

Verkleinerung.  $\text{CO}_2$  und  $\text{Cl}_2$  haben bei  $-22^\circ$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{NH}_3$  bei  $12,5^\circ$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{SO}_2$  bei  $15^\circ$  und  $\text{NH}_3$  und  $\text{SO}_2$  bei  $57^\circ$  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 Methode<sup>1)</sup> 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 Veröffentlichungen<sup>2)</sup>.

Für meine Beobachtungen wurde eine möglichst luftfreie Kohlensäure verwendet.

<sup>1)</sup> Zeitschr. angew. Chemie 1900, 683.

<sup>2)</sup> 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-

weg um ca. 7 Atm. niedriger als vorher. Diese Differenz würde, wie sich bei anderen Versuchen gezeigt hat, bei Überschreitung der kritischen Temperatur verschwunden sein. Die Flasche muß bei etwa 9° mit flüssiger Kohlensäure angefüllt gewesen sein.

2. Füllung 8,0 kg.

1. Versuch			Wiederholung nach dem Abkühlen		
Temperatur ° C.	Druck Atm.	Druck- steigerung für 1° C.	Temperatur ° C.	Druck Atm.	Druck- steigerung für 1° C.
24	68,5	—	15	53	—
25	72,0	3,5	17	56	1,5
26	78	6,0	18	58	2,0
27	82,5	4,5	19	59,5	1,5
28	86,5	4,0	20	61	1,5
29	90,5	4,0	21	62,5	1,5
30	94,5	4,0	22	64	1,5
35	116,5	4,4	23	65,5	1,5
40	138	4,3	24	69,5	4,0
45	159,5	4,3	25	73,5	4,0
50	182	4,5	26	77,5	4,0

Durch die Wiederholung nach dem Abkühlen konnte die fehlerhafte Beobachtung des ersten Versuches bei 25° richtig gestellt und zugleich geschlossen werden, daß die Flasche bei 23° ganz mit Flüssigkeit angefüllt war.

3. Füllung 2,5 kg.

Temperatur ° C.	Druck Atm.	Drucksteigerung für 5° C
20	59,5	—
25	65	5,5
30	71	6,0
35	76,5	5,5
40	82	5,5
45	85,5	3,5
50	89,5	4,0
55	93	3,5
60	97	4,0

Bei dieser Füllung konnte die flüssige Kohlensäure niemals den Flaschenraum ausfüllen, die fallenden Drucksteigerungen über 40° zeigen aber, daß oberhalb jener Temperatur nicht einmal mehr gesättigtes Gas in der Flasche vorhanden war.

Beobachteter Kohlensäuredruck  
in einer 11,1 Liter fassenden Transportflasche bei verschiedenen Füllungen und Temperaturen.

Füllung kg	Temperatur ° C.												Auf 1 Liter Flaschen- raum kommt eine Füllung von kg CO <sub>2</sub>	Auf 1 kg CO <sub>2</sub> -Füllung vorhandener Flaschen- raum Liter
	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60		
1,0	38	39	41	42	43,5	44,5	46	47,5	49	51	52	53	0,090	11,1
1,5	—	47	51	54	57,5	60	62	64	66,5	68,5	—	—	0,135	7,4
2,0	—	—	53	59	63	68	71,5	75	78,5	81	83,5	86,5	0,180	5,55
2,5	—	—	—	59,5	65	71	76,5	82	85,5	89,5	93	97	0,225	4,44
3,0	42	47	53	59	65	72,5	81	87	92	97	102	106,5	0,270	3,7
3,4	—	—	—	—	66	74	82	90	96	102	107	112,5	0,306	3,27
3,9	—	—	—	—	66	74	84	92	99	105	111	117,5	0,351	2,85
4,4	—	—	—	—	—	74	84,5	94	102,5	112	—	—	0,396	2,52
5,0	—	47	53	59	66	74	84,5	95,5	105	116	—	—	0,450	2,22
5,5	41	47	53	59,5	66	74	85	96	107,5	118,5	—	—	0,495	2,02
6,0	—	—	53	59,5	66	74	86	98	110,5	123	—	—	0,540	1,85
6,5	—	47	52,5	59,5	66	75	88	102	115	129	—	—	0,586	1,71
7,0	—	—	—	—	66,5	77	92	108	123	139	—	—	0,631	1,59
7,5	—	47	53	59,5	67,5	82	101	120	138,5	158	—	—	0,676	1,48
8,0	—	—	54	61	73	94,5	116,5	138	160	182	—	—	0,721	1,39
8,5	—	47,5	54	61,5	86	110,5	134,5	159,5	—	—	—	—	0,766	1,31
9,0	—	47	54	81,5	111,5	140	169	—	—	—	—	—	0,811	1,23
9,6	—	53	85	117	150	182	—	—	—	—	—	—	0,865	1,16

