

Zeitschrift für angewandte Chemie

Band I, S. 225—232

Aufsatzteil

22. Juli 1919

Die fossilen Brennstoffe und ihre Verwertung in den Kriegsjahren 1914—1918.

Von Dr. A. FÜRTH.

(Fortsetzung von Seite 221.)

Verwendung der technischen Gasarten.

Die Frage, ob für gewerbliche Betriebe Wassergas oder Leuchtgas wirtschaftlicher ist, beantwortet Güntner (Z. Gas & Wasser 54, 514—517) so, daß hierfür der Leuchtgaspreis maßgebend ist, und daß das Verhältnis der Heizwerte der beiden Gasarten entsprechend berücksichtigt werden muß. H. Strache (Z. Gas & Wasser 55, 72—75) stellt Einzelheiten in diesem Aufsatz richtig. E. Scott-Snell (J. of Gaslight 126, 708—710) vergleicht Steinkohlen- und Beningas miteinander sowohl bezüglich der Heizwerte als auch in Hinblick auf die Kosten. Eine Anregung betreffend den Zusatz von Acetylen zum Leuchtgas in der Schweiz beantwortet die Lichtmeß- und Heizkommission des Schweiz. Vereins von Gas- und Wasserfachmännern (Schweiz. Wasserwirtschaft 10, 21—28) dahin, daß erstens die Carbidmengen nicht hinreichen, und zweitens der Preis des Zusatzes zu hoch ist, denn die Acetylenwärmeeinheit kostet mehr als das Doppelte der Steinkohlengaswärmeeinheit. — Die Verwertung der Hochofengichtgase soll sich nach Rummel (Z. Ver. D. Ing. 58, 1153—1160, 1216—1221 am wirtschaftlichsten gestalten, wenn vor allem die Kraftwerksbetriebe (Windgebläse, Strom, Stahlwerksgebläse) damit gespeist werden. Dann kommen hierfür in Betracht die Martin- und Walzwerköfen, und erst wenn keine solche Absatzmöglichkeit mehr besteht, Verfeuerung unter Dampfkessel. Bei den Koksofengasen ist die Reihenfolge der Verwertung: Beleuchtung, Gasmaschinen, Martinöfen und ebenfalls an letzter Stelle Dampfkessel. Sehr ausführliche Mitteilungen über die Reinigung und Verwendung von Hochofengasen macht auch J. E. Johnson jr. (Metallurg. Chem. Eng. 12, 685—692, 750 bis 769). Mit der Zusammensetzung und Verwertung von Generatorgas befassen sich Tooke (J. Soc. Chem. Ind. 36, 309—316) und Steere (Metallurg. Chem. Eng. 16, 695—699).

K. Hermann (Braunkohle 16, 365) erörtert die Möglichkeit des Betriebes von Lokomotiven durch Gas, die allerdings nur dort besteht, wo Gas als Abfall- oder Nebenerzeugnisse zur Verfügung stehen. — Wie selbst die Rauchgase nach Abgabe ihrer fühlbaren Wärme verwertet werden können, zeigt Harker (J. Soc. Chem. Ind. 34, 157—159): ihr geringer Sauerstoffgehalt macht sie für Feuerlöschzwecke verwendbar. Nach Zugabe irgendeines Desinfiziums lassen sie sich auch zum Ausräuchern benutzen.

E. Hofmann (Stahl u. Eisen 36, 597—603, 650—654) zeigt, welchen Einfluß der Wasserdampfgehalt der Gichtgase bei ihrer Verwendung ausübt, und welche Maßnahmen zur Niederschlagung des Wassers aus dem Gase ergriffen werden müssen. W. Hopf (Z. f. Dampfk. Betr. 39, 105—106, 113—114) stellt Formeln für die bei der Mischung von Gasen mit Wasserdampf auftretenden Verhältnisse auf und zeigt ihre Anwendung an konkreten Beispielen.

Die Voraussetzung für eine wirtschaftliche Verbrennung von technischen Gasen bilden zweckmäßig angeordnete Brenner, die eine weitgehende Regulierung zulassen. Ein solcher Brenner für Hochofengas ist der von Bradshaw-Huossener (The Iron Age 1915, 612), dessen Mischdüse nach außen erweitert geformt ist, so daß eine Diffusorwirkung erreicht wird. Für drehbare Trommeln hat R. Bergmans (D. R. P. 306 506) eine Düse konstruiert, deren Mundstück an der Einmündung in den drehbaren Eintrittsstutzen der Trommel so gestaltet ist, daß ein Gasstrahl erzeugt wird, dessen Druck dem Außendruck gleich ist. Zu diesem Zweck ist in dem kreiskegelförmigen Düsenmundstück ein hohler, verstellbarer Regelungskreisegel angeordnet, der in der Nähe der Spitze durchbohrt, und dessen Innenraum durch die Spindel und einen Schlauch mit einem U-förmigen Glasrohr verbunden ist, dessen andere Seite mit dem Außenraum der Düse in Verbindung steht. — Automatische Temperaturregler für Gasfeuerstätten beschreibt Albrecht

(J. f. Gasbel. 59, 113—117), insbesondere auch einige mit festen Ausdehnungskörpern.

Über die Erfahrungen, die mit der Oberflächenverbrennung in technischen Großfeuerungen gemacht worden sind, liegen verschiedene Berichte vor. Doppelstein (Mitteilung aus der Kokereikommission, Glückauf 50, 525—536) gibt auf Grund von Versuchen, die mit Bone-Kesseln auf der Kruppschen Zeche Hannover angestellt worden sind, das Urteil ab, daß diese Kessel sich für Dauerbetrieb nicht eignen, und regt Verbesserungen an. Hilliger (Z. f. Dampfk. Betr. 38, 115—118) zeigt, daß bei den von der Berlin-Anhaltischen Maschinenbau-A.-G. erbauten neuesten Konstruktionen gar nicht nach dem Prinzip der Oberflächenverbrennung gearbeitet wird, da nur die den Verbrennungsraum verlassenden Verbrennungsgase den mit Schamotte gefüllten Raum durchziehen. Er regt an, solche Konstruktionen auch für Kohlenfeuerung zu verwenden. Siemens & Halske (D. R. P. 291 782) bringen ein Verfahren, um die bei thermochemischen Reaktionen in geschlossenen Räumen auftretenden brennbaren Gase als Heizmittel für den Prozeß selbst auszunutzen, indem man sie in der den geschlossenen Raum umgebenden Kontaktglühmasse zur flammenlosen Verbrennung bringt.

