.  
Der Druck von 15 Atm. wurde constant gehalten.

Name des Fettes	Säurezahlen nach			
	1½ Std.	2 Std.	4 Std.	6 Std.
Cocosfett . . . .	78,6	90,2	123,9	185,5
Japanwachs . . . .	—	12,3	32,5	46,1
Kerntalg . . . .	—	62,3	106,3	155,8
Presstalg . . . .	—	60,4	98,7	160,2
Cacaobutter . . . .	—	34,5	76,1	160,5
Olivenöl . . . .	—	66,5	114,5	159,5
Sesamöl . . . .	—	61,7	108,4	153,7
Cottonöl . . . .	—	42,2	80,2	128,6
Leinöl . . . .	—	38,1	78,5	130,5

II. Einwirkung strömenden überhitzten Dampfes auf Fette.

Bei den vorstehend beschriebenen Versuchen war die Dampftemperatur durch den Druck gegeben; da indessen auch die Überhitzung trockenen Dampfes bei niedrigem Drucke möglich ist, so wurden die Versuche auch nach dieser Richtung hin ausgedehnt. Das entsäuerte Fett befand sich in einem mit Kühler verbundenen, in einem Ölbad befestigten Kolben. In denselben wurde aus einem Dampfkessel Dampf mit ca. 3 Atmosphären Spannung geleitet, welcher zuvor eine enge mit Bunsenbrenner heizbare Kupferspirale behufs Überhitzung passirte. Vor dem Überhitzer befand sich ein geschlossenes mit Mineralöl gefülltes T-Stück, das zur Anbringung eines Thermometers diente, welches letzteres die Temperatur des überhitzten Dampfes anzeigte. Bevor der Dampf in den Kolben eingelassen wurde, wurde das Ölbad auf eine coincidirende Temperatur gebracht. War es schon bei der Arbeit mit dem Autoclaven schwierig, den Druck genau constant zu halten, so war die Einhaltung der Temperatur bei diesen Versuchen geradezu ausgeschlossen. Die angegebenen Zahlen sind daher nur approximative. Die Säurezahl wurde an einer Probe des Kolbeninhaltes bestimmt, sobald Dampf von der gewünschten Temperatur den Kolben eine halbe Stunde lang passirt hatte. Die Resultate sind aus der nachfolgenden Tabelle III ersichtlich:

Tabelle III.  
Einwirkung eines Dampfes von 3 Atmosphären Druck während ½ Stunde.

Name des Fettes	Säurezahl bei ca.			
	170°	180°	190°	200°
Cocosfett . . . .	—	—	0,2	0,4
Olivenöl . . . .	0,6	1,0	3,1	8,9
Sesamöl . . . .	0,6	0,9	2,5	7,4

Schliesslich wurde noch das Verhalten des Olivenöles bei der Einwirkung von in seinem Drucke verschiedenen Dampfe im Autoclaven geprüft, wobei die eminente Zersetzlichkeit bereits bei relativ geringem Drucke zu Tage trat, von der die Tabelle IV ein anschauliches Bild giebt.

Tabelle IV.  
Einwirkung eines Dampfes vom bezeichneten Atmosphärendruck während 6 Stunden auf Olivenöl.

Atmosphärendr.	3	5	6	7	10	13	15
Säurezahl	6,4	35,3	41,7	53,0	62,3	108,3	159,5

Es darf nicht unerwähnt bleiben, dass die mit Benützung des Autoclaven gewonnenen Zahlen keine absoluten sein können, da die innige Vermengung des Wassers mit dem Fette hierbei zweifellos eine wesentliche Rolle spielt und der Process beispielsweise im Dampfeylinder oder bei der industriellen Zersetzung der Fette (auch von der Einwirkung der Magnesia abgesehen) in einem mit Rührwerken versehenen Autoclaven anders verlaufen wird, als in den für Laboratoriumszwecke construirten Apparaten.

Zur calorimetrischen Untersuchung von Brennmaterialien.

Von G. Lunge.

