

aus 1 kg Kohlenstoff hergestellt, und die verfügbare Wärme zur Wasserverdampfung in dem nutzbaren Temperaturbereich 925—180° beträgt

$$W = 5,16 \text{ K.} (925 - 180) \cdot 0,318 \text{ WE.}$$

30 kg Wasser von 0° verbrauchen zu ihrer Verdampfung und zur Erwärmung des entstehenden Dampfes auf 180° die Wärmemenge

$$W_1 = 30(637 + 80 \cdot 0,48) \text{ WE.}$$

Die Vorwärmung des festen Kohlenstoffs und der Asche von 0° auf 925° beansprucht, sofern die spezifische Wärme der Asche gleich derjenigen des Kohlenstoffs gesetzt wird (was angenähert richtig ist) $W_2 = (K + 10) \cdot 925 \cdot 0,345 \text{ WE.}$ Etwa 10% der Eigenwärme des Gases aus der Vergasungszone werden erfahrungsgemäß verwandt zur Deckung des Strahlungsverlustes der Entgasungszone, zur Erwärmung der Entgasungsgerzeugnisse auf 180° und zur Deckung der unentwickelten Eigenwärme des nichtentwickelten Gases aus dem Kohlenstoff, welcher mit der Asche und Schlacke aus dem Gaserzeuger entfernt wird. Der Wärmeaufwand für diese Zwecke beträgt

$$W_3 = 0,10 \cdot 5,16 \text{ K.} 925 \cdot 0,316 \text{ WE.}$$

Aus der Wärmegleichung $W_1 + W_2 + W_3 = W$ ergibt sich nach Einsetzung der Zahlenwerte $K = 31 \text{ kg.}$ Brennstoffe, deren Wassergehalt 30% beträgt, müssen demnach mindestens 31% ihres Gewichts als festen Kohlenstoff enthalten, wenn das Wasser der Kohle in der Entgasungszone vollständig verdampft, und die höchstmögliche Wärmeausnutzung durch Einführung und Zersetzung der notwendigen Dampfmenge erreicht werden soll. Für Anthrazit, Steinkohle, deren Koks und Briketts sowie Braunkohlenkoks ist diese Bedingung erfüllt, da der Wassergehalt jener Brennstoffe stets unter 30% und ihr Gehalt an festem Kohlenstoff durchweg weit über 31% liegt. Da Braunkohlenbriketts etwa 30 bis 35% ihres Gewichts als festen Kohlenstoff enthalten, und ihr Wassergehalt selten 30% erreicht oder überschreitet, so ist bei Vergasung dieses Brennstoffs die höchstmögliche Wärmeausnutzung nach Kurventafel 2 fast immer erreichbar. Dagegen übersteigt der Wassergehalt der rohen Braunkohle oft 30% ihres Gewichts, während der Gehalt an festem Kohlenstoff ebenso oft unter 31% liegt. Die Vergasung dieser Kohle erfordert gegebenenfalls Einschränkung oder bei sehr hohem Wassergehalt, der bekanntlich bis 45% hinaufgeht, völlige Einstellung der Dampfzufuhr. Denn die bei Vergasung des Kohlenstoffs durch Luft entwickelte freie Wärme, welche nicht verbraucht wird zur Dampfzersetzung, erhöht die Temperatur des erzeugten Gases über 925°, und der entsprechende Mehrbetrag an Eigenwärme im Gase dient zur Verdampfung des sonst nicht verdampfbaren Wassers im rohen Brennstoff. Selbstverständlich wird dabei die Wärmeausnutzung des festen Kohlenstoffs im Gaserzeuger gegen die erreichbaren Wirkungsgrade und Verbrennungstemperaturen der Kurventafel (2) herabgesetzt. Zur Erreichung der höchstmöglichen Wärmeausnutzung muß bei Vergasung stark wasserhaltiger Brennstoffe, ebenso wie bei allen anderen Kohlenarten, auf das erreichbare Maximum im Kohlenoxydgehalt des erzeugten Gases hingearbeitet werden.

Joh. Körting bezeichnet in seinem anfangs erwähnten Vortrage die Einführung von 1 kg Dampf

