

# Über eine Fehlerquelle bei der Elementaranalyse von Kohlen, die eine größere Menge kohlensaure Erden enthalten.

Von Dr. KNUBLAUCH, Köln-Ehrenfeld.

(Eingeg. 19./10. 1916.)

Über den Einfluß der kohlensauren Erden in Kohlen und minderwertigen Brennstoffen auf die Bestimmung des Kohlenstoffes und Sauerstoffs durch Elementaranalyse findet sich in der Literatur nichts verzeichnet. Da der dadurch entstehende Fehler recht groß sein kann und dann nicht zu vernachlässigen ist, so teile ich meine Erfahrungen darüber mit, namentlich auch in bezug auf die Heizwertbestimmung durch Elementaranalyse. Stimmt diese mit einer exakten calorimetrischen Bestimmung nicht genügend überein, so ist der Fehler in der Ausführung der Elementaranalyse zu suchen. Neben genauer Bestimmung der Elemente, namentlich auch des Schwefels und Stickstoffs<sup>1)</sup>, muß ev. auch der durch den Kohlensäuregehalt der mineralischen Stoffe in der Kohle verursachte Fehler berücksichtigt und auf Grund der Kohlensäurebestimmung korrigiert werden.

Verschiedene Beobachter sprechen sich dahin aus, daß die calorimetrischen Heizwertbestimmungen mit den aus der Elementaranalyse ermittelten, genügend übereinstimmen — in beiden Fällen natürlich ein *praktisch genaueres* Arbeitsergebnis und *richtige Korrekturen* vorausgesetzt. — Erspart man sich aber bei der calorimetrischen Untersuchung die Korrektur für Schwefelsäure und Salpetersäure oder die Bestimmung des Verbrennungswassers und berechnet dies aus dem durchschnittlichen Wasserstoffgehalt der betreffenden Kohlenart, wie das vorgeschlagen ist, so ergibt ohne Zweifel die exakte Elementaranalyse — selbstredend mit Bestimmung von Schwefel und Stickstoff — zuverlässigere Resultate, und es ist zu betonen, daß die Sicherheit durch die hier in Rede stehende Korrektur betrifft Kohlenstoff und Sauerstoff bzw. disponiblen Wasserstoffs bei manchen Proben noch erhöht wird.

Es ist auffallend, daß man häufig eine gewisse Schüchternheit vor der Elementaranalyse beobachtet, und daß zu deren Ausführung mit besonderer Ängstlichkeit geschritten wird, während diese Untersuchung doch zu den elegantesten Experimenten zählt. Allerdings dürfte es schon manchem Analytiker vorgekommen sein, daß die Summe der einzelnen Bestimmungen sich schlecht fügt zu „dem Rest als O“, und die Untersuchung sogar mehrmals wiederholt werden muß. Zur Klärung der Frage einer genaueren Kohlenstoff- und Sauerstoffbestimmung in manchen Kohlen soll diese Arbeit mit beitragen.

Da man bei der calorimetrischen Untersuchung nicht auch „auf 100“ zu rechnen braucht, so macht sich da ein Fehler bei der ersten Bestimmung nicht so leicht bemerkbar. In nicht durchaus geübter Hand und bei nicht genauen Korrekturen und nicht durchaus zuverlässiger Bestimmung des Wasserwertes des Calorimeters kommen hier leicht größere Fehler vor als bei der Elementaranalyse, die jeder Chemiker schon während des Studiums ausführt. Über Irrtümer und Fehler bei der Heizwertbestimmung von Brennstoffen macht auch Langbein<sup>2)</sup> interessante Mitteilungen, dessen reiche Erfahrung in bezug auf calorimetrische Untersuchungen niemand erreicht haben dürfte.

Ist es auch bei der immer sicherer ausgebildeten calorimetrischen Methode erklärlich, daß diese namentlich von Speziallaboratorien, welche darin die nötige Übung und Sicherheit besitzen, der Elementaranalyse vorgezogen wird, so ist letztere doch für die Heizwertbestimmung keineswegs verlassen, und es fehlt auch noch zur Zeit nicht an Stimmen, welche dieser das Wort reden, zumal die Zeitsparnis bei der calorimetrischen Untersuchung namentlich da, wo dieselbe nur von Zeit zu Zeit vorkommt, überschätzt wird. Es wird meist übersehen, daß die Bestimmungen für

<sup>1)</sup> Über Bestimmung des N in Kohlen s. Knublauch, J. f. Gasbel. 55, 713 [1912] und Angew. Chem. 26, I, 425 [1913]. Hier kommen große Fehler vor, wie auch aus dem oft so hohen Säureverbrauch beim blinden Versuch zu erschen ist.