Ich beabsichtige wenigstens für jetzt nicht, mich auf eine Discussion darüber einzulassen, ob man das von mir in dieser Zeitschrift S. 793 beschriebene Verfahren von Parr zur Heizwerthbestimmung von Brennmaterialien anderen Verfahren vorziehen solle oder nicht. Die ausserordentliche Einfachheit und Leichtigkeit des Arbeitens damit wird ihm ohnehin den Weg bahnen. Wohl aber scheint es mir nöthig, gegenüber den mir direct widersprechenden Angaben von W. Hempel im 46. Hefte d. Z., S. 1162 die Richtigkeit der meinigen nachzuweisen.

Hempel giebt Einzelheiten über die Preise des nach seinen Vorschriften von einer Dresdener Firma gelieferten Apparates, die sich zu 220 M. summiren, und bezeichnet danach die von mir angeführten Unkosten eines Bombenapparates = 1200 M. als „wesentlich zu hoch gegriffen“. Das wäre ja nur zu richtig, wenn ich von einem Hempel'schen Apparate gesprochen hätte. Nun hatte ich aber ausdrücklich gesagt, dass ich mich auf Vergleichung mit einem Mahler'schen Apparate beschränken würde, weil dieser von allen denjenigen, die aus der Berthelot'schen Bombe hervorgegangen sind, notorisch die grösste Verbreitung hat. Nun kostet ein

solcher Apparat nach dem Preisverzeichnisse von L. Golaz, 23. avenue du parc Montsouris, Paris, Folgendes:

Bombe mit Zubehör, Calorimeter, Isolirgefäss, Rührwerk, Manometer und Kupelungsrohr für die Sauerstoffbombe. . .	frs. 750
2 feine Thermometer ( $\frac{1}{50}^{\circ}$ , 8—19° und 18—29°) . . . . .	100
Futtural . . . . .	5
Galvanische Batterie (Trouvé) . . . . .	55
Leitungsdrähte . . . . .	3,50
Kleine elektromagnetische Maschine . . . . .	360
	frs. 1273,50

Dazu kommt dann noch in den Fällen, wo man öfters mit dem Apparat arbeitet, also die Kosten der Miethe einer Sauerstoffbombe zu hoch werden, der Preis der Bombe selbst und weiteres kleines Zubehör, so dass die Gesamtkosten der Anschaffung eines Mahler-Apparates für das physikalisch-chemische Institut in unserem Laboratorium sich auf rund frs. 1500 belaufen, was mit meiner Angabe von 1200 M. stimmt.

Die Zahl von 220 M. für den Hempelschen Apparat damit zu vergleichen, geht schon darum nicht an, weil in letzterem die Thermometer, die elektrische Batterie, das Rührwerk und die dasselbe betreibende Maschine nicht inbegriffen sind. Die Bombe für sich kostet bei Hempel 80 M., bei Mahler 480 frs. Dieser enorme Preisunterschied wird aber anscheinend wenigstens theilweise doch durch bessere Qualität, abgesehen von der nicht unbedeutenden Verwendung von Platin bei Mahler, ausgeglichen. Eine von mir aus Dresden bezogene Hempel'sche Bombe zeigte nach 3 Versuchen schon eine solche Beschädigung des Emails, dass es nicht angezeigt schien, sie weiter zu benutzen, während die Mahler'sche Bombe des hiesigen Institutes von Herrn Prof. Constam schon sieben Jahre lang und gewiss über 500mal benutzt worden ist und dabei auch noch jetzt brauchbar ist; nur am Deckel ist endlich eine kleine Beschädigung eingetreten, so dass dieser nunmehr ausgewechselt werden muss. Übrigens ist in Folge der Preiserhöhung des Platins der Preis der Bombe bei Golaz heut um 75 frs. höher als damals und ist daher für heutige Verhältnisse meine Angabe von 1200 Mark für die Gesamtkosten des Mahler'schen Apparates dementsprechend zu niedrig. Bekanntlich kann eine Bombe, deren Emailfutter schadhaf geworden ist, nicht mehr reparirt werden. Ich will ja gern annehmen, dass viele andere Dresdener Bomben zu 80 M. besser als die meinige ausgefallen sein werden, aber wer beide Apparate neben einander sieht, wird sich nicht darüber wundern, dass die ungleich feinere Arbeit des Pariser

Apparates in allen seinen Theilen mehr als die des Dresdener kosten muss. Notorisch findet man eben den Mahler'schen Apparat jedenfalls ausserhalb Deutschlands allgemein und auch in Deutschland jedenfalls weit verbreitet.

