

leicht ein fast völlig reines, feinkörniges Produkt erhalten, das man am besten unter Vorlage von Chlorcalcium und Schwefelsäure bei recht hohem Vakuum (womöglich Quecksilberluftpumpe) trocknet. Das so erhaltene Pulver verträgt dann auch ein Trocknen bei höherer Temperatur ohne Zersetzung, während Zucker, der noch etwas feucht ist, hierbei gern etwas Caramel bildet.

Da der Rohrzucker schmilzt, muß das Zuckerbrikett in ein kleines Platinschälchen, das in dem Tonschälchen des Hempelcalorimeters reichlich Platz hat, gestellt werden. Es ist, wie Versuche gezeigt haben, nicht angängig, das Tonschälchen direkt durch ein Platinschälchen zu ersetzen, wenn man nicht auch sonst diese Anordnung, welche wegen der besseren Wärmeübertragung vorteilhaft ist, benutzen will.

Wie außerordentlich präzis die Resultate ausfallen, geht aus nachstehenden Eichungswerten mit Rohrzucker hervor:

| | Calorimeter I | Calorimeter II |
|------------------|---------------|----------------|
| | 1541,5 | 1573,0 |
| | 1539,6 | 1571,9 |
| | 1540,1 | 1573,5 |
| | | 1572,5 |
| Mittel: | 1540,1 | 1572,7 |
| Mittl. Fehler | 0,09% | 0,04% |
| Wahrsch. Fehler: | 0,06% | 0,03% |

Die zuletzt angeführten Zahlen sind nicht von mir, sondern von einem meiner Assistenten gewonnen worden.

Es ist wohl selbstverständlich, daß die angegebenen Werte alle bei der Eichung überhaupt erhaltenen darstellen.

Man erkennt aus diesen Ergebnissen, daß sich leicht mit der Methode Übereinstimmungen erzielen lassen, die bei chemisch analytischen Arbeiten nur selten sind.

Man konnte nun der Ansicht sein, daß eine so große Zuverlässigkeit gar nicht erstrebt zu werden brauche, da schon die Probenahme bei festen Brennstoffen leicht 0,1–0,2% Fehler in Asche, und bei Braunkohlen etwa ebensoviel in der Feuchtigkeit ergibt. Hier ist jedoch zu bedenken, daß eine so erhebliche Genauigkeit z. B. erforderlich wird, wenn der calorimetrische Effekt aus einer Differenz ermittelt werden muß, wie dies z. B. bei der Untersuchung von tierischen Stoffwechselprodukten geschieht.

Aber auch bei Brennstoffuntersuchungen ist eine weitgehende Genauigkeit insofern von Vorteil, als dadurch zufällige Fehler viel leichter erkannt werden können als bei einer Latitüde von 50 oder mehr Calorien.

Die angegebene Methode erfordert weiter, daß die bei den Versuchen im Calorimeter erzeugte Wärmemenge ebenso groß sei, als die bei Eichung entwickelte. Als zweckmäßigen Betrag halte ich für beides eine Temperaturerhöhung um 4° bei einer Wasserfüllung von 1200 ccm. Bei einiger Erfahrung gelingt es leicht, die Einwage so zu bemessen, daß die Abweichung hiervon nicht mehr als ±0,1–0,15° beträgt. Ist zufällig die Differenz ein wenig größer, so kann man sich so helfen, daß man bei der Kontrollanalyse die Einwage so bemisst, daß eine etwa ebensogroße Abweichung mit dem entgegengesetzten Vorzeichen auftritt. Das arithmetische Mittel aus den beiden Ergebnissen entspricht dann sehr nahe dem wahren Werte.

Im allgemeinen kann man annehmen, daß eine Abweichung vom Mittelwert von +6 Cal. bei Braunkohlen und +10 Cal. bei Steinkohlen nicht überschritten werden darf.

Mit der calorimetrischen Untersuchung wird gewöhnlich die Bestimmung der Asche und der hygroskopischen Feuchtigkeit verknüpft.