<sup>2)</sup> Rückblicke auf die Tätigkeit des öffentlichen chemischen Spezial-Laboratoriums für calorimetrische Untersuchungen von Dr. Langbein in Niederlößnitz bei Dresden (Niederlößnitz, Sommer 1906).

die verschiedenen Korrekturen den Zeitaufwand für die beiden calorimetrischen Versuche wesentlich erhöhen, so die Ermittlung der gebildeten Salpetersäure und Schwefelsäure und namentlich des Verbrennungswassers, durch Elementaranalyse. Wird nun diese doch ausgeführt für die Wasserstoffbestimmung (was doch bei Brennstoffen von unbekannter Herkunft und hohem Aschengehalt erst recht nötig ist), so ist der C-Gehalt leicht mitbestimmt, und dem Zeitaufwand für den calorimetrischen Versuch, einschließlich Bestimmung von Salpetersäure und Schwefelsäure steht dann nur die für die Wägungen des Kaliapparates und die Ermittlung von S und N und ev. der CO<sub>2</sub> nötige Zeit gegenüber, Bestimmungen, die in geübter Hand wenig Zeit erfordern, da während des Glühens und Zersetzens andere Arbeiten erledigt werden können.

Daß diese Frage auch Kreise beschäftigt, die diese Untersuchungen fortwährend ausführen, und das auch noch in neuerer Zeit, beweist u. a. eine Verhandlung der Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute am 23./3. 1912 (Bericht Nr. 9). Hier hebt Wenzelius zunächst die Zuverlässigkeit der calorimetrischen Bestimmung in der Hand eines geübten Chemikers hervor und bemerkt, daß mehr als vier an einem Tage nicht zu erledigen seien, sämtliche Bestimmungen müßten doppelt ausgeführt werden; auch sei die Anschaffung ziemlich kostspielig, man müsse für die Maierische Bonibe (innen nicht platinert, sondern emailliert) etwa 1500 M rechnen. W. wirft die Frage auf, ob es nicht praktischer wäre (da die Bestimmung des Heizwertes einer Kohle zwei Versuche in der Bombe und eine Elementaranalyse für die Wasserbestimmung nötig macht), die Elementaranalyse vollständig durchzuführen, da man so ganz von dem calorimetrischen Versuche mit der Bombe absiehen und den Heizwert nach der Dulong-schen Formel ermitteln könne. W. führt dann 22 Kohlenproben an, mit welchen er die Verbrennungswärme mit dem Calorimeter und nach der Elementaranalyse bestimmte. Hiervon weichen 16 Proben ganz unwesentlich ab (0,1 bis 0,5%), und die größte Differenz bei den übrigen 6 Proben beträgt 1,85%. Bei Berücksichtigung der hier in Rede stehenden Korrektur bezüglich des CO<sub>2</sub>-Gehaltes in der Kohle dürfte häufig eine noch bessere Übereinstimmung erreicht werden.

Kalk und Mg der Kohle sind häufig zu einem nicht unbedeutenden Teil an Kohlensäure gebunden. Dieselbe entweicht aus dem CaCO<sub>3</sub> bei etwas über 600° (aus der MgCO<sub>3</sub> schon bei über 300°). Da die Kohle bei der Elementaranalyse im Sauerstoffstrom verbrannt wird, so ist die Temperatur, abgesehen von der äußeren Erhitzung des Rohres, höher, so daß diese CO<sub>2</sub> im Kaliapparat mit zur Wägung kommt. Dadurch entstehen folgende Fehler:

1. Der C-Gehalt fällt stets um  $\frac{8}{11}$  der an diese Basen gebundenen CO<sub>2</sub> zu hoch aus, was recht erheblich sein kann (bei Probe 1 z. B. 1,00%; S. 493).