Der Preis des Parr'schen Apparates schliesst ein feines Thermometer ein, das allein 40 Mark kostet, sowie 'alles andere Zubehör und einen gewissen Vorrath von Natriumsuperoxyd. Auch ist nicht zu übersehen, dass der Apparat mit garantirter Wasserwerthbestimmung geliefert wird, was doch einen gewissen Aufwand von fachmännischer Arbeit vorstellt und bezahlt werden muss. Auch mit Berücksichtigung hiervon muss man allerdings den jetzt von der amerikanischen Firma für den Apparat geforderten Preis als einen für deutsche Verhältnisse recht hohen bezeichnen. Es ist aber anzunehmen, dass dieser Preis bei stärkerer Nachfrage ermässigt werden wird, schon um billigen Nachahmungen vorzubeugen.

Von der Anwendung eines 2 Litergefässes und eines bis auf  $\frac{1}{50}^{\circ}$  getheilten, also auf  $\frac{1}{200}^{\circ}$  leicht ablesbaren Thermometers möchte ich nicht abgehen. Das erstere bedeutet geringere Temperaturerhöhung und verbürgt dadurch grössere Sicherheit gegen Wärmeverluste, das Letztere gestattet grössere Genauigkeit der Ablesung. Die von Hempel verwendeten Thermometer mit  $\frac{1}{10}^{\circ}$  Theilung und Ablesung auf  $0,02^{\circ}$  genügen vollständig für Übungszwecke, aber nicht für Untersuchungen für den Ernstfall. Bei  $4^{\circ}$  Temperaturunterschied ist ja schon der mögliche Ablesungsfehler  $\frac{1}{200}$  des ganzen Betrages, und wo bleiben alle übrigen unvermeidlichen Fehlerquellen? Man kann dann doch nicht über 1 Proc. garantiren und das ist entschieden zu wenig.

Unverständlich ist mir der Einwurf gegen die Vorschrift, dass man beim Natriumsuperoxyd keine Kohlen mit über  $2\frac{1}{2}$  Proc. Feuchtigkeit verbrennen dürfe. Bei den vielen Hunderten hier gemachten Kohlenuntersuchungen ist dieser Feuchtigkeitsgrad ohnehin nicht oft überschritten gefunden worden. Feuchtere Kohle wird man eben auch bei allen anderen Methoden trocknen, und sollte selbst ein nicht sehr geschickter Chemiker wahrlich die Übertragung von der Wage in das Reactionsgefäss und die wenige Secunden dauernde Mischung mit der natürlich besonders abgewogenen Weinsäure vornehmen können, ohne merkbare Mengen von Wasser aus der Luft hineinzubringen; ganz sicher aber wird dabei höchstens ein oder zwei Zehntel und unbedingt niemals  $2\frac{1}{2}$  Proc. Wasser angezogen;

eine „Controle“ dieser kleinen Wasseranziehung ist ja nach der Wägung der Substanz gar nicht nöthig! Dieser Einwurf ist also ganz hinfällig.

Zürich, November 1901.

### Ueber

### Rauchentstehung und Rauchverhütung.<sup>1)</sup>

Von Ernst Schmatolla, Berlin.

Die Frage der Rauchverhütung ist für jede Industrie eine wichtige Frage geworden. Namentlich auch die chemische Industrie sieht sich genöthigt, dieser Frage ihre volle Aufmerksamkeit zuzuwenden.

Die Rauchvermeidung ist nicht allein aus hygienischen Gründen anzustreben, sondern auch aus wirthschaftlichen Gründen, denn Rauchbildung ist stets ein Zeichen unvollkommener Verbrennung, und unvollkommene Verbrennung bedeutet Brennstoffverluste. Man kann daher die Frage der Rauchentstehung und Rauchverhütung identificiren mit der Frage der Brennstoffverschwendung und deren Vermeidung.

Um bei den Industriefeuerungen die Rauchplage zu vermeiden, muss man sich vor Allem darüber klar sein, welche chemischen und physikalischen Vorgänge sich im Feuer bez. bei der Verbrennung abspielen, und wodurch der Rauch bez. die unverbrannten Gase, welche die lästigen Bestandtheile des Schornsteinqualmes bilden, entstehen.