Die Ermittlung des Aschegehaltes erfolgt im schrägliegenden Platintiegel oder bei einer großen Anzahl von Analysen bequemer in Veraschungsschälchen in der Muffel. Schwierigkeiten entstehen eigentlich nur bei erheblichen Gehalten von Calciumcarbonat und -sulfat, wie er nicht zu selten bei Torfen auftritt. In diesem Falle enthält die Asche gewöhnlich Ätzkalk neben Carbonat. Man kann in diesem Falle bei höherer Temperatur zu Oxyd glühen;

dies entspricht wohl am besten der Praxis. Will man in Carbonat zurückverwandeln, so läßt man die feuchten Ascheproben über Nacht in einem mit Kohlensäure gefüllten Exsiccator stehen, trocknet dann und glüht gelinde. Verglühen mit Ammoniumcarbonat, wie es für Pflanzenaschen vorgeschlagen wurde, ist nicht angängig, weil ein Teil des Gipses in Carbonat übergeht.

Zur Bestimmung des hygroskopischen Wassers genügt bei technischen Analysen im allgemeinen das Trocknen im Trockenschrank, also bei Luftzutritt, weil der bekannte Einfluß der Oxydation das calorimetrische Endresultat nur wenig beeinflußt, selbst wenn man das Gesamtwater aus dem durchschnittlichen Wasserstoffgehalt der betreffenden Kohlesorte berechnet. Dies zeigt sich schon bei Betrachtung der Endformel:

$$H = \frac{[K - (9h \frac{100 - a - f}{100} + f)](100 - g)}{100} \quad 6 \text{g Cal.}$$

Hierbei bedeutet:
 K calorimetrischer Effekt der lufttrockenen Kohle in Cal.
 a Asche in Prozenten, } lufttrockne
 f hygroskopische Feuchtigkeit in Prozenten } Kohle
 g Grubenfeuchtigkeit der Kohle
 h Wasserstoffgehalt bezogen auf wasser- und aschefreie Substanz.

Wurde die lufttrockene Kohle elementaranalytisch untersucht, so kommt in der Endformel, wenn w das elementaranalytisch gefundene Gesamtwater in % darstellt

$$H = \frac{(100 - g)(K - 6w)}{100} \quad 6 \text{g Cal.}$$

das hygroskopische Wasser gar nicht vor.

Der Vollständigkeit halber sei zum Schluß auch die Formel für die Feuchtigkeiten und den Aschegehalt in der grubenfeuchten Kohle mitgeteilt.

$$\text{Asche} = \frac{a(100 - g)}{100} \%$$

$$\text{Gesamtwater} = g + \frac{(100 - g)f}{100} \%$$

Bei den obigen Formeln ist der Einfluß des Schwefels und der Salpetersäurebildung nicht berücksichtigt.

Will man — obwohl in technischen Feuerungsanlagen sicher ein Teil des Schwefels zu Schwefelsäure verbrennt, die Korrektion auf Dioxyd anbringen, so sind noch für jedes Prozent flüchtigen Schwefels 22 Calorien abzuziehen.

Die Korrektion für Salpetersäurebildung ist, wenn nicht sehr hoher Sauerstoffdruck angewendet wird, meist unerheblich. [A. 111.]

Über den Nachweis des Kaliums mit Weinsäure.

Von Dr. H. RECKLEBEN.

(Mitteilung aus dem Lab. f. angew. Chemie d. Univers. Leipzig.)

(Eingeg. 30./5. 1918.)

Zur Vermeidung einer übersättigten Lösung beim Nachweis des Kaliums als Hydrotartrat empfiehlt L. W. Winkel 1), die Weinsäure in Pulverform anzuwenden, da diese stets minimale Spuren von Weinstein enthalte und somit eine Impfung der Versuchsflüssigkeit veranlasse.

Gegen diese Vorschrift bei der qualitativen Analyse hege ich insofern Bedenken, als bei nicht richtiger Einhaltung der Konzentrationen entweder auch das Kaliumhydrotartrat gelöst oder infolge ungelöst bleibender Weinsäure trotz Abwesenheit von Kaliumionen eine positive Reaktion vor-

1) Angew. Chem. 26, I, 208 (1913).

getäuscht werden kann. Wenn aber der Sicherheit halber erst noch ein blinder Versuch mit destilliertem Wasser oder Chlornatriumlösung angestellt werden soll, so verliert diese Analysenvorschrift an der ursprünglich ins Auge fallenden Einfachheit.