2. Falls als Asche der bei der Elementaranalyse im Schiffchen zurückbleibende Rückstand angenommen wird, was sich allerdings nur bei hohem Aschengehalt empfiehlt (s. unten 21,95 und 68,70%), so berechnet sich der O-Gehalt um die CO<sub>2</sub> der kohlensauren Erden zu hoch und um  $\frac{8}{11}$  dieser CO<sub>2</sub> zu niedrig, so daß  $\frac{8}{11}$  der CO<sub>2</sub> von O zu subtrahieren ist; bei Probe Nr. 1 beträgt z. B. die Differenz  $93,20 \times 0,04 = 3,73 \times \frac{8}{11} = 2,71\% O$ , (S. 493).

Ferner betrug die Asche der Kohle Nr. 3 nach dem Glühen über dem Gebläse (entsprechend im Schiffchen bei der Elementaranalyse) a) 11,05% und nach dem Erhitzen mit kohlensaurem Ammoniak (s. unten ad 3) b) 12,20%, Differenz = 1,15%. Vom O-Gehalt der Elementaranalyse nach a) berechnet, ist somit  $1,15 \times \frac{8}{11} = 0,84\%$  zu subtrahieren. Genügend überein stimmt damit die Berechnung aus dem CO<sub>2</sub>-Gehalt derselben Probe =  $27,8 \times 0,04 \times \frac{8}{11}$  gleich 0,81%, die vom O zu subtrahieren sind, um das Mehr durch die Kohlensäure und den Ausfall an C durch dieselbe auszugleichen. (Bei der Aschenbestimmung in der Muffel dürfte alle CO<sub>2</sub> ausgetrieben werden, und sich der Fehler wie in diesen beiden Beispielen stellen. Nach dem nachstehend unter ad 3) Gesagten kann durch kohlensaures Ammoniak der Fehler ausgeglichen und der O-Gehalt richtig berechnet werden.)

3. Bei Bestimmung der Asche im Porzellantiegel<sup>3)</sup> über dem Bunsenbrenner wird je nach Temperatur und Zeit mehr oder weniger CO<sub>2</sub> ausgetrieben (in der Muffel mehr, ev. alle CO<sub>2</sub>), so daß der O-Gehalt dementsprechend um eine unbekannte Größe zu hoch gefunden wird, und so eine Korrektur ohne weiteres nicht möglich ist. Es empfiehlt sich deshalb, vor der Berechnung des O als Differenz die Asche mit etwas kohlensaurem Ammoniak zu erhitzen, zuletzt ziemlich stark mit direkter Flamme, aber nicht bis zum Glühen.

So ergab bei Kohle Nr. 3 die Aschenbestimmung mit dem Bunsenbrenner 11,80% und nach Behandeln mit kohlensaurem Ammoniak 12,20%. Diese Differenz von 0,40% kann natürlich je nach Temperatur und Zeit sehr verschieden sein, und die Berechnung des O aus der Asche direkt, wie das üblich ist, gibt so Fehler von verschiedener Größe. Beim Behandeln der Asche mit kohlensaurem Ammoniak ist eine Korrektur nach dieser Richtung somit nicht nötig; man hat nur von dem durch Elementaranalyse gefundenen C den der Kohlensäure der Kohle äquivalenten C (3/11 CO<sub>2</sub>) zu subtrahieren und dieselbe Größe dem O zu addieren. (Berechnung s. weiter unten.)

Umgekehrt könnte man auch die CO<sub>2</sub> der Asche durch Glühen vor dem Gebläse vollständig austreiben und von dem dann berechneten O die CO<sub>2</sub> der Kohle und vom C 3/11 dieser CO<sub>2</sub> subtrahieren.

Da die Zusammensetzung der Asche naturgemäß sehr verschieden ist, so kann man aus deren Menge natürlich nicht auf die Menge CO<sub>2</sub> schließen, aber bei geringem Aschengehalt kann natürlich die Korrektur unterbleiben, denn auch im ungünstigsten Falle ist dann der durch CO<sub>2</sub> verursachte Fehler ohne Bedeutung.

