

Um ganz sicher zu gehen, wurde eine neue „Mischsäure“ mit weit größerem Gehalt an salpetriger Säure durch Zusatz von Natriumnitrit zu der vorigen bereitet. Von dieser neuen Mischsäure wurden für 20 ccm des Chämaleons 5,33 ccm verbraucht, die also 0,04606 g HNO_2 entsprachen, was = 3,99 ccm der Barytlösung ist. Zu den folgenden Versuchen wurde immer 5,00 ccm der neuen Mischsäure gebraucht, deren Salpetrigsäuregehalt $\frac{5 \times 3,99}{5,33} = 3,74$ ccm Barytlösung entspricht. Dies müßte also der Unterschied zwischen den mit P. P. und den mit M. O. verbrauchten ccm sein, wenn letzteres nicht von der salpetrigen Säure gerötet würde. In Wirklichkeit verbrauchte ich bei mehreren Versuchen für 5 ccm der Mischsäure 25,88 ccm bei P. P., 25,91 ccm bei M. O.

Hiermit ist definitiv die Richtigkeit meiner früheren Angabe erwiesen, wonach die salpetrige Säure auf Methylorange wie die starken Mineralsäuren wirkt, solange sie nicht den Farbstoff zerstört hat, was man durch starke Verdünnung, Zusatz des Indikators ganz kurz vor der Sättigung und schnelles Austitrieren verhüten kann.

Verteilung von Gas und Flüssigkeit in den Transportgefäßen für verflüssigte Gase.

Von A. Lange, Nieder-Schöneweide.

In dem englischen Bericht, der 1896 über die Vorkehrungen zur Verhinderung von Stahlflaschenexplosionen erstattet wurde, ist auf die Gefährlichkeit des Flüssigkeitsdruckes in jenen Flaschen hingewiesen und angegeben, daß die Flaschen, um dieser Gefahr vorzubeugen, nur zu vierfüntel mit Flüssigkeit gefüllt werden. Harpf¹⁾ gibt in seiner 1900 erschienenen Monographie über flüssiges Schwefeldioxyd an, daß bei Einhaltung der nach den Transportbedingungen der kontinentalen Eisenbahnen zulässigen Maximalfüllung $\frac{7}{8}$ des Flaschenraumes von der Flüssigkeit eingenommen werden. Gelegentlich der Untersuchung flüssiger Kohlensäure²⁾ habe ich darauf hingewiesen, daß vorschriftsmäßig gefüllte Flaschen schon bei 22° vollständig mit Flüssigkeit angefüllt sind. Es schien mir nicht uninteressant festzustellen, wie sich Flüssigkeit und Gas in den Transportflaschen

bei verschiedenen Temperaturen verteilen, wenn die Flaschen mit den zulässigen Maximalfüllungen beschickt sind.

1. Kohlensäure.

10 kg CO_2 sind in eine Flasche von 13,4 l Inhalt eingefüllt.

Temperatur ° C.	Flüssigkeit Gewicht in kg	Gas Gewicht in kg	Flüssigkeit Volumen in Litern	Gas Volumen in Litern	Der Gasraum be- trägt vom Gesamt- raum Proz.
— 30	9,858	0,142	9,56	3,84	28,6
— 25	9,836	0,164	9,64	3,76	28,0
— 20	9,816	0,184	9,82	3,58	26,8
— 15	9,796	0,204	9,99	3,41	25,4
— 10	9,774	0,226	10,16	3,24	24,1
— 5	9,757	0,243	10,44	2,96	22,1
0	9,742	0,258	10,72	2,68	20,0
5	9,730	0,270	11,00	2,40	17,9
10	9,731	0,269	11,39	2,01	15,0
15	9,783	0,217	12,03	1,37	10,2
20	9,923	0,077	13,00	0,40	3,0