A. Frank (Z. kompr. fl. Gase 16, 67—68) regt an, den bei den Stickstoffgewinnungsverfahren als Nebenprodukt gewonnenen Sauerstoff dem Leuchtgas beizumischen und zur Erhöhung der Flammentemperatur und damit der Lichtstärke am Gasglühlicht zu verwenden. — H. Strache (Z. kompr. fl. Gase 41, 1—10, 17—21) entwickelt ein neues Verfahren zur Bestimmung des Nutzeffektes eines Gasheizofens, das darin besteht, daß durch eine freibrennende Gasflamme jene Wärmenenge ermittelt wird, die in dem beheizten Raume die gleiche Temperaturveränderung hervorruft wie der zu untersuchende Ofen. Der Nutzeffekt eines Gasofens darf ferner nur in Verbindung mit dem Grade der Sicherheit betreffs der Wasserdampfkondensation beurteilt werden. Als solcher gilt der Temperaturüberschuß des Abgasgemisches über dessen Taupunkt in Celsiusgraden. — Gaskocher untersucht H. Hiller (Z. kompr. fl. Gase 55, 364—368) auf den Gasverbrauch in Stundenlitern, auf den oberen Heizwert des Gases, auf den oberen Heizwert des Gas-Luftgemisches und auf die Luftmenge, die zugesetzt werden muß, um den Brenner zum Rückschlagen zu bringen.

Daß dem Leuchtgas häufig schädliche physiologische Wirkungen mit Unrecht zur Last gelegt werden, erhellt aus einem Aufsatz von P. Sorauer (Landw. Jahrb. 48, 279), wonach die bisher als Merkmal der Leuchtgasvergiftung von Pflanzen bekannte sog. Blaufärbung der Wurzeln nur auf Sauerstoffmangel zurückzuführen ist, der auch auf andere Weise eintreten kann, wie z. B. bei Vertorfung.

An dieser Stelle sollen auch die Verfahren verzeichnet werden, nach denen in technischen Gasen einzelne Bestandteile durch chemische Veränderungen angereichert oder in andere Verbindungen umgewandelt werden. Diese Umwandlungen geschehen in den meisten Fällen unter Anwendung von Katalysatoren. Nach den D. R. P. 292 615, 293 943 und 297 258 stellt die Badische Anilin- und Sodafabrik Wasserstoff aus Wassergas oder ähnlichen Gasgemischen durch Umsetzung des Kohlenoxyds mit Wasserdampf unter katalytischer Einwirkung von feinverteilten Oxyden der Eisengruppe her. Unter Umständen kann anstatt Wasserstoff Methan gebildet werden. Es ist dies namentlich der Fall, wenn man bei dem Verfahren einen größeren Wasserdampfüberschuß vermeidet und bei Temperaturen arbeitet, die 450° nicht wesentlich überschreiten. Es wird vermutlich zunächst durch Umsetzung von Kohlenoxyd mit Wasserdampf Wasserstoff gebildet, der dann gemäß der Gleichung $\text{CO} + 3\text{H}_2 = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ reagiert. Dieses Verfahren ist der Badischen Soda- und Anilinfabrik mit D. R. P. 303 718 geschützt. P. Jochem (J. f. Gasbel. 57, 73—80, 103—111, 124—131, 149—151) findet, daß für den letztgenannten Prozeß das Temperaturoptimum bei 270—280° liegt, und daß das günstigste Konzentrationsverhältnis zur Aufrechterhaltung der Wirksamkeit des Katalysators $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 5$ ist. — Ein anderes Verfahren zur Entfernung des Kohlenoxyds aus Gasgemischen ist die auch in der Gasanalyse gebräuchliche Absorption mittels ammonia-

kalischer Kupferchlorürlösung. Auch dieses Verfahren hat die Badische Soda- und Anilinfabrik für technische Zwecke ausgearbeitet. Wie den D. R. P. 282 505, 288 450 u. 289 694 zu entnehmen ist, wird hierbei unter Druck gearbeitet und gleichzeitig Sauerstoff zugesetzt, damit die Abscheidung von Kupfer aus der Lösung und die Zerstörung der eisernen Apparate vermieden wird. Wird anstatt Kupferchlorür eine andere Kupferoxydverbindung ohne Halogen verwendet, so kann ohne Gefahr auch mit eisernen Apparaten gearbeitet werden. Wird Sauerstoff im Überschuß zugeführt, so wird (D. R. P. 288 843) das Oxydulsalz in Oxyd übergeführt; die stark oxydhaltige Kupferoxydullösung löst immer noch reichlich Kohlenoxyd, doch geht dies unter der Einwirkung des Kupferoxyds in Kohlensäure über. Auf diese Weise regeneriert sich die Kupferoxydullösung von selbst. — Soll Leuchtgas in komprimiertem Zustande zur Eisenbahnbeleuchtung verwendet werden, so muß ebenfalls das Kohlenoxyd entfernt werden, da es infolge der Bildung von Eisencarbonyl die Glühstrümpfe braunfleckig und brüchig macht. Die Absorption durch ammoniakalische Kupferoxydullösung macht wegen des Acetylens, das mit dem Kupfer explosive Verbindungen eingeht, Schwierigkeiten. Deshalb greift die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. 300 236) auf die katalytischen Verfahren zurück: das Leuchtgas wird mit Wasserdampf bei Temperaturen von 400—700° über geeignete Eisenkontakte geleitet und das entstandene Gemisch komprimiert. — Zur Herstellung von reinem Kohlenoxyd aus den Elementen hat sich die Gesellschaft für chemische Industrie, Basel (D. R. P. 280 968) einen Ofen schützen lassen, der mit einer eisernen, wassergekühlten Düse versehen ist.

Calorimetrie, Photometrie, Analyse der technischen Gasarten. Sonstige gastechnische Untersuchungen.