Seit einer Reihe von Jahren lasse ich im analytischen Laboratorium (besonders von Anfängern) den Nachweis des Kaliums mit Vorteil in folgender Weise ausführen:

Zu der zu prüfenden Flüssigkeit, die natürlich nicht zu verdünnt sein darf, wird bei Zimmertemperatur eine ziemlich konz. Lösung von Natriumhydroxotartrat hinzugefügt. Falls an Stelle dieses Reagens ein Gemisch von Weinsäure mit Natriumacetat angewandt wird, ist darauf zu achten, daß wohl die Weinsäure, nicht aber das Acetat in größerem Überschuß genommen wird²⁾. Erfolgt nun trotz sanften Reibens der Wandungen mit einem Glasstäbe keine Kristallisation, so reibt man das an diesem hängenbleibende geringe Flüssigkeitsvolumen auf einem Uhrglase mit einem Tropfen einer ca. 10%igen Kaliumsalzlösung bis zur Kristallausscheidung zusammen und impft dann mit dem Glasstäbe, an dem geringe Spuren der Krystalle hängen bleiben, die Untersuchungsflüssigkeit.

Die Ausführung der Untersuchung scheint mir nach dieser Vorschrift mindestens ebenso einfach und schnell zu sein wie nach L. W. Winkler, falls sie dessen Methode nicht gar darin übertrifft. Jedenfalls ist aber gleichzeitig die sichere Kontrolle gegeben, ob die Konzentrationen und die sonstigen Versuchsbedingungen richtig eingehalten sind. Da nämlich das Reagens in gelöster Form Anwendung findet, ist eine Verwechslung von Weinsäurekristallen mit einer Hydroxotartratabscheidung ausgeschlossen. Andererseits wird bei zu großer Verdünnung oder bei einem zu großen Überschuß von Natriumacetat auf dem Uhrglase die zur Kontrolle und zum Zweck der Impfung erzeugte Krystallbildung ausbleiben. Ein weiterer Vorteil ist noch darin zu erblicken, daß die in beschriebener Weise auszuführende Impfung wegen ihrer Bequemlichkeit und der Beschleunigung der Analyse nicht so leicht vergessen wird, während der nach L. W. Winkler auszuführende blinde Versuch bei Praktikanten fast stets unterbleibt.

Apparat zur Bestimmung des Luftgehaltes der flüssigen Kohlensäure.

Von O. WENTZKI.

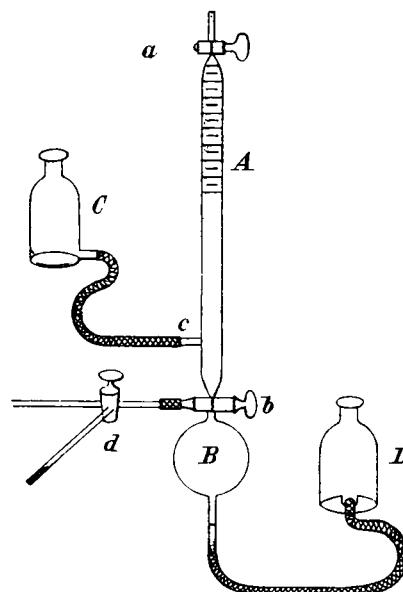
(Eingeg. 27./5. 1918.)

Der Apparat besteht in der Hauptsache aus der mit zwei Hähnen (s. Abb.) *a* und *b* und einem Stutzen *c* versehenen Absorptionsbürette *A*, dem Meßgefäß *B* und den beiden Niveauflaschen *C* und *D*, von denen die erste zur Aufnahme von Kalilauge dient, während die zweite die Sperrflüssigkeit (Quecksilber) enthält. Der Schwanzstopfen des Dreieghahns *b* ist durch einen kurzen Gummischlauch mit dem Dreieghahn *d* verbunden. Bei der Bestimmung des Luftgehaltes der Kohlensäure wird an den Dreieghahn *d* noch der Kohlensäurebehälter, sowie ein als Druckregler dienender Blasenzähler (eine kleine einfache Waschflasche) angeschlossen.