auf je 1 kg festen Kohlenstoff als ein günstiges Maß der Dampfzufuhr. Ähnlicher Meinung ist Dr. F. Fischer, der unter anderem 280 g Wasserdampf in 1 cbm Vergasungsluft als zulässig und günstig ansieht. Verlangt die Betriebssicherheit Dampfmengen in jener Höhe oder darüber und ruft ihre Verminderung irgendwelche Schwierigkeiten bei der Schlackenentfernung hervor, so muß man jenen Maßen der Dampfeinführung beistimmen. Das Verhalten der meisten Brennstoffe im Gaserzeuger erlaubt aber eine Verringerung der Dampfzufuhr unter die Angaben Fischers und Körting's. Für diese Fälle lehrt die vorliegende Abhandlung, daß zur Erreichung der günstigsten Wärmeausnutzung der Brennstoffe im Gaserzeuger nur etwa 300 g Wasserdampf auf 1 kg festen Kohlenstoff oder etwa 80 g mit 1 cbm Luft eingeführt werden dürfen, sofern die Wärmeverluste der Vergasungszone durch die Konstruktion des Generatorunterbaues und durch den Wärmeschutz des Generatormantels niedrig gehalten werden. Das zweite Ergebnis dieses Aufsatzes ist die Feststellung des bemerkenswerten Einflusses, welchen höhere Strahlungsverluste der Vergasungszone auf die Größe der günstigsten Dampfzufuhr und auf die erreichbaren Wirkungsgrade der Vergasung ausüben.

Trockenschrank für Netzelektroden.

Von W. BÖTTGER.

(Eingeg. 26. 5. 1903.)

Bei der elektrolytischen Bestimmung von Blei als Bleisuperoxyd ist mir des öfteren der Fall vorgekommen, daß viel zu hohe Werte erhalten wurden. Auf ungenügendes Trocknen (das Bleisuperoxyd gibt bekanntlich die letzten Reste Feuchtigkeit sehr langsam ab, so daß auf höhere Temperaturen¹⁾ erhitzt werden muß als in anderen Fällen) konnte dies keinesfalls zurückgeführt werden, da der Fehler bei fortgesetztem Erhitzen nicht abnahm und da, wie folgende Beobachtungen zeigen, das Wasser bis auf 1% oder weniger schon nach 15' langem Erhitzen auf 100—110° ausgetrieben werden kann. In drei Fällen wurden positive Abweichungen von

0,0047, 0,0029 oder 0,0036 g

bei einer Menge von rund 0,5 g PbO_2 auf einer Netzelektrode von etwa 70 qcm Fläche erhalten, d. i. also

von 0,94%,	0,56	oder	0,70%,
nachdem 15'	17'	"	20'
bei 107°	104°	"	108°

getrocknet worden war.

Die Ursache für das Vorkommen ist offenbar darin zu suchen, daß das Leuchtgas Schwefelverbindungen enthielt. Das beim Verbrennen entstehende Schwefeldioxyd gibt alsdann, wenn die Flammengase zur Elektrode gelangen können, mit dem Superoxyd Bleisulfat. Der Unterschied in den Formelgewichten 238,9 und 330,99 ist so groß, daß

¹⁾ Ralph O. Smith, Journ. Amer. Chem. Soc. 27, 1287 (1905).

schon recht merkliche Fehler entstehen müssen, wenn nur eine oberflächliche Umwandlung des Bleisuperoxyds in Bleisulfat eintritt. Ich habe mir daher einen Trockenschrank bauen lassen, bei welchem der Übelstand in einfacher Weise dadurch vermieden wird, daß die Flammengase von der Elektrode ferngehalten werden. Die Beschaffenheit desselben wird durch beistehende Abbildung verdeutlicht. Das topfartige Gefäß ist aus Kupferblech von 1,5 mm Stärke gefertigt und hat bei einem Durchmesser von 12 cm eine Höhe von 21 cm.

Der Boden ist einfach übergezogen, der obere Rand, um ein gutes Aufliegen des Deckels zu gewährleisten, 1 cm ausgeschweift. Vom Deckel ist die eine Hälfte am Rande mit dem Gefäß vernietet, die andere, die bei geschlossenem Deckel über jene übergreift, läßt sich um einen festen Punkt herausdrehen. In der Mitte des Deckels befindet sich ein etwa 3 cm hoher nach oben konisch zulaufender Aufsatz, der (wie der Deckel) aus zwei Hälften besteht, mit einem Ausschnitt zum Einhängen der Elektrode. Auf der festen Hälfte ist außerdem eine Öffnung mit Stutzen zur Aufnahme eines Thermometers angebracht. Durch Umkleiden mit Asbestpappe und weiterhin mit 0,5 mm starkem Aluminiumblech wird die Wärmeausstrahlung in wirksamer Weise eingeschränkt. Bei dem von mir benutzten Apparat, der vom Heizer des Physik.-chem. Instituts, H. Behr, hergestellt ist, wird schon nach 10 Min. eine Temperatur von 220° erreicht, wenn zum Heizen ein gewöhnlicher Bunsenbrenner verwendet wird. Das Gewicht beträgt ca. 2,5 kg, und die Herstellungskosten belaufen sich auf 12—15 M.