G. Weyman (J. of Gaslight 125, 163—164) fand zwischen dem aus der Analyse berechneten und dem mittels des Calorimeters bestimmten Heizwert von Leuchtgas Differenzen, die er darauf zurückführt, daß die bei der Heizwertberechnung für die „schweren Kohlenwasserstoffe C_nH_m “ eingesetzte Ziffer, die sich auf ein angenommenes Verhältnis zwischen Kohlenwasserstoffen der Olefin- und der Benzolreihe gründet, zu niedrig ist. H. Strache und E. Glaser (Z. Gas & Wasser 55, 1—9, 17—23) haben die Heizwertbestimmung mit dem Junkerschen Calorimeter derart modifiziert, daß mittels einer einfachen Vorrichtung das vom Calorimeter abfließende Wasser zur Verdrängung des Gases aus einer Meßflasche benutzt wird, so daß für jedes Liter des das Calorimeter durchströmenden Wassers genau 1 l Gas dem Calorimeter zugeführt wird. Der Heizwert ergibt sich dann ohne weiteres aus der Temperaturerhöhung des Wassers. Diese Zwangsläufigkeit ähnelt dem Prinzip des automatischen Junkerscalorimeters, bei dem ja auch infolge der Konstanz des Verhältnisses $\frac{\text{Wasser}}{\text{Gas}}$ die Temperaturerhöhung ein direktes Maß des Heizwertes ist.

Über Normalflammen in der Photometrie haben E. B. Rosa und E. C. Crittenden (J. Franklin Inst. 177, 688—980) vergleichende Untersuchungen angestellt und gefunden, daß die in Frankreich gebräuchliche Carcellampe viel weniger zuverlässig ist als die deutsche Hefnerlampe und die englische Pentanlampe. Doch haben auch diese ihre Fehler: die Pentanlampe ihre schwierige Reproduzierbarkeit und die Hefnerlampe die niedrige Lichtstärke und das rötliche Licht. — E. Ott (J. f. Gasbel. 58, 749—753) hat die Abhängigkeit der Lichtstärke der Hefnerlampe von den atmosphärischen Verhältnissen, insbesondere vom Luftdruck mit Hilfe einer Druckkammer studiert und nachgewiesen, daß der den Luftdruck berücksichtigende Teil der Liebenthal'schen Formel der Wirklichkeit entspricht, daß hingegen der auf die Kohlensäure bezügliche Faktor zu klein ist. Für das Arbeiten in genügend großen Räumen kann die abgekürzte Liebenthal'sche Formel angewendet werden.

Eine neue Methode zur Wasserbestimmung in Gasen, die H. Strache und E. Glaser (Z. Gas & Wasser 55, 302—304) ausgearbeitet haben, besteht darin, daß das Gas über Calciumearbid geleitet wird, wobei sich Acetylen bildet, dessen oberer Heizwert im Strache'schen Explosionscalorimeter bestimmt wird, woraus sich das vorhandene Wasser berechnen läßt. — E. K. H. Borchers (Stahl und Eisen 34, 1346—1347) beschreibt den Kapnograph (Staubschreiber), der zur Registrierung des in Gasen enthaltenen Staubes dient.

Die Bestimmungsmethoden von Benzolkohlenwasserstoffen im Leuchtgas, die gerade in den Kriegsjahren eine erhöhte Bedeutung gefunden haben, kann man in drei Gruppen teilen, die Auswaschverfahren, die Ausfrierverfahren und die photometrischen Methoden.

Die erste Gruppe wird durch die alte, aus 1890 stammende Methode von A. Bauer repräsentiert, für die sich Berthold (J. f. Gasbel. 59, 321—326) nach Prüfung vieler anderer Methoden ausgesprochen hat. Auch H. Schwenke (J. f. Gasbel. 59, 573—574) empfiehlt sie. A. Krieger (J. f. Gasbel. 58, 61—64) hat für diese Verfahren eine geeignete Waschflasche angegeben. C. Neubeck (J. f. Gasbel. 58, 616—617) veröffentlicht eine Ausfriermethode, die sich an die Claire-Deville'sche anschließt. E. Ott (J. f. Gasbel. 60, 99—100) bestätigt die Zuverlässigkeit dieser Ausfriermethode, bei der die Eis-Kochsalzkältemischung durch Kohlensäureschnee ersetzt ist. Burell und Robertson (J. Ind. Eng. Chem. 7, 669—670) lassen Gas in eine evakuierte Röhre strömen und kühlen mit Kohlensäureschnee und Aceton. Durch erneutes Evakuieren werden alle Bestandteile des Leuchtgases mit Ausnahme von Benzol verflüchtigt. Aus dem Druck, der beim Verdampfen dieses Benzols auftritt, und aus dem Barometerstand wird der Prozentgehalt des Gases an Benzol berechnet. Von den photometrischen Methoden ist die von Graul (J. Soc. Chem. Ind. 35, 527) die einfachste: das Leuchtgas wird in zwei Ströme geteilt und der eine direkt, der andere nach Absorption der schweren Kohlenwasserstoffe in Argandbrennern verbrannt, deren Lichtstärken miteinander verglichen werden. J. H. Reineke (D. R. P. 285 920) hat sich eine Benzolbestimmungsvorrichtung schützen lassen, mit deren Hilfe der Benzolgehalt aus der Leuchtkraft einer, mit dem benzolhaltigen Gas geregelt gespeisten Flamme mittels lichtelektrischer Zellen (Selenzellen) und einer Stromanzeigevorrichtung angezeigt wird.

J. Wohl (Z. Gas & Wasser 54, 376—382) weist nach, daß die Stickstoffbestimmung im Leuchtgas durch Differenz vollständig unbrauchbar ist, daß hingegen die Jägersche Methode bei sorgfältiger Arbeit gute Resultate gibt. Am einwandfreisten ist ein Verfahren, bei dem das Gas durch ein mit luftfreier Kohlensäure gefülltes, mit Kupferoxyd beschicktes rotglühendes Rohr geleitet wird. Der Stickstoff wird im Azotometer gemessen.

J. D. Edwards (J. Ind. Eng. Chem. 6, 468—469) hat durch Versuche im Bureau of Standards der V. St. A. gefunden, daß die Verwendung von Methylorange bei der Ammoniakbestimmung im Leuchtgas falsche Resultate ergibt. Als bester Indicator hat sich alizarinsulfosaures Natron erwiesen.

Für die Bestimmung von Schwefelwasserstoff im Leuchtgas geben E. P. Harding und E. Johnson (J. Ind. Eng. Chem. 5, 836—838) einen Apparat an, bei dem der Schwefelwasserstoff des Gases durch Cadmiumchlorid festgehalten, durch Salzsäure in Freiheit gesetzt und mit Jodlösung titrimetrisch bestimmt wird. Der beschriebene Apparat ist recht zweckmäßig, wenn auch etwas zerbrechlich. — F. Mylius und C. Hüttner (J. f. Gasbel. 59, 477—479) teilen eine Schnellmethode zur Bestimmung des organischen Schwefels mit, bei der eine verhältnismäßig sehr geringe Gasmenge über Platin verbrannt wird. E. R. Weaver und J. D. Edwards (J. Ind. Eng. Chem. 7, 620—621) haben die Drehschmidt'sche Schwefelbestimmungsmethode dahin abgeändert, daß zur völligen Verbrennung der Schwefelverbindungen in den unteren Teil des Glasmantels ein abgezweigter Teil des Luftstromes einmündet.