Die Handhabung des Apparates ist folgende: Nachdem die verschiedenen Verbindungen hergestellt und die Niveauflaschen mit Kalilauge resp. Quecksilber gefüllt sind, wird durch Heben der Niveauflasche *D* das Meßgefäß mit Quecksilber gefüllt und dann der Dreieghahn *b* so gestellt, daß das Meßgefäß abgesperrt ist. Nun öffnet man die Kohlensäureflasche und stellt den Dreieghahn *d* so, daß die Kohlensäure durch den Blasenzähler entweichen muß, wobei man den Kohlensäurestrom so reguliert, daß die Kohlen-

²⁾ In überschüssigem Natriumacetat ist Weinstein beträchtlich löslich. J. W. Böttger, Qual. Analyse, 3 Aufl. 250 (1913).

säureblasen in dem Blasenzähler rasch, aber nicht stürmisch aufsteigen. Durch Umstellung des Hahnes *b* leitet man nun die Kohlensäure in die Bürette und läßt sie durch diese so lange entweichen, bis man annehmen kann, daß die Luft vollständig verdrängt ist, worauf durch entsprechende Drehung des Hahnes *b* und Senken der Niveauflasche *D* das Meßgefäß bis zur Marke mit Kohlensäure gefüllt wird. Das Meßgefäß wird nun wieder abgesperrt und die Kohlensäureflasche geschlossen. Nachdem weiter das Absorptionsgefäß mit Kalilauge gefüllt und die Niveauflasche *C* wieder gesenkt wurde, drückt man durch Öffnen des Hahnes *b* und Heben der Niveauflasche *D* die Kohlensäure aus dem Meßgefäß in die Bürette. Die Kohlensäureblasen sollen dabei nur langsam in der Kalilauge aufsteigen, und es darf der Hahn *b* daher nur wenig geöffnet, sowie die



Niveauflasche nicht allzu hoch gehoben werden. Ist die Kohlensäure nahezu aus dem Meßgefäß verdrängt, so bringt man das Quecksilber in Meßgefäß und Niveauflasche in Gleichgewichtsstellung und behält diese Stellung auch bei, bis die Kohlensäure vollständig in die Bürette getrieben ist, worauf der Hahn *b* wieder geschlossen und der Luftgehalt der Kohlensäure an der Bürette abgelesen wird. Das Resultat wird durch eine zweite Bestimmung kontrolliert. Ein Ausspülen des Meßgefäßes nach jeder Bestimmung ist nicht nötig, wenn man darauf achtet, daß keine Kalilauge aus der Bürette in das Meßgefäß fließt, was sehr leicht vermieden werden kann. Sollte der Fall infolge von Unachtsamkeit einmal eintreten, so muß eine Spülung des Apparates erfolgen, die aber ebenso wie die Bestimmung des Luftgehaltes der Kohlensäure nur wenige Minuten erfordert. Ist eine Spülung nötig, so läßt man die Kalilauge in das Niveaugefäß zurücklaufen und ersetzt die Lauge durch Wasser, womit zunächst die Bürette und dann das Meßgefäß ausgespült wird. Die Niveauflasche *D* dient hierbei als Pumpe. Das Spülwasser läßt man durch den Stopfen des Dreieghahns *b* ablaufen, nachdem man die Verbindung zwischen *b* und *d* gelöst hat.

Das Ablesen des Luftgehaltes wird erschwert, wenn die Luft sich in kleinen Bläschen in der Bürette sammelt. In diesem Falle saugt man durch den Hahn *a* der Bürette einige Tropfen Weingeist in die Bürette, worauf der Schaum zusammenfällt. Um die Schaumbildung zu verhindern, kann man eventuell der Kalilauge vorher 20—25% Weingeist zusetzen. Das Prinzip des Apparates läßt sich auch bei anderen gasanalytischen Arbeiten benutzen. (Der Apparat wird von der Firma Dr. Bachfeld & Co., Frankfurt a. M. in den Handel gebracht.) [A. 121.]