Nachstehend ist die Kohlensäure einer Reihe Kohlen und minderwertiger Materialien von verschiedener Herkunft und mit sehr verschiedenem Aschengehalt aus je 5 g in ccm bei 0° aufgeführt und zugleich der Aschengehalt, woraus auch zu ersehen ist, daß Kohlensäure und Asche keineswegs in einem bestimmten Verhältnis stehen. So gibt die Gas-kohle Nr. 3 bei 11,8% Asche 27,8 ccm CO<sub>2</sub> und die Waschberge Nr. 4 bei der sechsfachen Menge Asche weniger CO<sub>2</sub>. Ebenso gibt die Kohle 10 mit sehr hohem Aschengehalt nur 5,24 ccm Kohlensäure, Probe 1 mit weniger als zwei Dritteln Asche aber 93,2 ccm CO<sub>2</sub>. Der CO<sub>2</sub>-Gehalt dieser 12 Proben schwankt von 93,20 bis 1,18 ccm CO<sub>2</sub> pro 5 g, entsprechend 1,0 bis 0,013% C (ccm × 0,0107).

Die Bestimmungen ergaben, nach dem CO<sub>2</sub>-Gehalt geordnet:

Nr.	5 g Nr.	CO <sub>2</sub> ccm b. 0°	% Asche im Porzellantiegel mit Bunsenbrenner	
1	93,20	18,50	Kohle	
2	39,82	62,50	Waschberge	
3	27,80	11,80	Gaskohle	
4	25,23	68,70	Waschberge	
5	16,80	11,10	Gaskohle	
6	15,93	21,95	Kohle	
7	7,55	6,60	Kohle	
8	6,71	10,60	Gaskohle	
9	6,06	16,87	Kohle	
10	5,24	29,96	Kohle	
11	2,28	8,15	Gaskohle	
12	1,18	7,50	Gaskohle	

Aus den ccm CO<sub>2</sub> bei 0° aus 5 g Kohle erhält man die Prozente C und CO<sub>2</sub>.

$$\frac{\text{ccm} \times 1,9663 \text{ mg}}{1000} \times 20 \times \frac{3}{11} \text{ d. ist ccm} \times 0,0107 + \% \text{ C,}$$

$$\text{und } \frac{\text{ccm} \times 1,9663 \times 20}{1000} \text{ d. ist ccm} \times 0,04 = \% \text{ CO}_2.$$

So ist z. B. in Probe 1 = 93,20 ccm × 0,0107 = 1,00% C und 93,20 × 0,04 = 3,73% CO<sub>2</sub> und in Probe 2 = 39,82 ccm × 0,0107 = 0,43% C und 39,82 × 0,04 = 1,60% CO<sub>2</sub>.

Als Beispiel für die Fehlerquelle aus dem CO<sub>2</sub>-Gehalt mag die Elementaranalyse der Probe Nr. I angeführt werden.

<sup>3)</sup> Für genaue Aschenbestimmungen sollten Platingeräte nicht verwendet werden, da das Gewicht des Platins je nach Reinheit beim längeren Glühen abnimmt.

Dieselbe ergab (Aschenbestimmung im Porzellantiegel mit dem Bunsenbrenner):

	I direkt	II korrigiert
Kohlenstoff . . . . .	72,41	71,41
Wasserstoff . . . . .	3,45	3,45
Sauerstoff . . . . .	1,94	2,54
Schwefel . . . . .	2,01	2,01
Stickstoff . . . . .	0,95	0,95
Asche . . . . .	18,50	18,90
Feuchtigkeit . . . . .	0,74	(einschließlich 0,40 CO <sub>2</sub> ) <sup>4)</sup>
	100,00	100,00

Die korrigierten Werte für C und O sind unter II aufgeführt. Da aus 5 g Kohle 93,2 ccm CO<sub>2</sub> bei 0° erhalten werden, so ist vom C = 93,2 × 0,0107 d. i. 1,0% C abzuziehen.

In diesem Falle war die Asche vor Berechnung des O nicht mit kohlensaurem Ammoniak behandelt. „Angenommen“ es wären hier, wie bei der Aschenbestimmung in Kohle 3 (linke Spalte) auch 0,40% CO<sub>2</sub> entwichen, so ist von O = 0,40 minus 1,0 C zu subtrahieren, d. ist 0,60% zu addieren. Wie schon oben gesagt, kann man sich mit einer solchen „Annahme“ natürlich nicht begnügen, der Fehler kann bei dieser Kohle bis zu (93,2 × 0,04 × 8/11) = 2,71% O betragen; die Korrektur muß nach den Angaben unter 3. vorgenommen werden.