A. J. van Eynhoven (J. f. Gasbel. 59, 107—108) empfiehlt zur Naphthalinbestimmung im Gase die von Solumberger und Bunte modifizierte Ruttensche Pikrinsäuremethode. Knublauch (J. f. Gasbel. 59, 525—530, 540—543) veröffentlicht eingehende Studien über das Verhalten von Naphthalin zu Pikrinsäure. Er hat eine Methode zur Naphthalinbestimmung ausgearbeitet, die auf der direkten Titration des Pikrates beruht.

Die Bestimmung des Kohlenoxyds auf absorptionsmetrischem Wege liefert nach E. Czako (J. f. Gasbel. 57, 169—172) ebenso gute Resultate wie die Verbrennungsmethode, wenngleich in Kupferchlorür die in Betracht kommenden Bestandteile des Leuchtgases eine gewisse Löslichkeit haben. Moser und Schmidt (J. anal. Chem. 53, 217—223) haben die Eignung des trocknen gelben Quecksilberoxyds zur Oxydation von Kohlenoxyd festgestellt und geben eine darauf gegründete Bestimmungsmethode für Kohlenoxyd bekannt. F. S. Sinatt und B. J. Cramer (Analyst 39, 163—170) machen Mitteilungen über die Verwendung der Jodpentoxydmethode. P. M. Grempe (Braunkohle 15, 373—374) berichtet über die Prüfung des mit Palladiumchlorür arbeitenden Kohlenoxyddetektors im Grubenbetrieb, während Burell, Seibert und Robertson (Bur. of Mines Techn. Paper 62) die Verwendung kleiner Tiere, besonders der Kanarienvögel zu diesem Zweck besprechen.

R. P. Anderson (J. Ind. Eng. Chem. 8, 131—133, 133—135) prüft die spezifische Adsorption von alkalischer Pyrogallollösung in verschiedenen Pipetten und findet, daß sich für dieses Reagens

Pipetten nicht eignen, die nicht geschüttelt werden können. Für die Orsat pipette empfiehlt er eine Abänderung dahingehend, daß die Glasstäbe, mit denen die Pipette ausgesetzt wird, nicht auf eine flache Siebplatte, sondern auf einen gelochten Porzellankonus gestellt werden. Die Hempelsche Doppelpipette ist sehr geeignet für Pyrogallolösung, wenn der zylindrische Teil der Pipette mit Glasstäben ausgesetzt wird. Anderson und Biedermann (J. Ind. Eng. Chem. 8, 135—136) haben die von Centnerszwer (Chem.-Ztg. 34, 494) empfohlene Lösung von Phosphor in Kastoröl auf ihre Verwendbarkeit zur Sauerstoffabsorption geprüft, aber ihr mangelhaftes Absorptionsvermögen konstatiert.

Boßhard und Fischli (Angew. Chem. 28, 1, 365—366) berichten über die Bestimmung von Wasserstoff durch katalytische Absorption. K. A. Hofmann (Ber. 48, 1585 u. 49, 1650) beschreibt den Arbeitsgang, nach dem aus Gasrestgemischen von Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan der Wasserstoff durch aktivierte Chloratlösung bestimmt werden kann.

Die qualitative und quantitative Methanbestimmung hat besonders für den Bergbau großes Interesse; es handelt sich bei den Bestimmungsmethoden für Schlagwetter um kleine Mengen Methan, die in den Grubenwetter festzustellen werden müssen, unter Umständen in der Grube selbst. H. Fleißner (Bergbau und Hütte 2, 275—281) teilt eine akustische Methode mit: die „singenden Flammen“, die für die Anzeige explosibler Gase benutzt werden. Eine neuartige Grubenlampe ist der Apparat, der hierzu angewendet wird. Ein anderes akustisches Verfahren hat sich die Badische Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. 281 157) schützen lassen: das zu analysierende Gasgemisch wird in Schwingungen versetzt, und der entstandene Ton mit einem gleichzeitig erklingenden anderen Ton von bestimmter Höhe verglichen, so zwar, daß die entstehenden Schwebungen mittels Telefons elektromagnetisch auf einen Satz von schwingenden Zungen, die auf bestimmte Schwebungszahlen ausprechen, übertragen werden. Die jeweils schwingende Zunge betätigt eine Registrier- oder Alarmvorrichtung. — Die beim Bureau of Mines übliche Probe- nahme zur chemischen Untersuchung von Grubengasen beschreibt Burrell (Bur. of Mines 82, 59—61). Qualitativ läßt sich Methan nachweisen, wenn es mit Ozon zu Formaldehyd oxydiert und nach Mannich mit Morphin-Schwefelsäure behandelt wird (violette Randzone). Hauser und Herzfeld (Ber. 48, 895—896) haben einen kleinen einfachen Apparat für diese Prüfung angegeben. E. Beckmann und C. Stiglich (Chem.-Ztg. 39, 3—6) verbrennen das in großer Verdünnung vorhandene Methan durch eine glühende Platinspirale. Durch die Absorption des gebildeten Kohlendioxids und des Wasserdampfes entsteht ein Unterdruck, der direkt auf ein Quecksilbermanometer übertragen wird und unmittelbar den Methangehalt feststellen läßt. Diese Vorrichtung läßt sich auch als Alarmvorrichtung ausbauen. — Burrell und Robertson (J. Ind. Eng. Chem. 7, 417—419) haben den Einfluß von Temperatur und Druck auf die Explosibilität von Methan-Luftgemischen studiert und gefunden, daß Druck- und Temperaturschwankungen nur geringen Einfluß auf die Explosionsgrenzen ausüben. — Über die fraktionierte Verbrennung von Gasen in Gegenwart von katalytischen Stoffen liegen verschiedene Beobachtungen vor, über die Bancroft (Metallurg. Chem. Eng. 17, 470—472) zusammenfassend berichtet. Bei geeigneter Wahl des Katalysators lassen sich alle Stufen von der vollständigen Verbrennung des Wasserstoffes bis zu der des Methans erreichen. Bei höheren Temperaturen und Abwesenheit eines festen katalytischen Körpers verbrennt Methan wahrscheinlich schneller als Wasserstoff.