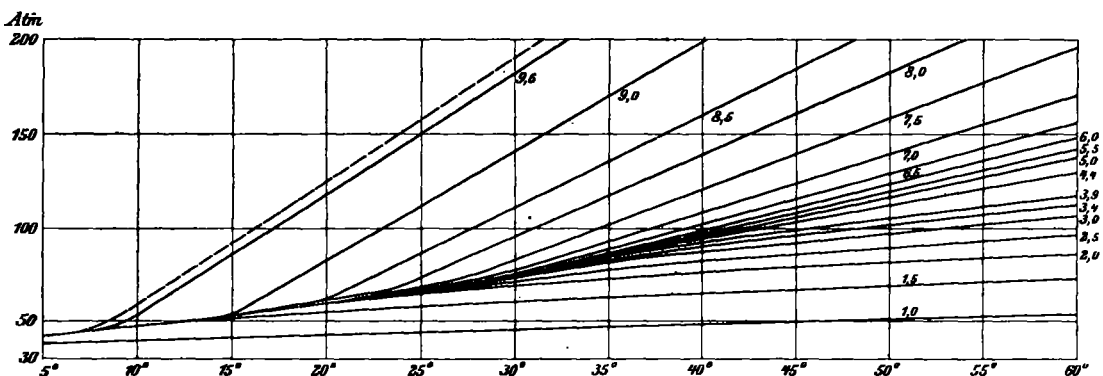


Fig. 2.

Die Resultate der Beobachtungen sind in vorstehender Tabelle für um je 5° steigende Temperaturen zusammengestellt und gleichzeitig in bekannter Weise in ein Koordinatensystem eingetragen worden. Fig. 2. Die durch den Flüssigkeitsdruck hervorgerufenen Knicke in den Schaulinien treten deutlich hervor, werden aber immer weniger scharf, je geringer die Füllung der Flasche ist. Die mehrfachen Doppellinien beruhen zweifellos auf fehlerhaften Beobachtungen. Wichtig ist der fast geradlinige Verlauf der Kurven bei höheren Temperaturen und für Flüssigkeitsdruck.

Mitteilung aus der chemischen Fabrik von Kunheim & Co.

**Schwefelbestimmungsverfahren: „Rapid“; eine neue expedit und einfache quantitative Methode zur Ermittlung des Schwefelgehaltes in Kohlen, Erdölen, Bitumen und ähnlichen Körpern, sowie in organischen Verbindungen überhaupt.<sup>1)</sup>**

(Mitteilung aus dem Technolog. Laborat. der Chem. Reichsanstalt u. Zentralversuchsstation zu Budapest.)

Von Dr. phil. Fritz von Konek, Universit.-Dozent und Staatschemiker.