Das Gewicht der Flüssigkeit ist berechnet nach der Formel

$$G_1 = \frac{Gv_2 - V}{v_2 - v_1}$$

worin $G = 10$ kg, $V = 13,4$ l und v_1 und v_2 die spezifischen Volumina von Flüssigkeit und Gas bedeuten und für die berechneten Temperaturen der Tabelle von Mollier³⁾ entnommen sind. Die Zahlen der letzten Spalte ergaben sich identisch bei Benutzung der Zahlen für das spezifische Volumen der Flüssigkeit, sowie des Gases.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß sich der Gasraum der Transportflasche mit steigender Temperatur dauernd verkleinert, bis die Flasche ganz mit Flüssigkeit angefüllt ist. Das Gewicht der im Gasraum enthaltenen Kohlensäure wird aber immer größer, bis eine Temperatur von + 5° erreicht worden ist. Es muß also beim Anwachsen der Temperatur von — 30 bis + 5° ein Teil der flüssigen Kohlensäure vergasen, um den kleiner werdenden Gasraum mit dem für die erhöhte Temperatur gesättigten Gase zu füllen. Zwischen 5 und 10° tritt nur eine Ausdehnung der vorhandenen Flüssigkeit und eine Zusammenpressung des Gases ein, denn die Gewichte beider bleiben so, wie sie bei 5° waren. Über 10° vergrößert sich sowohl das Gewicht wie der von der Flüssigkeit eingenommene Raum, bis die Flasche vollständig mit flüssiger Kohlensäure angefüllt ist. Bei 15° sind die in der Flasche enthaltenen Gewichtsmengen flüssiger und gasförmiger Kohlensäure die gleichen wie bei etwa — 11,5°; die dazu gehörigen Gasräume betragen aber 10 bez.

¹⁾ Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge (Ahrens), Bd. 5, Heft 7—10.

²⁾ Chemische Industrie 1900, 530.

³⁾ Zeitschr. für d. ges. Kälte-Industrie 1895, 69.

25 Proz. des Flascheninhaltes. Mindestens 97,3 Proz. des Füllungsgewichtes sind in den Flaschen unterhalb der kritischen Temperatur stets als Flüssigkeit vorhanden.

2. Ammoniak.

10 kg NH_3 sind in eine Flasche von 18,6 l Inhalt eingefüllt.

Temperatur ° C.	Flüssigkeit Gewicht in kg	Gas Volumen in Liter	Flüssigkeit Gewicht in kg	Gas Volumen in Liter	Der Gasraum be- trägt vom Gesamt- raum Proz.
— 30	9,9975	0,0025	14,89	3,71	20,0
— 25	9,997	0,003	15,02	3,58	19,2
— 20	9,996	0,004	15,16	3,44	18,5
— 15	9,995	0,005	15,30	3,30	17,7
— 10	9,994	0,006	15,45	3,15	16,9
— 5	9,9925	0,0075	15,60	3,00	16,1
0	9,991	0,009	15,76	2,84	15,3
5	9,9895	0,0105	15,92	2,68	14,4
10	9,987	0,013	16,09	2,51	13,5
15	9,9855	0,0145	16,27	2,33	12,5
20	9,983	0,017	16,45	2,15	11,5
25	9,980	0,020	16,65	1,95	10,5
30	9,977	0,023	16,86	1,74	9,4
35	9,973	0,027	17,08	1,52	8,2
40	9,9695	0,0305	17,32	1,28	6,9

Für die Berechnung der Gewichte von Flüssigkeit und Gas sind wieder die Zahlen von Mollier für die spezifischen Volumina benutzt. Das Volumen der Flüssigkeit ist aus ihrem Gewicht und den von mir früher ermittelten spezifischen Gewichten berechnet. Die mit Hülfe des spez. Volumens des Gases berechneten Volumina des Gases fallen zu niedrig aus, was bei der kleinen Gewichtsmenge bez. der Ungenauigkeit der letzten Dezimale erklärlich ist.

Der Gasraum der Transportflasche verkleinert sich mit steigender Temperatur, bis die Flasche, wie früher berechnet, bei ca. 62° ganz mit Flüssigkeit angefüllt ist. Das Gewicht des im Gasraum enthaltenen Ammoniaks nimmt bis zur Endtemperatur der Tabelle ständig zu. Zwischen 40 und 60° muß ein Punkt liegen, von dem an eine Abnahme des Gewichtes eintritt. Zwischen — 30 und 0° ist die Verkleinerung des Gasraumes ganz gleichmäßig und beträgt für jeden Grad Temperaturerhöhung 0,16 Proz. des Flaschenraumes. Über 0° verkleinert sich der Gasraum etwas rascher, immerhin aber beträgt die Verkleinerung zwischen 0 und 40° für jeden Grad nur 0,21 Proz. des Flaschenraumes. Mindestens 99,7 Proz. des Füllungsgewichtes sind für die berechneten Temperaturgrenzen als Flüssigkeit in den Transportflaschen enthalten.

3. Schweflige Säure.

10 kg SO_2 sind in eine Flasche von 8 Liter Inhalt eingefüllt.