Die Trennung und Bestimmung der einzelnen Paraffinkohlenwasserstoffe im Naturgas führen Burrell und Seibert (J. Am. Chem. Soc. 36, 1537—1548) durch fraktionierte Destillation bei niedrigen Temperaturen aus: das Gas wird zunächst durch flüssige Luft verflüssigt, und dann werden die einzelnen Kohlenwasserstoffe bei der geeigneten Temperatur mit einer Quecksilberluftpumpe abgesaugt.

Eine Gasbürette, die mit einem aus einer Woulffschen Flasche bestehenden Druckgefäß verbunden ist, beschreibt Hammermann (Chem.-Ztg. 40, 84). Gasbüretten mit Temperatur- und Barometerkorrektur haben sich E. E. Szasz und F. Hugorshoff (D. R. P. 306 095) und Heinz und Schmidt (D. R. P. 307 512) schützen lassen. Bei der ersteren ist zwischen das Gasmeßrohr und das Korrektionsrohr ein mit dem Meßrohr und dem Niveaugefäß kommunizierendes besonderes Hilfsrohr eingeschaltet, das durch entsprechende Hahnstellung einerseits mit der Außenluft, andererseits mit dem Korrektionsrohr in Verbindung gebracht werden kann. — Das Meßrohr des letzteren ist mittels Hahnverschlusses mit einem

oder mehreren Zusatzröhrchen mit gleichem oder verschiedenem Querschnitt versehen, deren Volumen der Zunahme des Gasvolumens bei bestimmten Luftdruck- und Temperaturveränderungen entspricht. Heinz und Schmidt (D. R. P. 304 585) haben auch ein Gasabsorptionsgefäß konstruiert, in welchem beim Durchleiten des Gasgemisches durch die Absorptionsflüssigkeit der sinnmäßige Abschluß für den Hin- und Rückweg selbsttätig durch Flüssigkeitssäulen erfolgt. — Einen Absorptionsapparat, der den Eintritt des Reagenses in den Meßraum verhindert, beschreibt E. Mauguin (Ann. Chim. anal. appl. 19, 219). — Ein Absorptionsapparat von Richmond und Hembrough (J. Soc. Chem. Ind. 36, 317) besteht aus einer U-Röhre mit verschiedenartigen Schenkeln: der eine wird aus einem Glasrohr von 3 mm lichter Weite gebildet, der andere hingegen ist 17 mm weit und 20 cm lang und hat im Innern einen Einsatz von 6—8 aneinandergereihten Kugeln. Eine Methode zur Untersuchung technischen Gases beschreibt A. Gautier (Bll. Soc. Chim. [4] 17, 273—278, 299—301, 301—306). Seine Apparat besteht aus einem Filter zur quantitativen Bestimmung von Staub, Flugasche und teerigen Bestandteilen, einem Aspiratorbehälter mit automatisch sich regelnder gleichförmiger Ansaugeschwindigkeit und aus den verschiedenen Meß- und Absorptionsvorrichtungen. Wasserstoff und die gesättigten Kohlenwasserstoffe werden über Kupferoxyd in einem Verbrennungssofen verbrannt. — Die Aufgabe, Gase mit abgemessenen Mengen eines flüssigen Reagenses zu behandeln, kommt häufig vor, z. B. bei der Ammoniakbestimmung im Leuchtgas. Für diesen Zweck hat K. Heinemann (D. R. P. 273 726) einen Apparat erdacht, der ein oben und unten kommunizierendes, die Reagensflüssigkeit aufnehmendes Rohrpaar hat, dessen einer Schenkel zum Einleiten eines indifferenten Gases eingerichtet ist, zu dem Zweck, einen Umlauf der Reagensflüssigkeit nach Art der Mampumpen und eine wirk- same Mischung des zu untersuchenden Gases mit dem Reagens zu erzielen. Für feste Absorptionsstoffe ist der Apparat von H. Strache und K. Kling (D. R. P. 308 005) eingerichtet. Die durch die Absorption hervorgerufene Druckveränderung wird an einem von den übrigen Teilen des Apparates und der Außenluft abgeschlossenen Flüssigkeitsmanometer abgelesen. Zur Abmessung des Gases dient ein Pumpenzylinder.

Von selbsttätigen Analysenapparaten ist wiederum eine ganze Anzahl bekannt geworden. Bei der Vorrichtung des Drägerwerks Heintz & Bernh. Dräger (D. R. P. 270 088) wird ein bestimmter Bestandteil eines Gasgemisches durch Absorption und Messung des hierdurch entstandenen Unterdrucks ermittelt. Der Behälter mit dem Reagens wird erst nach Sättigung der Gasprobe mit Wasserdampf und nach Temperatenausgleich so zum Fallen gebracht, daß das Gas mit dem Reagens in Berührung kommen kann. — Der Gehalt an brennbaren Bestandteilen wird beim Apparat von W. H. Eyermann (D. R. P. 273 980) durch Messung des Temperaturunterschieds vor und nach der Reaktion bestimmt, wobei die dem abgeführten Gasgemisch innewohnende fühlbare Wärme zur Vorwärmung des zugeführten Gemisches verwendet wird. Auch der Apparat der Allgemeinen Elektrizitäts-Gesellschaft (D. R. P. 285 781) beruht auf der Messung der Reaktionstemperatur, die hier mit Thermoelementen erfolgt. Die kalte Lötstelle wird dabei auf derselben Temperatur gehalten wie die Reaktionsflüssigkeit und das zu prüfende Gas.

