

Als aber der Eisengehalt dieser 10 ccm durch Kochen mit 5 ccm Salpetersäure in die Oxydform übergeführt war, brauchte der Niederschlag mit 300 Benzidin nur 31,7 NaOH; mit 400 Benzidin 35,3 und mit 600 Benzidin 36,1. Die Salpetersäure trägt an diesem schlechten Resultat nicht die Schuld; eigens um ihren Einfluß festzustellen, wurde der oben schon genannte Versuch 6 gemacht. Es ist also die Oxydform des Eisens, welche die Schwefelsäurebestimmung auf diesem Wege vereitelt, und das zeigt sich auch, wenn man Eisenchlorid in die zu prüfenden Lösungen gibt. 25 ccm der oben genannten verdünnten Schwefelsäure, mit 1 ccm gewöhnlicher starker Eisenchloridlösung versetzt und dann mit 250 ccm Benzidin gefällt, brauchte statt 25,4 ccm NaOH nur 14,8 und, selbst mit 500 Benzidin gefällt, nur 19,2. Offenbar geht in diesen Fällen wohl alle Schwefelsäure in den Niederschlag, aber dieser besteht nicht mehr aus reinem Benzidinsulfat, sondern enthält Eisen in einer Form, welche die scharfe Titration der Schwefelsäure verhindert. Der Niederschlag sieht auch schon ganz anders aus, wie gewöhnlich, mißfarben und etwas glänzend.

Es ist sehr schade, daß diese Benzidinmethode gerade bei Eisenoxysalzen versagt; denn damit verschließt sich ihr das große Gebiet der Schwefelbestimmung in Kiesen und Abbränden. Vielleicht findet jemand noch ein leicht und schnell ausführbares Verfahren, das Eisen in solchen Lösungen zur Oxydulform zu reduzieren; ich habe mich in dieser Richtung bisher vergebens bemüht und mit Zinnchlorürlösung wie auch mit Hydroxylamin keine Resultate erhalten. Gelingt das nicht, so bleibt nichts anderes übrig, als zu verfahren, wie es schon Wolf Müller laut mir gewordener brieflicher Mitteilung tut, nämlich das Eisenoxyd mit Ammoniak zu füllen, einen aliquoten Teil der Lösung abzufiltrieren und nun damit entweder nach Müller oder nach meinem Verfahren weiter vorzugehen.

Es werden sich wohl auch noch andere Übelstände herausstellen, unter denen die Methode versagt; so ist mir aufgefallen, daß man oft zu niedrige Zahlen findet, wenn man in Schwefelsäurelösungen, welche mit Jod unter Anwendung von Stärke als Indikator titriert wurden, die Schwefelsäure bestimmen will. Hier ist es offenbar die organische Substanz, die Stärke, welche die vollständige Fällung des Benzidinsulfats verhindert; denn das Filtrat gibt sowohl mit Schwefelsäure, als auch mit Chlorbaryum einen Niederschlag, enthält also Benzidinsulfat gelöst. Doch auch das Chlorbaryum hat seine Tücken und läßt manchmal

im Stich, wo man es gar nicht vermutet. Wenn man z. B. in Pikrinsäure, welche öfters bis zu $\frac{1}{10}$ Proz. Schwefelsäure enthält, letztere bestimmen will und zur Lösung nur die nötige Menge Chlorbaryum oder einen kleinen Überschuß setzt, so erhält man nicht den geringsten Niederschlag und man muß schon mit der zeh- oder zwanzigfachen Menge des Reagens arbeiten, um auch nur den qualitativen Nachweis der Schwefelsäure zu führen. Und ebenso verhalten sich die Nitrophenolsulfosäuren; sie halten schwefelsauren Baryt gelöst und lassen ihn erst auf Zusatz eines großen Überschlusses von Chlorbaryum oder Schwefelsäure fallen. Immerhin aber wird die Fällung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum wohl für immer die wichtigste Methode zur Schwefelsäurebestimmung bleiben. Das schließt aber nicht aus, daß sich neben ihr die von Wolf Müller zuerst empfohlene Benzidinmethode namentlich für technische Bestimmungen, wo es darauf ankommt, die Resultate schnell zu haben, ihr Feld erobern wird; und wenn diese Zeilen zu ihrem Bekanntwerden beitragen und eine recht vielseitige Prüfung dieses schönen Verfahrens veranlassen, so haben sie ihren Zweck erfüllt.

Über Ventilormessungen.

Von Dr. Hermann Rabe.