Man wird die Feuerungen so bauen müssen, dass sie den einfachsten chemischen und physikalischen Grundbedingungen entsprechen, und sich nicht damit begnügen dürfen, die veralteten Constructionen der Vorfahren nachzubauen, welche ja bekanntlich meist der Ansicht waren, dass dasjenige Feuer das beste ist, welches am meisten Rauch entwickelt. Man wird von manchem der alten Praktiker den Ausdruck hören: „Wo Feuer ist, da ist auch Rauch“. — Vom modernen Standpunkt kann man dagegen sagen: „Wo Rauch ist, da herrscht unvollkommene Verbrennung und Brennstoffverschwendung“.

Der Vollständigkeit halber will ich zunächst die chemischen Processe, welche in den Feuerungen bez. bei der Verbrennung unserer gebräuchlichen Brennmaterialien stattfinden, kurz besprechen.

Die wichtigste Rolle bei dem Verbrennungsprocess spielt einerseits der Kohlenstoff, andererseits der Sauerstoff der Luft. Der

Kohlenstoff geht mit dem Sauerstoff zwei Arten von Verbindungen ein, eine gesättigte Verbindung, die Kohlensäure, und eine ungesättigte Verbindung, das Kohlenoxyd, nach den Formeln:

1.  $C + O_2 = CO_2$  Kohlensäure,
2.  $C + O = CO$  Kohlenoxydgas.

Den durch die erste Formel dargestellten Process nennt man die vollkommene Verbrennung, den durch die zweite Formel dargestellten die unvollkommene Verbrennung. Das Kohlenoxydgas entsteht nach Formel 2 in den Feuerungen bei ungenügender Luftzufuhr. Es entsteht aber auch durch Reduction der gebildeten Kohlensäure nach Formel 3.

3.  $CO_2 + C = 2 CO$ .

Die Rückbildung der Kohlensäure zu Kohlenoxyd findet häufig unter dem Einflusse hochglühenden Kohlenstoffes in den Feuerungen statt. Sie spielt in den Generatorfeuerungen eine grosse Rolle, und es wird bei diesen auf diese Rückbildung besonders hingearbeitet. Das Kohlenoxydgas verbrennt mit Sauerstoff zu Kohlensäure nach Formel 4.

4.  $CO + O = CO_2$ .

Neben dem Sauerstoff der Luft spielt bei den Feuerungen, namentlich bei den Generatorfeuerungen, auch der Wasserdampf eine grosse Rolle. Wasserdampf setzt sich mit glühendem Kohlenstoff nach zwei Formeln um:

5.  $C + H_2O = H_2 + CO$ ,
6.  $C + 2H_2O = 2H_2 + CO_2$ .

Der Process nach der ersten Formel vollzieht sich bei höheren Temperaturen etwa über  $1000^\circ$ , der Process nach der zweiten Formel, welcher als der ungünstige bezeichnet werden kann, vollzieht sich bei niedriger Temperatur; unter  $800^\circ$  verläuft der Process fast allein nach Formel 6.

Die durch Formel 5 und 6 ausgedrückten Processe spielen bei der Mischgas- oder Dawsongas- und bei der Wassergasdarstellung eine grosse Rolle.

Bei den obigen Formen ist als Brennstoff reiner Kohlenstoff vorausgesetzt. Alle rohen Brennstoffe, zu welchen im Besonderen gehören: Holz, Torf, Lignit, Braun- und Steinkohle, enthalten jedoch ausser Kohlenstoff erhebliche Mengen von Wasserstoff und auch Sauerstoff. Dieser Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt lässt sich aus der Zusammensetzung der Cellulose, dem brennbaren Hauptbestandtheil des Holzes, erklären. Der Sauerstoff nimmt bei den fossilen Brennstoffen mit dem Alter derselben ab, während der Wasserstoffgehalt sich verhältnissmässig wenig vermindert. Der Wasserstoff ist in den fossilen Brennstoffen in sehr verschiedener Gruppierung an Kohlenstoff gebunden, und zwar sind darin sowohl Kohlenwasserstoffe der Reihe

<sup>1)</sup> Vortrag, gehalten im Berliner Bezirksverein deutscher Chemiker.