Bei der Vorrichtung von H. Heinicke (D. R. P. 290 581) wird die durch Verbrennung brennbarer oder explosibler Bestandteile eines Gasgemisches entstandene Wärme durch elektrische Widerstandsmessung eines durch das Gas erhitzten Drahtes mittels einer Wheatstoneschen Brücke automatisch gemessen. Der Brückendradht wird hierbei durch einen unabhängigen elektrisch beheizten Draht auf einer bestimmten Temperatur gehalten, die zur Einleitung der Verbrennung des brennbaren Bestandteils hinreicht. Otto Matzerath (D. R. P. Anm. M. 54 308) hat einen im Prinzip an den Adosapparat erinnernden Analysenapparat konstruiert, bei dem zur Erleichterung der Absorption das abgemessene Gas durch zwei Röhre aus dem Meßgefäß ins Absorptionsgefäß überführt wird, und zwar so, daß ein Rohr über, das andere in der Absorptionsflüssigkeit mündet. Nach der Absorption wird der Gasrest in die Meßvorrichtung zurückgesaugt. Der Apparat von M. Nikiel (D. R. P. 303 088) prüft Gase durch Feststellung des Gewichtsunterschiedes gegen ein bekanntes Gas. Beide Gase befinden sich unter Tauchglocken, die beiderseits eines gleichschenkligen Wagebalkens aufgehängt sind. Durch Anordnung einer weiteren Glooke und eines Druckausgleichers ist Vorsorge getroffen, daß Änderungen im Gewichtsunterschiede zwischen den beiden Gasen unbeeinflusst von Druckschwankungen einseitig auf den Wagebalken zur Wirkung gelangen. Der Apparat der

Radischen Anilin- und Sodafabrik (D. R. P. 281 584) beruht auch auf der Bestimmung der Gasdichte des zu prüfenden Gases gegen ein bekanntes Gas, doch wird hierbei das Bunsen'sche Prinzip in Anwendung gebracht: beide Gase strömen gleichzeitig unter gleichem Druck durch enge Öffnungen. — Die Vorrichtung der Aktiebolaget Ingeniörsfirma Fritz Engell (D. R. P. 307 365) kann wechselweise zur Bestimmung von zwei Gasbestandteilen benutzt werden, da sowohl eine Absorptionsvorrichtung für Kohlensäure, wie eine für Sauerstoff vorhanden ist, die die übrigen Teile des Apparates gemeinsam haben. Dieselbe Firma hat sich eine Vorrichtung zur Regelung der Strömungsgeschwindigkeit des Gases (D. R. P. 304 733) schützen lassen, die in einem von Hand aus regelbaren Hindernis, z. B. einem an einer Feder und Einstellschraube hängenden Kugelventil besteht. Die Strömungsgeschwindigkeit wird nur in einer Richtung beeinflusst. — Siemens & Halske A.-G. hat mit den D. R. P. 275 084, 275 106 und 275 107 Schutz für ein Analysenverfahren erhalten, das darauf beruht, daß in dem Gasgemisch durch eine rotierende Bewegung ein Druckunterschied erzeugt wird, der zur Bestimmung der Menge jedes Bestandteiles des Gasgemisches benutzt wird. Bei Gasgemischen mit mehr als zwei Bestandteilen wird zunächst ein Druckunterschied im gesamten Gas, sodann nach Absorption eines Bestandteiles im übrigen Gas erzeugt. Dasselbe Verfahren kann auch unter Verwendung eines Vergleichsgases betätigt werden, wobei beide Gasarten auf gleicher Temperatur und unter gleichem Druck gehalten und mit derselben Umdrehungszahl in Rotation versetzt werden. Mit diesen Apparaten kann eine selbsttätige Regelung desjenigen chemischen Reaktionsvorgangs betätigt werden, durch welchen die analysierten gasförmigen Reaktionsprodukte als Haupt- oder Nebenerzeugnisse entstanden sind. — Ein automatisches Flüssigkeitsumschaltventil für Rauchgasprüfer zur Verbindung verschiedener Entnahmestellen mit dem Meßapparat haben sich Hoffmann-La Roche & Co. (D. R. P. 274 433) schützen lassen. Die Entnahmelösungen und die Absaugleitungen münden in Kammern einer drehbaren Glocke, die untereinander kommunizieren.

Von den neuerdings bekanntgewordenen selbsttätigen Apparaten zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Gasen beruhen der Densograph von H. Strache (Z. Gas & Wasser 54, 190—199) und der von M. Hofsäb (J. f. Gasbel. 58, 49—51) konstruierte Apparat auf dem Bunsen'schen Ausströmungsprinzip. Der wesentliche Bestandteil des ersteren ist ein Rohr, an dessen Eingang und Ausgang Plättchen mit genau gleichgroßen Löchern angebracht sind. Gemessen werden die Druckänderungen, welche im Innern des Rohres auftreten, wenn abwechselnd das zu prüfende Gas und atmosphärische Luft hindurchgesaugt wird. Bei Generatorgasen kann, wenn die Kohlensäure vorher absorbiert wird, aus diesen Druckänderungen direkt auf den Wasserstoffgehalt geschlossen werden. Beim Hofsäb'schen Apparat ist die Fallzeit der Flüssigkeit eines an das eingebaute Staurohr angeschlossenen Manometers zwischen Marken das Maß der Dichte. — E. A. Küppers (Chem. Apparatur 3, 207—208) und eine Mitteilung der Lehr- und Versuchsanstalt Karlsruhe (J. f. Gasbel. 57, 256—258) befassen sich mit dem schon bekannten Gasdichteschreiber von Simmance und Abady.

Wenn an dieser Stelle sonstige gastechnische Untersuchungen und Arbeiten verzeichnet werden sollen, so muß vor allem der interessante Abhandlungen von Fritz Hoffmann Erwähnung getan werden, die sich besonders auf Generatorgas, im übrigen aber allgemein auf feuerungstechnisches Gebiet beziehen. Als Grundlage für feuerungstechnische Berechnungen hat er (Feuerungstechnik 3, 29—31, 41—44) die Konstanten für Gewicht, Volumen und Heizwert teils nachgeprüft, teils Neuberechnet und in Tabellenform veröffentlicht. Ferner hat er sich mit dem Maximalgehalt des Generatorgases an Kohlenwasserstoffen befaßt (Feuerungstechnik 3, 269—272, 285—288, 295—297) und festgestellt, daß der Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen stets wesentlich geringer ist als der Methangehalt, so daß er vernachlässigt werden kann, und daß bei Vergasung mit Dampf weniger Methan in Generatorgase entsteht als bei dem Betrieb ohne Dampfungabe. Im Generatorgas aus Koks (Glückauf 51, 965—968) ist der Methangehalt höchstens 0,5 Vol.-%; wo mehr gefunden wird, liegt der Verdacht eines Analysefehlers nahe. — Weiterhin stellt Hoffmann Formeln zur Ermittlung des Schwefelgehaltes im Generatorgas auf (Braunkohle 14, 399—403), mit deren Hilfe sich die oberen und unteren Grenzen berechnen lassen, innerhalb deren sich der Gehalt des Generatorgases an Schwefel (in Gramm Schwefel auf 1 cbm oder in Vol.-% Schwefelwasserstoff) bewegen kann. — Die volumetrische Konstitution des Generatorgases führt er (J. f. Gasbel. 59, 189—196, 206—208) auf die recht einfachen Volumverhältnisse zurück, die sich bei der Vergasung von reinem Kohlenstoff mit Hilfe von Luft und Wasserdampf ergeben. Er entwickelt