Mit vollem Recht wird in der chemischen Technik der Schornsteinzug immer häufiger durch Ventilatoren etc. ersetzt. Ventilatoren bilden jetzt, wo billige elektrische Kraft geschaffen ist, in der richtigen Weise eingebaut, ein äußerst wertvolles Hilfsmittel der Betriebsführung in der Darstellung von Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure, bei Feuerungen etc. Leider herrschen noch vielfach Mißverständnisse zwischen den Ventilatorfabrikanten und den technischen Chemikern in Betreff der Leistungsfähigkeit der Ventilatoren, und es dürfte daher angebracht sein, eine leicht ausführbare, auf chemischen Prinzipien beruhende Meßmethode, die ich seit längerer Zeit praktisch verwende, zu veröffentlichen.

Bei völliger Aufrechthaltung der vorhandenen Zug- und Druckverhältnisse am Ventilator mischt man dem Gasstrom vor dem Ventilator ein indifferentes Gas in konstantem Strome zu und bestimmt in dem Gase nach dem Ventilator die so entstandene Verdünnung. Aus ihr läßt sich dann leicht auf die geförderte Gasmenge ein Schluß ziehen. Durch Zuführung des für die Messung verwendeten Gases — es mag hier der Kürze wegen

„Meßgas“ genannt werden — in Mengen unter 1 Proz. entstehen keine wesentlichen Veränderungen in den Druckverhältnissen, können aber übrigens bei der Berechnung mit berücksichtigt werden.

Das Meßgas soll nicht nur indifferent sein, d. h. die weitere Reaktion des zu messenden Gases nicht beeinträchtigen, sondern auch in einer leicht wägbaren oder meßbaren Form vorhanden sein, damit seine während eines gewissen Zeitraumes zugeführte Menge leicht kenntlich ist. Die komprimierten resp. verflüssigten Gase wie Kohlensäure, Chlor, Ammoniak, schweflige Säure, Salzsäure, Schwefelwasserstoff eignen sich daher besonders, aber auch leicht vergasbare Flüssigkeiten wie

geleitet, der von dem Mantel *E* eingehüllt und durch die Feuerung *N* geheizt wird. Vergaser und Mantel ruhen auf der Wage, die Feuerung aber auf dem Erdboden. Der Vergaser verdampft ca. 1 kg schweflige Säure pro Minute.

Von dem Vergaser führt ein starkwandiger Gummischlauch *F* zu einem Reduzierventil *G*, welches mitunter auch fortfallen kann, sodann zu einem Thermometer *H* und zu einem Hahnmesser Rabe *I*. Seine beiden Meßstutzen stehen mit einer Wulffschen Flasche *L* derart in Verbindung, daß ihr Druckunterschied auf der Skala *M* direkt ablesbar ist. Das Meßgas tritt nun in den Ventilator *O* ein. Sein Saugstutzen *P* wird durch die Drosselscheibe *K*

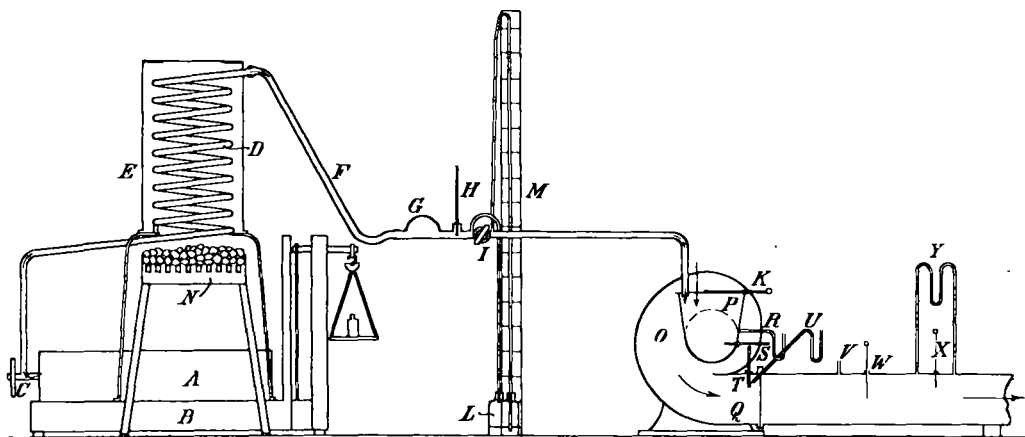


Fig. 1.

Benzin, Benzol, Äther, Alkohol etc. sind ebenfalls zu verwenden. Doch ist noch besonders die Einfachheit und Genauigkeit ihrer analytischen Bestimmung zu berücksichtigen, titrimetrische Methoden verdienen den Vorzug.