Temperatur ° C.	Flüssigkeit Gewicht in kg	Gas Volumen in Liter	Flüssigkeit Gewicht in kg	Gas Volumen in Liter	Der Gasraum be- trägt vom Gesamt- raum Proz.
— 30	9,999	0,001	6,626	1,374	17,2
— 25	9,9985	0,0015	6,680	1,320	16,5
— 20	9,998	0,002	6,734	1,266	15,8
— 15	9,9975	0,0025	6,787	1,213	15,2
— 10	9,997	0,003	6,847	1,153	14,4
— 5	9,996	0,004	6,905	1,095	13,7
0	9,995	0,005	6,965	1,035	12,9
5	9,994	0,006	7,027	0,973	12,2
10	9,993	0,007	7,090	0,910	11,4
15	9,992	0,008	7,156	0,844	10,5
20	9,9905	0,0095	7,223	0,777	9,7
25	9,989	0,011	7,294	0,706	8,8
30	9,9865	0,0135	7,367	0,633	7,9
35	9,9845	0,0155	7,445	0,555	6,9
40	9,9815	0,0185	7,525	0,475	5,9

Die Berechnung ist wie beim Ammoniak durchgeführt worden; auch hier haben sich Differenzen bei der gesonderten Berechnung der Gasvolumina ergeben.

Der Gasraum der Transportflasche verkleinert sich mit steigender Temperatur, bis die Flasche, wie früher berechnet, bei ca. 65° ganz mit Flüssigkeit angefüllt ist. Die Verkleinerung ist für die in die Tabelle aufgenommenen Temperaturen fast ganz gleichmäßig und beträgt für jeden Grad durchschnittlich 0,16 Proz. des Flaschenraumes.

Das Gewicht der im Gasraum enthaltenen schwefligen Säure nimmt wieder bis zum Endpunkt der Tabelle ständig zu. Zwischen 40 und 65° muß ein Punkt liegen, von dem anfangend eine Abnahme des Gewichtes eintritt. Mindestens 99,8 Proz. des Füllungsgewichtes sind für die berechneten Temperaturgrenzen als Flüssigkeit in den Transportflaschen enthalten.

4. Chlor.

Zur Berechnung einer gleichen Tabelle für Chlor fehlen die Angaben über das spez. Volumen des gasförmigen Chlors unter Sättigungsdruck bei verschiedenen Temperaturen. Es sind deshalb diese Zahlen unter Benutzung der von Knietsch⁴⁾ festgestellten Drucke nach dem Mariotte- und Gay Lussacschen Gesetz berechnet worden. Die Annahme von der Gültigkeit des Gesetzes für Chlor konnte um so eher gemacht werden, als ein Teil der Bestimmungen der spezifischen Gewichte des flüssigen Chlors von Knietsch unter derselben Annahme gemacht wurden und mit meinen späteren direkten Untersuchungen⁵⁾ übereinstimmen.

⁴⁾ Liebigs Annalen der Chemie 259, 100.

⁵⁾ Zeitschr. f. angewandte Chemie 1900, 684.

Temperatur ° C.	abs. Druck des gesätt. Gases Atm.	spez. Gewicht des flüssigen Chlors	spez. Volum der Flüssigkeit cbm/kg	spez. Volum des Gases cbm/kg	log v_1	log v_2
— 30	1,2	1,5468	0,000646	0,2342	81 051	36 954
— 25	1,52	1,5342	0,000652	0,1811	81 417	25 787
— 20	1,84	1,5216	0,000657	0,1590	81 759	20 143
— 15	2,23	1,5088	0,000663	0,1338	82 131	12 645
— 10	2,63	1,4957	0,000668	0,11565	82 507	06 313
— 5	3,14	1,4823	0,000675	0,09870	82 915	99 433
0	3,66	1,4685	0,000681	0,08626	83 327	93 582
5	4,30	1,4545	0,000687	0,07476	83 730	87 369
10	4,95	1,4402	0,000694	0,06613	84 164	82 031
15	5,78	1,4257	0,000701	0,05762	84 588	76 059
20	6,62	1,4108	0,000709	0,04888	85 047	68 914
25	7,68	1,3955	0,000717	0,04487	85 530	65 199
30	8,75	1,3799	0,000725	0,04005	86 012	60 256
35	10,12	1,3640	0,000733	0,03520	86 519	54 650
40	11,5	1,3477	0,000742	0,03147	87 031	49 797
60	18,6	1,2789	0,000782	0,02070	89 313	31 606
80	28,4	1,2028	0,000831	0,01437	91 973	15 758
100	41,7	1,1134	0,000898	0,01034	95 335	01 470

10 kg Chlor sind in eine Flasche von 9 l
Inhalt eingefüllt.