Die obige Abbildung bezieht sich auf ein von Herrn Fritz Köhler vervollkommenes Modell. Wie man sieht, können gleichzeitig zwei Elektroden eingehängt werden, und die Befestigung derselben geschieht durch sogen. „Röhrenfedern“ nach Köhler. Das Thermometer taucht natürlich tiefer ein als in der Figur angegeben.



so erhalte man zwar bei der direkten und bei der indirekten Titration das gleiche Resultat, aber dieses sei nur halb so groß, als das nach der Endemannschen Vorschrift erhaltene. — Zur Erklärung dieser Erscheinung nimmt Endemann an, daß sich aus der Natronlauge und dem Wasserstoffsuperoxyd ein Natriumsuperoxydhydrat, NaOOH (von Tafel¹) Natrylhydroxyd genannt) bildet, welches ohne Einwirkung auf Phenolphthalein ist.

Diese Erklärung ist als durchaus verfehlt zu bezeichnen; denn, wie leicht ersichtlich, muß der durch Titration mit Lauge gefundene Säuregehalt größer sein und nicht kleiner, wenn, wie Endemann annimmt, ein Teil der Lauge durch Bildung des Natriumsuperoxydhydrats unwirksam gemacht wird. Eine Einwirkung des Wasserstoffsuperoxyds auf die Lauge kann also nur bei derjenigen Methode angenommen werden, wo die größere Menge Säure gefunden wird, und dementsprechend muß, bei Annahme der obigen Erklärung, gerade entgegengesetzt der Endemannschen Behauptung, die Titration in der Kälte das richtige Resultat ergeben.

Meine dahingehenden Versuche zeigten mir, daß das auch wirklich der Fall ist. Versetze ich eine mit reinem Merck'schen Perhydrol bereitete etwa 3%ige Wasserstoffsuperoxydlösung, nach der immer erforderlichen Neutralisation mit wenigen Tropfen $1/10$ -n. Lauge, mit abgemessenen Mengen $1/10$ -n. Salz- oder Schwefelsäure, so fand ich sowohl durch direkte als durch indirekte Titration in der Kälte mit $1/10$ -n. Natronlauge und Phenolphthalein als Indicator immer die zugesetzte Säuremenge voll wieder, wobei es gleichgültig war, ob die mit der Säure versetzte Lösung vor der Titration kürzere oder längere Zeit gestanden hatte.

Andererseits konnte ich aber auch die Endemannsche Beobachtung bestätigen: Erhitzt man Wasserstoffsuperoxyd mit einer abgemessenen Menge Lauge und titriert nach dem Aufhören der Sauerstoffentwicklung zurück, so findet man nur etwa die Hälfte der Lauge wieder.

Zuerst wurde ein blinder Versuch angestellt: 50 ccm aus Merck'schem Perhydrol bereitetes Wasserstoffsuperoxyd wurden in einer Platinschale bis zum Aufhören der Sauerstoffentwicklung erhitzt, die Flüssigkeit mit 10 ccm $1/10$ -n. Natronlauge versetzt und nach dem Abkühlen mit $1/10$ -n. Salzsäure und Phenolphthalein als Indicator titriert. Verbrauch 9,9 ccm $1/10$ -n. Säure. Sodann wurden je 50 ccm der gleichen Lösung mit 10 ccm Lauge versetzt, erst gelinde und dann stärker erhitzt, und nach dem Aufhören der Sauerstoffentwicklung wie oben titriert. Verbrauch 5,6, 5,8 und 6,9 ccm $1/10$ -n. Säure. — Wurde dagegen, bei einem andern Versuch, die wie zuletzt behandelte Flüssigkeit nach dem Aufhören der Sauerstoffentwicklung mit überschüssiger $1/10$ -n. Salzsäure versetzt und noch einen Augenblick weiter erhitzt, so wurde bei der nunmehrigen Rücktitration mit Lauge die volle Menge der zugesetzten Lauge wiedergefunden.

Zur Erklärung dieser Tatsachen kann man mit Endemann die Bildung eines Natriumsuperoxydhydrats annehmen, welches gegen Säuren in

Über die Bestimmung der Säuren im Wasserstoffsuperoxyd durch Titration.

Von O. LÜNING.

Aus dem Laboratorium für pharmazeutische Chemie der Technischen Hochschule zu Braunschweig.

(Eingeg. 27.5. 1909.)

H. Endemann gibt (diese Z. 22, 673 [1909]) an, daß man, um den vollen Säuregehalt der käuflichen Wasserstoffsuperoxydlösungen zu finden, diese mit überschüssiger $1/5$ -n. Natronlauge bis zur vollständigen Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds erwärmen und dann mit $1/5$ -n. Salzsäure und Phenolphthalein als Indicator zurücktitrieren muß. Bestimme man den Säuregehalt durch Titration des unzersetzen Wasserstoffsuperoxyds in der Kälte,

¹) Berl. Berichte 17, 816, 2297 (1894).