Für Kammergase eignen sich Kohlensäure und Salzsäure, für Feuergase Salzsäure, für Lüftungszwecke Kohlensäure etc. Selbstverständlich dürfen die zu messenden Gase vor der Zumischung des Meßgases dieses noch nicht enthalten, oder aber in einer genau festgestellten konstanten Menge.

An einem einfachen Beispiele soll die neue Meßmethode gezeigt werden, und zwar an einem aus dem Leitungsnetz ausgeschalteten Ventilator, dem jedoch durch künstliche Drosselung der Ein- und Austrittsstutzen die gleichen Druckverhältnisse gegeben sind, wie sie bei seiner Einschaltung in die Leitungen festgestellt wurden. Als Meßgas dient hier komprimierte schweflige Säure, in einer 100 kg-Bombe *A* (Fig. 1) auf der Dezimalwage *B* von mindestens 50 g Empfindlichkeit lagernd. In flüssigem Zustande wird sie durch das Ventil *C* entnommen und durch den Vergaser *D*, eine ca. 10 m lange Spirale von 1"-igem Rohre,

künstlich gedrosselt, das so entstehende Vakuum wird im Manometer *R* abgelesen, außerdem ist noch ein Thermometer *S* vorgesehen. Der Druckstutzen ist ebenfalls mit Manometer *U* und Thermometer *T* ausgerüstet, die künstliche Drosselung erfolgt durch den Schieber *W*, außerdem ist noch zur Gasgeschwindigkeitskontrolle — s. diese Zeitschr. 1900, S. 236 — der Meßschieber *X* mit dem Manometer *Y* angebracht.

Der Vergaser *D* wird so geheizt, daß die Temperatur in *H* konstant bleibt, die Geschwindigkeit des Meßgases wird durch das Ventil *C* und noch leichter durch das Reduzierventil *G* geregelt, auf der Skala *M* zeigen sich dann die etwaigen Geschwindigkeitsunterschiede, sie betragen kaum $\frac{1}{4}$ Proz. Besondere Messungen der Ausströmungszeit von 2 kg Meßgas bestätigten die Gleichmäßigkeit. Die Wägung der verbrauchten schwefligen Säure wird durch genaues Beobachten des Einspielens der Wage an Hand einer „Stoppuhr“ und späteres Arretieren derselben beim Verbrauch von genau 20 kg festgestellt.

Bei einer Messung wurden folgende Zahlen erhalten:

Ventilator Tourenzahl 1490 pro Minute,
Eintrittsstutzen-Vakuum 93 mm, Temperatur 23°,
Austrittsstutzen-Druck 142 mm, Temperatur 25°,
Temperatur vor Hahnmesser 30°,
Hahnmesserstellung links 7, Druckdifferenz 450 mm,
Austrittsstutzenleitung 450 Durchm., gedrosselt durch
den Meßschieber auf 96500 qmm, wobei 2,6 mm
Druckdifferenz entstanden,
Barometerstand 730 mm,
Gasanalysen vor der Austrittsdrosselung ergaben
im Mittel 0,7425 Proz. schweflige Säure, nach
der Reichschen Methode mittels $\frac{1}{100}$ N.-Jod-
lösung bestimmt.
Zeitdauer für die Zuführung der 20 kg schwefliger
Säure 23 Minuten 6 Sekunden.

Mithin entstand folgende Rechnung:

$$1 \text{ cbm SO}_2 \text{ wiegt bei } 25^\circ \text{ und } 730 \text{ mm B.} \\ 2,8689 \quad 730 \\ 1 + 0,00366 \cdot 25 \cdot 760 = 2,525 \text{ kg.}$$

Verbraucht wurden 20 kg = 17,92 cbm; diese
waren vorhanden in 0,7425-proz. Form, mithin
in 1067,4 cbm in 23 Min. 6 Sek. Mithin sind
gefördert pro Minute 46,2 cbm.

Ein Kontrollversuch ergab folgende Zahlen:

Ventilator Tourenzahl 1460 pro Minute,
Eintrittsstutzen-Vakuum 93 mm, Temperatur 23°,
Austrittsstutzen-Druck 142 mm, Temperatur 25°,
Temperatur vor Hahnmesser 30°,
Hahnmesserstellung links 7, Druckdifferenz 375 mm,
Austrittsstutzenleitung 450 Durchm., gedrosselt durch
den Meßschieber auf 96500 qmm, wobei 2,5 mm
Druckdifferenz entstanden,
Barometerstand 730 mm,
Gasanalysen ergaben im Mittel 0,692 Proz. SO₂,
Zeitdauer für die Zuführung der 20 kg schwefliger
Säure 25 Minuten 17 Sekunden.