Tem- peratur ° C.	Flüssig- keit Gewicht in kg	Gas Volumen in Liter	Flüssig- keit Gewicht in kg	Gas Volumen in Liter	Der Gas- raum be- trägt vom Gesamt- raum Proz.
— 30	9,988	0,012	6,457	2,543	28,3
— 25	9,986	0,014	6,510	2,490	27,7
— 20	9,985	0,015	6,561	2,439	27,1
— 15	9,982	0,018	6,615	2,385	26,5
— 10	9,980	0,020	6,671	2,329	25,9
— 5	9,976	0,021	6,732	2,268	25,2
0	9,974	0,026	6,794	2,206	24,5
5	9,972	0,028	6,856	2,144	23,8
10	9,968	0,032	6,922	2,078	23,1
15	9,965	0,035	6,988	2,012	22,4
20	9,961	0,039	7,059	1,941	21,6
25	9,959	0,041	7,137	1,863	20,7
30	9,954	0,046	7,213	1,787	19,9
35	9,950	0,050	7,301	1,699	18,9
40	9,948	0,052	7,380	1,620	18,0
60	9,940	0,060	7,771	1,229	13,7
80	9,948	0,052	8,269	0,731	8,1
100	9,998	0,002	8,980	0,020	0,2

Der Gasraum der Flasche verkleinert sich mit steigender Temperatur, bis die Flasche bei etwa 101° ganz mit Flüssigkeit angefüllt ist. Die Verkleinerung tritt sehr allmählich ein, sie beträgt zwischen — 30 und — 10° für jeden Grad Temperaturerhöhung 0,12 Proz. des Flaschenraumes, zwischen — 10 und + 15° 0,14 Proz., zwischen 15 und 40° durchschnittlich 0,18 Proz., zwischen 40 und 60° 0,21 Proz., zwischen 60 und 80° 0,28 Proz. und zwischen 80 und 100° 0,4 Proz. des Flaschenraumes. Das Gewicht des im Gasraume enthaltenen Chlors steigt von 12 g bei — 30° auf ein Maximum von über 60 g zwischen 50 und 60° und fällt von da naturgemäß, bis die Flasche ganz mit Flüssigkeit angefüllt ist. Es sind also mindestens 99,4 Proz. des Füllungsgewichts in den Transportflaschen als Flüssigkeit enthalten.

Für die graphische Darstellung der in den Transportflaschen der behandelten verflüssigten Gase vorhandenen Gasräume (Fig. 1) sind die aus der letzten Spalte der Tabellen entnommenen Zahlen als Ordinaten und die zugehörigen

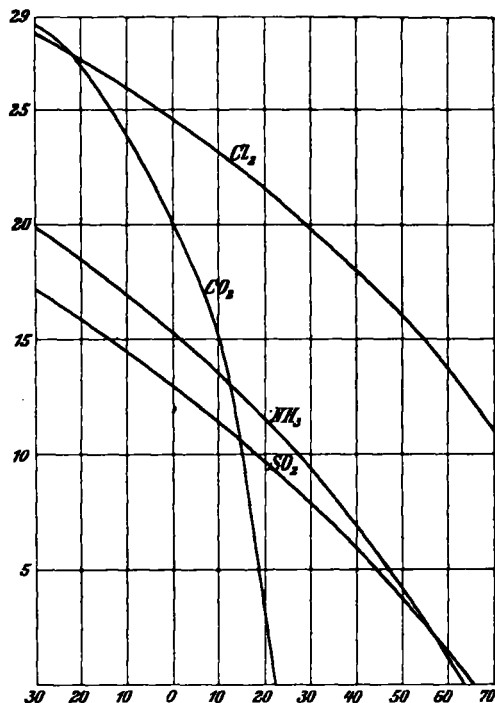


Fig. 1.

Temperaturen als Abszissen in ein System eingezeichnet. Die resultierenden Schaulinien zeigen, daß die mit Kohlensäure gefüllten Flaschen bei — 30° den größten Gasraum haben, daß sich dieser aber im Verhältnis zu den übrigen verflüssigten Gasen außerordentlich schnell verkleinert. Bei SO₂, NH₃ und Cl₂ zeigt sich eine fast ganz gleichmäßige

Verkleinerung. CO_2 und Cl_2 haben bei -22° , CO_2 und NH_3 bei $12,5^\circ$, CO_2 und SO_2 bei 15° und NH_3 und SO_2 bei 57° gleiche Gasräume. Der Gasraum in den Transportflaschen für Chlor ist bei allen im Verkehr in Frage kommenden Temperaturen weit größer, als der der übrigen verflüssigten Gase.

Mitteilung aus der chemischen Fabrik von Kunheim & Co.