Formeln, nach denen je zwei Anteile berechnet werden können, wenn die beiden anderen gegeben sind, und zeigt auch, wie ein beliebiges zuverlässig analysiertes Generatorgas in seinen Vergasungs- und Entgasungsanteil zerlegt werden kann. Als häufige Fehlerquelle bei Generatorgasanalysen (Chem.-Ztg. 40, 412—413) bezeichnet er die ungenügende Absorption des Kohlenoxyds durch Kupferchloridlösung und empfiehlt, die drei brennbaren Bestandteile Kohlenoxyd, Wasserstoff und Methan — durch gemeinsame Verbrennung zu bestimmen.

W. Schüle (Z. Ver. D. Ing. 60, 630—638, 694—697) hat Zählentafeln für die spezifische Wärme der wichtigsten gasartigen Körper bis zu Temperaturen von 2000° und darüber ausgearbeitet. U. a. enthalten diese Tafeln die spezifischen Wärmen der gasförmigen Kohlensäure bei Temperaturen von 0—3000°, die spezifischen Wärmen des gasförmigen Wasserdampfes für dieselben Temperaturen, die Unterlagen zur Bestimmung der wahren Molekularwärmen beliebiger reiner und verdünnter Feurgase und vieles andere. — C. Hering (Metallurg. Chem. Ing. 12, 526—528) leitet die gewöhnlich „latente Verdampfungswärme“ des Kohlenstoffs genannte Energiemenge, welche erforderlich ist, um festen Kohlenstoff in den gasförmigen Zustand zu überführen, auf einem neuen Wege rechnerisch ab.

H. C. Dollwig, A. C. Knolls und A. S. Loewenhardt (J. Am. Chem. Soc. 33, 2224—2231) haben Versuche über die Wirkung des Partialdrucks von Sauerstoff auf die Verbrennung angestellt und hierbei die Beobachtung gemacht, daß Flammen bei einem Sauerstoffpartialdruck von 112—116 mm Quecksilber zum Erlöschen kamen, wohingegen in der mit Luft gefüllten und hierauf evakuierten Kammer die Flammen bei 19—27 mm Quecksilber erloschen. Der Grund für den großen Unterschied suchen die genannten Forscher in dem Stickstoffüberschuß, der miterhitzt werden muß und die Temperatur unter den Entflammungspunkt abkühlt. — Ubbelohde und Anwandter (J. f. Gasbel. 60, 225—232, 242—246, 268—273) studierten den Einfluß des Unterdrucks auf die Verbrennung von Kohlenoxyd-Luft bei theoretischer Mischung. E. Terres und A. Knickenberg (J. f. Gasbel. 61, 13—21, 25—33, 39—44) haben mit Hilfe gasanalytischer Untersuchungen der Gaszusammensetzung in der Umgebung des Glühkörpers die Strömungsverhältnisse der Zweitluft bei Hängelichtbrennern klargestellt. E. Terres (J. f. Gasbel. 57, 605—613, 700—706) hat bei seinen Untersuchungen über den Kohlenoxyd- und Stickoxydgehalt von Leucht- und Heizflammen gefunden, daß bei allen Flammen eine sehr geringe Menge von Kohlenoxyd — etwa 0,2—0,4% des Kohlenstoffgehaltes — und eine noch geringere von Stickoxyd — etwa 0,6—1,7% des Kohlenstoffgehaltes — auftritt. Schweflige Säure entsteht zu 0,25—1,2% des Kohlenstoffgehaltes der Verbrennungsgase.

Da die „obere“ und „untere“ Explosionsgrenze bei Gasluftmischungen die Punkte bezeichnen, wo die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Explosionswellen gleich Null ist, sollte bei Bunsenflammen bei den Explosionsgrenzen der Innenkegel verschwinden, da die Fortpflanzung der Explosion gleich Null ist. Ubbelohde und Dommer (J. f. Gasbel. 57, 733—740) zeigen experimentell an Kohlenoxyd-Luftflammen, daß er dies nicht tut, weil Sekundärluft durch den äußeren Flammenmantel tritt. Die beiden Forscher haben ferner (J. f. Gasbel. 57, 757—765, 781—787, 805—810) den Zusammenhang zwischen Temperatur und Dissoziationsgleichgewicht im Innenkegel von Gas-Luftflammen untersucht, dann auch die von Dixon beobachtete Erscheinung, daß Kohlenoxyd-Sauerstoff ohne Wasserdampf nicht explodiert, und daß Wasserdampf die Geschwindigkeit der Explosionswelle beeinflusst, schließlich den Methangehalt der Rauchgase von Kohlenwasserstoffflammen und Reaktionen in der Kohlenoxydflamme bei Vorwärmung des Frischgases. Endlich haben sie Entzündungstemperaturen von Gasgemischen bestimmt. Die vorher von anderen Forschern veröffentlichten Entzündungstemperaturen von Gasgemischen hat Dommer (J. f. Gasbel. 57, 63—64) zusammengefaßt. — E. Terres und F. Plonz (J. f. Gasbel. 57, 990—995, 1001—1007, 1016—1019, 1025—1027) haben den Einfluß des Druckes auf die Verbrennung explosibler Gas-Luftmischungen studiert. Es wurde gefunden, daß eine Steigerung des Anfangsdruckes den Explosionsbereich verengt, bei steigender Anfangstemperatur die Explosionsgrenze sich erweitert. Eine elegante Methode zur Bestimmung der Flammgeschwindigkeit in explosiblen Methan-Luftgemischen geben Parker und Rhead (J. Chem. Soc. 105, 2150—2158) an: In langen Röhren von etwa 2,5 cm Weite wird die Zeit des Durchschmelzens einer Reihe von in bestimmten Abständen eingesetzten Stäbchen aus Wood'schem Metall beobachtet. Parker (J. Chem. Soc. 107, 328) verteidigt seine Methode gegen Einwendungen von Wheeler (J. Chem. Soc. 105, 2606), der den zu engen Rohrdurchmesser bemängelt. Wheeler selbst hat Röhren von 9 cm

Durchmesser verwendet und auch abweichende Zahlen erhalten. Wie M. Hofsäb nachweist (J. f. Gasbel. 58, 73—75), zeigen Luft-Gasgemische hinsichtlich ihrer Entzündungsgeschwindigkeit starke Abweichungen voneinander. Er hat die Beziehungen zwischen Entzündungsgeschwindigkeit, Dampfdruck und Siedepunkt der verschiedenen Gasarten ermittelt und teilt sie zahlenmäßig mit. W. Nubelt (Z. Ver. D. Ing. 59, 872—878) entwickelt rechnerisch Formeln für die Zündgeschwindigkeit brennbarer Gasgemische, um den Verlauf der Verbrennung in der Gasmaschine verfolgen zu können.