Der Heizwert der Kohle berechnet sich:

$$\text{ad I. (nicht korrigiert)} = 6818 \text{ WE. (Wasser als Dampf)}$$

$$\text{ad II. (korrigiert)} = 6709 \text{ WE. (Wasser als Dampf)}$$

$$\text{Differenz } 109 \text{ WE.}$$

Von dieser Differenz kommen 81 WE. auf den durch die Kohlensäure der Kohle zu hoch gefundenen C-Gehalt, und 28 WE. auf den um 0,60% zu niedrig berechneten O. Man ersieht schon hieraus, wie durch Nichtbeachtung der kohlensauren Erden bedeutende Fehler entstehen können.

Verfährt man nach 3., indem man vor Berechnung des O aus der Differenz die Asche mit etwas kohlensaurem Ammoniak erhitzen, so besteht die ganze Korrektur darin, daß vom gefundenen C das der CO<sub>2</sub> entsprechende Gewicht C subtrahiert und das gleiche Gewicht dem O addiert wird. Beträgt z. B. die CO<sub>2</sub> 3,67% entsprechend 1,0% C, und ist durch Elementaranalyse gefunden 71,00% C und 4,00% O (als Differenz nach dem Behandeln der Asche mit kohlensaurem Ammoniak), so sind die korrigierten Werte 70,00% C und 5,00% O.

Verfährt man umgekehrt, indem man vor der O-Berechnung alle CO<sub>2</sub> aus der Asche austreibt, so ist vom C = 3/11 und vom O = 8/11 der CO<sub>2</sub> zu subtrahieren, somit 71,0 C minus (3,67 × 3/11) = 70,0% C und (4,00 + 3,67) minus 3,67 × 8/11 = 5,00% O.

Die oben aufgeführten Kohlenproben kamen zur Untersuchung, wie dieselben gerade eingesandt wurden. Entstehen nun hier bei der geringen Zahl Proben (abgesehen von der Differenz bei der O-Bestimmung) beim C schon Fehler von 0,43% (Nr. 2) und von 1,00% (Nr. 1), so ist ein noch größerer Einfluß durch die CO<sub>2</sub> keineswegs ausgeschlossen. Bei der so einfachen und raschen Bestimmung in der unten beschriebenen Weise sollte man sich, wo der Aschengehalt nicht gering ist, Aufschluß über diesen Punkt verschaffen, auf jeden Fall aber dann, wenn es sich um den Heizwert handelt.

Es ist noch die Frage aufzuwerfen, ob die in der unten beschriebenen Weise bestimmte Kohlensäure auch an Kalk

<sup>4)</sup> Auch bei Berechnung der brennbaren Substanz ist in solchen Fällen (Asche + entwickele CO<sub>2</sub>) einzusetzen, anderenfalls können größere Differenzen entstehen, so bei Probe 1 bis zu fast 3,73%, bei Probe 2 bis fast 1,60% und bei Nr. 3 und 4 von ca. 1%. Bei hoher Temperatur erhält man bei Nr. 1 18,90 - 3,73 = 15,17% Asche, dieselbe Menge aber auch bei einer Kohle mit 15,67% Asche, wenn 0,50% CO<sub>2</sub> darin vorhanden sind. In beiden Fällen ist der Aschengehalt „scheinbar“ gleich (ohne Korrektur für die entwickele Kohlensäure), differiert aber um 18,90 - 15,67 = 3,23%, ein Fehler, der sich auf die brennbare Substanz überträgt. Wird bei niedrigerer Temperatur eingäschert, so sind die Fehler ohne Korrektur von verschiedener Größe.

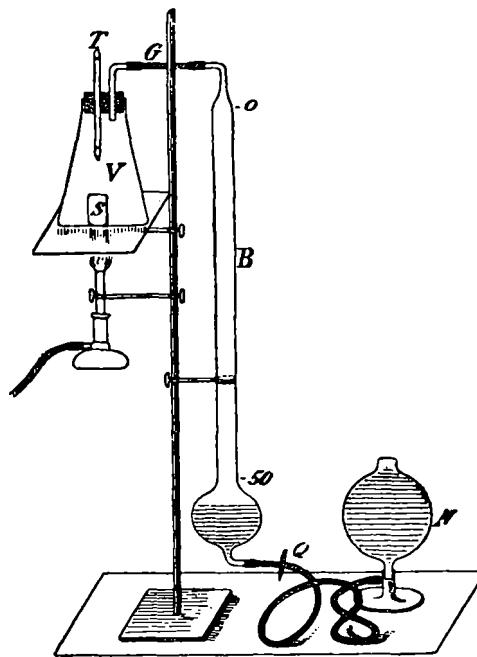
(Bei Berechnung des K. W. nach der Goutalschen Formel ist diese Korrektur auch zu berücksichtigen bezüglich der Größen von V. u. a.).