Über den Druck der Kohlensäure in Transportflaschen.

Von A. Lange, Nieder-Schöneweide.

Der Versuch, die früher von mir für einige verflüssigte Gase benutzte Methode¹⁾ der Bestimmung der spezifischen Gewichte auch für Kohlensäure anzuwenden, erwies sich als nicht durchführbar. Ich erinnere daran, daß die Methode darauf begründet ist, daß der Druck in einem mit verflüssigten Gasen gefüllten Behälter so lange allmählich steigt, bis dieser ganz mit Flüssigkeit gefüllt ist, und daß dann eine plötzliche Steigerung des Druckes eintritt. Wohl konnte auch für Kohlensäure festgestellt werden, bei welcher Temperatur etwa die Flasche ganz mit Flüssigkeit gefüllt war, weil die bisher bei langsamer Temperaturerhöhung von Grad zu Grad beobachteten Drucksteigerungen größer wurden; der Unterschied in der Drucksteigerung war aber nicht so bedeutend, daß man, wie bei früheren Versuchen hätte auf $0,1^\circ$ genau die Temperatur der vollständigen Füllung mit Flüssigkeit beobachten können. Die starke Zusammendrückbarkeit der flüssigen Kohlensäure bewirkt, daß der Flüssigkeitsdruck bei vollständiger Füllung der Flasche nicht so deutlich wie bei anderen verflüssigten Gasen hervortritt. Außerdem beeinflußt selbst ein ganz geringer Luftgehalt die Resultate ganz beträchtlich. Die Versuche haben aber zur Aufstellung einer Drucktabelle geführt, die vielleicht für manche Zwecke brauchbar ist, weshalb ich sie hier veröffentlichen will.

Ich erwähne, daß der Druck in Kohlensäureflaschen bei verschiedenen Temperaturen und für verschiedene Füllungsmengen schon mehrfach bestimmt worden ist, und verweise auf die Veröffentlichungen²⁾.

Für meine Beobachtungen wurde eine möglichst luftfreie Kohlensäure verwendet.

¹⁾ Zeitschr. angew. Chemie 1900, 683.

²⁾ Amagat, Comptes rendus 1891 u. 1892. — Walkenaer, Annales des Ponts et Chaussées 1894. — Zeitschrift des Vereins der Dampfkessel-Überwachungsvereine 1895. — Mollier, Zeitschrift für Kälteindustrie 1895, 86 und 1897, 43. — Le Génie Civil 1899, 107.

Die aus dem flüssigen Teile der Flaschenfüllung entnommene Probe hatte höchstens 0,1 Volumprozent, meist gar kein durch Kalilauge nicht absorbierbares Gas. Für die Versuche wurde eine Stahlflasche von 11,1 l Inhalt verwendet, welche stets vor und nach jeder Beobachtungsreihe gewogen wurde. Die Flasche wurde in ein Wasserbad gestellt, so daß sie bis zum Ventil von Wasser umgeben war. Die Temperatur des Wasserbades wurde durch Einblasen von direktem Dampf bei gleichzeitiger Zuführung eines Luftstromes allmählich gesteigert und gleichmäßig erhalten. Während der Beobachtung wurde die Temperatur möglichst konstant gehalten und der Druck erst abgelesen, wenn das Manometer nicht mehr stieg. Dieses war durch ein kurzes, 3 mm weites Stahlrohr mit dem Flaschenventil verbunden.

Von der großen Anzahl der gemachten Beobachtungen gebe ich hier nur einige ausführlich an:

1. Füllung 9,6 kg.

Temperatur °C.	Druck Atm.	Drucksteigerung für 1°C .
5	40	—
10	59	3,8
11	63,5	3,5
12	71	7,5
13	78	7,0
14	84	6,0
16	98	7,0
17	104,5	6,5
18	111	6,5
20	124	6,5
21	130,5	6,5
22	136,5	6,0
25	157	6,8
30	190	6,6

Nachdem festgestellt worden war, daß das Gewicht der Flasche sich nicht verändert hatte, wurde das Manometer und das Anschlußrohr durch Einführung fester Kohlensäure entlüftet und der Versuch dann wiederholt.

Temperatur °C.	Druck Atm.	Drucksteigerung für 1°C .
6	43	—
7	44	1,0
8	45	1,0
9	47	2,0
10	53	6,0
11	59	6,0
12	65,5	6,5
13	71,5	6,0
14	78	6,5
15	84	6,0
20	117	6,6
25	150	6,6
30	182	6,4

Die beobachteten Pressungen sind nach der Entlüftung des Manometeranschlusses durch-