Mit dem Parrschen Natriumsuperoxyd-Kalorimeter ausgeführte Heizwertbestimmungen von Kohlen gaben den ersten Anstoß zur Auffindung und Ausarbeitung dieser Methode. Ausgehend von der Annahme, daß in großem Überschusse angewandtes  $\text{Na}_2\text{O}_2$  — welches bekanntlich den Kohlenstoff organischer Körper bei höherer Temperatur vollkommen zu Kohlensäure oxydiert — sicherlich im stande sein wird, den viel leichter oxydablen Schwefel organischer Verbindungen quantitativ in Schwefelsäure zu verwandeln, stellte ich Versuche in dieser Richtung an, welche meine Annahme als vollkommen berechtigt erwiesen. Anfänglich waren es ungarische Kohlen, welche ich zu diesbezüglichen Untersuchungen verwandte, und deren Heizwertbestimmung ich mit der Ermittlung ihres Schwefelgehaltes verband; später wurde das Verfahren auch auf andere schwefelhaltige organische Körper ausgedehnt. Bei den kalorimetrischen Messungen befolgte ich so ziemlich Parrs Originalvorschriften<sup>2)</sup>; eine nähere Beschreibung derselben kann also hier füglich übergangen werden. Auf die Heizwertbestimmung kann nun unmittel-

bar die Ermittlung des Schwefelgehaltes der Kohle folgen; zu diesem Zwecke entfernt man die Bombe aus dem Wasserbehälter des Kalorimeters, schraubt den Ventildeckel herunter und spült letzteren mit kaltem Wasser in ein 700 ccm Becherglas gut ab; hierauf stellt man die geöffnete Bombe selbst in geneigter Lage in den Becher und fügt zur Zersetzung ihres Inhaltes ca. 10 ccm kaltes Wasser hinzu und bedeckt das Glas sofort mit einem gut aufliegenden Uhrglase; nach einigen Minuten schäumt der Stahlzylinder kochend über und ergießt den größeren Teil seines Inhaltes in das Becherglas. Nachdem die erste heftige Reaktion vorüber, hebt man die heiße Bombe mit einer Tiegelszange heraus, stellt sie in ein kleines Porzellanschälchen und spült sie noch einigemal mit wenig kaltem Wasser so lange in- und auswendig ab, bis das abtropfende Wasser kaum mehr alkalisch reagiert; hierauf entfernt man noch aus dem Becherglase dasjenige Stückchen Eisendraht, welches zum Entzünden des  $\text{Na}_2\text{O}_2$ -Kohlegemisches diente und beim Ausspülen der Bombe hineingelange. Sparsam mit Wasser; sodaß im Glase höchstens 200 ccm Flüssigkeit enthalten seien! Nachdem auf diese Weise der gesamte Bombeninhalt quantitativ in das Becherglas übergeführt ist, neutralisiert man die darin befindliche stark alkalische, Natriumsuperoxydhydrat, Natriumcarbonat und Sulfat enthaltende Lösung, bei bedecktem Glase, vorsichtig mit 40 ccm reiner konz. Salzsäure, kocht auf, entfernt Spuren unverbrannter Kohle oder anderer Verunreinigungen durch Filtration, und fällt in dem siedenden Filtrate auf bekannte Weise die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum. Selbstverständlich ist erste Bedingung der Brauchbarkeit des  $\text{Na}_2\text{O}_2$  zu Schwefelbestimmungen, daß dieses chemisch rein und hauptsächlich absolut frei von Schwefelverbindungen sei; da  $\text{Na}_2\text{O}_2$  durch Glühen von metallischem Natrium in trockenem Luft- oder Sauerstoffstromen bereitet wird, schien ein Sulfat- oder Sulfidgehalt des Präparates bereits von vornherein ausgeschlossen; trotzdem habe ich es nicht unterlassen, einige Proben in dieser Richtung zu untersuchen. Schwefel wurde in keiner gefunden; die einzigen Verunreinigungen, welche nachzuweisen mir gelang, waren Spuren von Chlor in einem  $\text{Na}_2\text{O}_2$  englischen Ursprungs.

Vergleicht man dieses soeben skizzierte Verfahren mit den bisher üblichen Kohle-schwefelbestimmungsmethoden, unter denen diejenige von Eschka und deren Variationen, weiterhin das auch von mir vielfach und mit gutem Erfolge angewandte oxydierende

<sup>1)</sup> Der Akademie der Wissenschaften zu Budapest vorgelegt in der Sitzung vom 20. April 1903.

<sup>2)</sup> Parr, Journ. Americ. Chem. Soc. 22, 646 ff.; Chem. Zentr.-Bl. 1900, II, 1050 u. ff. Weiterhin Lunge: Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, 793.