(Mg) gebunden ist und so bei der Elementaranalyse vollständig in dem Kaliapparat mit gewogen wird, oder ob und inwieweit das nicht der Fall ist beim Vorhandensein von kohlensauren Alkalien. Um dieses festzustellen, wurde die Asche von je 2,5 g der Proben 2, 3 und 5 noch im Verbrennungsrohr im Sauerstoffstrom erhitzt und in gleicher Weise auf Kohlensäure untersucht. Es wurden erhalten aus der Asche auf 5 g Kohle bezogen

	CO <sub>2</sub> b. o°	entsprechend % C
Probe Nr. 2	2,60 ccm	0,028
" " 3	1,83 "	0,020
" " 5	0,54 "	0,006

Es ist dies somit gegen die Kohlensäure aus diesen Kohlen direkt (39,82, 27,80 und 16,80 ccm) sehr gering, und die Resultate werden hier nur um 0,028 bis 0,006% C dadurch niedriger, daß die CO<sub>2</sub>, welche bei der Elementaranalyse in der Asche bleibt, als C mit subtrahiert wird; von der Bestimmung der Alkalien gebundenen CO<sub>2</sub>, welche in der im Rohre ausgeglühten Asche zurückbleibt, kann man somit bei Stein Kohle absehen.

Für die bei der Verbrennung eintretende Veränderung der Asche durch den S- und N-Gehalt der Kohle ist nicht so leicht auch eine zutreffende Korrektur einzusetzen. Soweit der Schwefel nicht in flüchtiger Form ausgetrieben wird, oder als schwefelsaures Salz vorhanden ist, entweicht für die gebildete Schwefelsäure CO<sub>2</sub>, so daß das Gewicht praktisch gleich bleibt (480 : 44CO<sub>2</sub>). Dies gilt auch von der aus dem Schwefelkies entstehenden SO<sub>3</sub>, während das gebildete Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gegen das Fe<sub>2</sub> die Asche etwas verringert und den O entsprechend erhöht; da aber nur ein Achtel hiervon auf den disponiblen H entfällt, so kann der Einfluß des S vernachlässigt werden, ebenso der des N, da es sich hiermit ähnlich verhält. Aber ohne Zweifel wird die Korrektur für die CO<sub>2</sub> nicht selten zu einer genaueren Elementaranalyse oder Heizwertbestimmung führen.



Die Bestimmung der CO<sub>2</sub> führt ich bei diesen Substanzen in der abgebildeten Vorrichtung aus, wobei auf möglichste Einfachheit und rasche Ausführung Rücksicht genommen ist. Indessen lassen die Resultate für diesen Zweck nichts zu wünschen übrig. Wer es vorzieht, kann ja auch die CO<sub>2</sub> nach anderen Methoden bestimmen.

Der rechtwinklige Ansatz an der Bürette B ist durch ein Stück Schlauch G (ca. 10 cm) mit dem oben weiten Gefäß V verbunden, damit man dieses leicht bewegen kann. Man gibt 5 g fein zerriebene Kohle und 5 ccm Wasser in V und bringt dann das bis etwa zur Hälfte mit 5 ccm Salzsäure angefüllte Gläschen S (gleiche Teile konz. HCl und Wasser) mit einer Pinzette auf den Boden von V. Man stellt das Wasser in B auf an nähernd 0 ein, setzt den mit einem Thermometer T versehenen

Gummistopfen in V ein, wartet kurze Zeit, bis die Temperatur konstant geworden ist, und gleicht dann mit der Niveauflasche den Druck aus. Nachdem der Stand in der Bürette und die Temperatur notiert ist, neigt man V, so daß die Säure durch Umkippen von S entleert wird, und erwärmt V nach und nach zum Kochen bei dauernd geöffnetem Quetschhahn Q, indem man N mit dem Sinken des Wassers in B nach und nach niedriger stellt. Man erhitzt nicht zu rasch und kochte nicht zu lebhaft, damit das Kohlenpulver nicht zu hoch steigt, und der Wasserdampf vor Austritt aus V kondensiert wird; durch Umschwenken von V kann man die Kohle von der Wandung abspülen. Die Bürette ist von 0 bis 50 ccm eingeteilt, unten aber mit einer Kugel von 100 bis 150 ccm Fassungsraum versehen, weil durch die hohe Temperatur und den Wasserdampf in V das Gasvolumen auch bei wenig CO<sub>2</sub> zunächst recht groß wird.