Hieraus berechnet ergaben sich 45,3 cbm Gas
pro Minute. Bei 1490 Touren würden 46 cbm her-
auskommen.

Man sieht hieraus, daß die Resultate sich
in genügender Übereinstimmung halten.

Wäre das Meßgas einem in die Apparatur
eingebauten Ventilator zugeführt worden, so
hätte man sein Volumen abzuziehen von dem
gefundenen Gasquantum. Wird die Messung
mit einem Gase verschiedenen spezifischen
Gewichts gemacht, so ist dies zu berück-
sichtigen, so wird z. B. bei sonst gleichen
Verhältnissen ein Gas mit dem doppelten
spezifischen Gewicht nur in halber Menge
gefördert.

Es braucht wohl nicht erst darauf hinge-
wiesen zu werden, daß die gleiche Meßmethode
auch für Flüssigkeiten anwendbar ist, mögen
diese in offenen oder geschlossenen Leitungen
fließen, wenn man ein gemessenes Quantum
einer „Meßflüssigkeit“ in konstantem Strome
sich mit ihr vermischen läßt und das Ge-
misch analysiert. Letztere Methode erinnert
an das Verfahren von Dr. Perl und Kur
(Chem.-Ztg. 1888, S. 1109) zur Volumen-
bestimmung von Gefäßen.

Zwischenreaktionen.

Von A. Skrabal.

Unter obigem Titel brachte Herr Riedel¹⁾
eine Abhandlung, in welcher er sich gegen
die Idee des „beweglichen Gleichgewichtes“
und die zur Erklärung gewisser katalyti-
scher Vorgänge aufgestellte „Theorie der
Zwischenreaktionen“ wendete.

Herr Riedel betrachtet das bewegliche
Gleichgewicht „Flüssigkeit—Dampf“, welches
darauf fußt, daß in der Zeiteinheit ebenso-
viel Flüssigkeit verdampft, als Dampf nieder-
geschlagen wird, und sagt: „Nach thermo-
dynamischer Denkweise repräsentiert aber
das Gebilde ein Perpetuum mobile. Wenn
ein Stoff freiwillig aus dem Zustande A in
den Zustand B übergeht, so vermehrt sich
seine Entropie. Der umgekehrte Vorgang
müßte dann von einer Entropieverminderung
begleitet sein. Das ist hier ausgeschlossen,
da er ja von selbst eintreten soll, Vorgänge
dieser Art aber nur unter Entropievermehrung
vor sich gehen können“. Nun ist aber zu
bedenken, daß die beiden entgegengesetzten
Vorgänge voneinander nicht unabhängig,
nicht hintereinander, sondern neben-
einander verlaufen, und daß im Falle des
Gleichgewichtes zufolge des einen Vorganges
die Entropie in demselben Maße wächst, als
sie zufolge des anderen abnimmt, daß also
— das charakteristische Kennzeichen des
Gleichgewichtes — nach jedem Augenblicke
die algebraische Summe der Entropieverände-
rungen gleich Null ist. Ein derartiges Gleich-
gewicht steht nicht im Widerspruche mit
den Gesetzen der Energetik, ebensowenig
wie ein reversibler Kreisprozeß, bei welchem
auch nach jedem Augenblicke die algebraische
Summe der Entropieveränderungen Null ist
und welcher ebenfalls nichts anderes ist als
die kontinuierliche Aufeinanderfolge von ver-
schiedenen Gleichgewichtslagen. Das beweg-
liche Gleichgewicht repräsentiert daher kein
Perpetuum mobile, und die Thermodynamik
spricht nicht gegen die Möglichkeit des-
selben.

Wenn aber eine Theorie, sei sie nun die-
jenige des „beweglichen Gleichgewichtes“
oder irgend eine andere, mit den auf induk-
tivem Wege gefundenen Gesetzen nicht im
Widerspruche steht und andererseits viele Er-
scheinungen „plausibel“ macht, so hat sie
den Beweis ihrer Existenzberechtigung er-
bracht — mehr wird von keiner Theorie
verlangt — und braucht erst dann fallen
gelassen zu werden, bis eine neuere und
bessere aufgestellt worden ist, was in

¹⁾ Diese Zeitschr. 1903, Heft 21, S. 492.