Nachdem etwas abgekühlt ist, stellt man V in kaltes Wasser, indem man N bei geöffnetem Quetschhahn nach und nach hebt; sobald die Anfangstemperatur wieder genau erreicht ist, liest man den Stand der Bürette ab. Es braucht kaum erwähnt zu werden, daß die Versuche an einem vor Temperaturwechsel geschützten Orte auszuführen sind; nach der nötigen Kühlung von V ist dann auch in B die Anfangstemperatur wieder eingetreten. Kleine Temperaturdifferenzen sind hier nicht von Bedeutung, da 1 ccm nur 0,0107% C entspricht, ein Wasseranteil um B ist daher nicht nötig; Barometerstand und Tension können hier unberücksichtigt bleiben.

So ergaben z. B. 5 g der Probe Nr. 2

$$\begin{array}{lcl} \text{Stand der Bürette nach auf-} & & \\ \text{gesetztem Stopfen} & = 1,80 \text{ ccm bei } 16^\circ \\ \text{nach dem Versuch und Ab-} & & \\ \text{kühlen auf } 16^\circ & = 44,10 \text{ ccm} \\ & & \hline \\ & & = 42,30 \text{ ccm CO}_2 \text{ bei } 16^\circ \end{array}$$

entsprechend = 39,82 ccm CO<sub>2</sub> bei 0° × 0,0107 = 0,43% C.

Sollte bei dem Versuche mehr CO<sub>2</sub> als bis zur Marke 50 ccm erhalten werden, so ist derselbe mit weniger Substanz zu wiederholen.

Bei Kohle Nr. 1 wurden

$$\begin{array}{lcl} \text{aus } 2,5 \text{ g erhalten} & = 49,5 \text{ ccm bei } 16^\circ \\ \text{entsprechend aus } 5 \text{ g} & \\ \text{erhalten} & = 99,0 \text{ ccm bei } 16^\circ \\ & = 93,2 \text{ ccm bei } 0^\circ \times 0,0107 = 1,00\% \text{ C.} \end{array}$$

Man könnte auch eine Bürette von 100 ccm wählen, die Vorrichtung ist dann aber bei längerer Bürette nicht so handlich, und bei weiterer Bürette ist das Resultat weniger genau.

Es kommt vor, aber sehr selten, daß die entwickelte CO<sub>2</sub> eine geringe Menge Schwefelwasserstoff enthält. Bei dem großen Luftüberschuß ist nach Beendigung des Versuches nur noch ein Teil davon vorhanden. Es lohnt sich somit nicht, den Apparat für die Trennung der beiden Gase viel komplizierter zu gestalten. [A. 121.]

## Bestimmung des Broms und Jods in Gegenwart von Chloriden.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Schluß von S. 480.)

Bezüglich der Jodbestimmung sollen hier folgende Angaben Platz finden.

1. Am einfachsten läßt sich in einem löslichen Jodid die Menge des Jods bestimmen, wenn man zur angesäuerten Lösung etwas Nitritlösung hinzufügt, dann für das Unschädlichmachen des überschüssigen Nitrits mit Verwendung von Harnstoff sorgt, endlich das ausgeschiedene Jod in üblicher Weise mißt.

Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich wie folgt: Man gibt in eine Glasstopfelflasche von etwa 150 ccm Inhalt 50 ccm von der Jodidlösung, fügt 25 ccm Tetrachlorkohlenstoff hinzu, säuert die Flüssigkeit mit 0,5 ccm (10 Tropfen) 10%iger Salzsäure an und träufelt zuletzt 2 Tropfen Natriumnitritlösung (1%) in die Flasche. Man läßt nun unter öfterem Durchschütteln eine halbe Stunde stehen, streut dann in die Flasche 1 g reinsten Harnstoff, schüttelt wieder