Wie aus Versuchen von Burgess und Wheeler (J. Chem. Soc. 105, 2591—2595) hervorgeht, werden die Explosionsgrenzen von Methan-Luftgemischen stark von der Lage der Zündstelle im explosiblen Gemisch beeinflusst. Ein sich in Bewegung befindendes Gas kann andere Explosionsgrenzen aufweisen wie ein gleiches im Ruhezustand. — Durch Verminderung des Sauerstoffgehaltes und entsprechende Erhöhung der Stickstoffbeimischung wird der Explosionsbereich wesentlich verschoben. Bei einem Gehalt unter 13,25% Sauerstoff ist ein solches Gemisch nicht mehr entflammbar. Bei 13,45% Sauerstoff liegt die untere Grenze bei 6,45%, die obere schon bei 6,7% Methan (J. Chem. Soc. 105, 2596—2605). Sommermeier (J. Ind. Eng. Chem. 6, 374—378) geht den Fehlerquellen nach, die bei der Bestimmung der Explosionsgrenzen auftreten können: Einfluß des Gasvolumens, Art der Verbrennung und des Verbrennungsgefäßes u. dgl. Je nach der gewählten Versuchsanordnung wurden deutliche Verschiebungen der unteren Grenzen beobachtet. — H. H. Clark (Bureau of Mines 82, 69—72) teilt die Resultate mit, die im B. of Mines bei Versuchen über Gaszündung durch elektrische Lampen erhalten worden sind. Er glaubt nicht, daß der Funke, der beim Zerschneiden eines Fadens entsteht, zündet, sondern daß es der nachglühende Faden selbst ist, der die Zündung verursacht. Demgemäß ist die Wahrscheinlichkeit für die Zündung eines Gasgemisches direkt proportional dem Fadenquerschnitt.

(Schluß folgt.)

Die chemische Zusammensetzung einiger deutscher Holzarten.

Von CARL G. SCHWALBE und ERNST BECKER.

Mitteilung aus der Versuchstation für Zellstoff- und Holz-Chemie in Eberswalde.

Im folgenden soll nach dem von Schwalbe¹⁾ angegebenen Analysenschema die chemische Zusammensetzung der technisch wichtigsten deutschen Holzarten festgestellt und gleichzeitig untersucht werden, inwieweit dieses Analysenschema, das schon als Grundlage zu der kürzlich von uns veröffentlichten Untersuchung über die chemische Zusammensetzung der Hanf- und Flachs-schäben²⁾ diente, speziell für Hölzer erweitert, oder gekürzt werden kann. Untersucht wurde das Holz der Fichte (*Picea excelsa*), Kiefer (*Pinus silvestris*), Buche (*Fagus silvatica*), Birke (*Betula verrucosa*), und Pappel (*Populus tremula*, *Aspe*). Das Holzmaterial entstammte durchschnittlich 60—80 jährigen Stämmen; eine Auswahl nach Standort, Kern oder Splintschichten, Höhe über dem Boden fand für diese Untersuchung nicht statt. Das Holz lag in der für die Zellstofffabrikation gebräuchlichen Hackspanform vor; vor der Untersuchung wurden die Hackspäne zu Holzmehl gemahlen, gegebenenfalls wurde dieses Holzmehl noch weiter vorbereitend behandelt, wenn dies bei den einzelnen befolgten Analysenvorschriften angegeben war.

Der Wassergehalt³⁾ wurde in der üblichen Weise durch Erhitzen der Substanz in Wägegäßen bei 105° im elektrischen Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz ermittelt.

Verascht⁴⁾ wurde durch schwaches Glühen einer abgewogenen Menge des Holzmehls in der Platinschale über einem Pilzbrenner.

Der Harz-, Fett- und Wachsegehalt wurde festgestellt sowohl durch Ermittlung des Äther- und des nachfolgenden Alkoholauszuges, als auch durch Ausziehen des Holzmehls mit einem Gemisch von gleichen Teilen Alkohol und Benzol. Die Ex-

traktionen wurden im Beasonkölbchen ausgeführt. Es zeigte sich, daß die nach beiden Methoden gefundenen Werte fast übereinstimmen (der geringe Unterschied dürfte darauf zurückzuführen sein, daß bei der Extraktion mit Alkohol außer Harz, Fett und Wachs noch andere Stoffe gelöst werden) im Gegensatz zu den früher untersuchten Flachs- und Hanfschäben. Man könnte also bei Hölzern das umständliche Ausziehen mit Äther und die nachfolgende Alkoholbehandlung durch die weniger zeitraubende einmalige Extraktion mit dem Alkohol-Benzolgemisch ersetzen. Das Holzmaterial war, um es mahlen zu können, bei 50—60° getrocknet. Mit einem Unlöslichwerden von Harz-, Fett-, Wachsegemisch in den Lösungsmitteln muß daher nach den Feststellungen von Schwalbe und Schulz⁵⁾ gerechnet werden.

Der Stickstoff- und Proteingehalt⁶⁾ wurde in der üblichen Weise nach Kjeldahl bestimmt.

Zur Bestimmung der Methylzahl wurde nach der von Benedikt und Bamberger⁷⁾ angegebenen Arbeitsweise verfahren; die Werte für Methyl werden auf 100 Teile der Substanz umgerechnet.

Auch eine direkte Bestimmung des Lignins durch Weglösen der Cellulose durch konzentrierte Säure wurde nach den Angaben von König und Becker⁸⁾ durchgeführt. Diese Hydrolyse wurde vorgenommen sowohl mit hochkonzentrierter Salzsäure nach Willstätter, als auch durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure nach Krull.

Zur Hydrolyse nach Willstätter wurde 1 g des Holzmehls mit Alkohol-Benzol ausgezogen und nach Abdunsten des Lösungsmittels mit etwa 60 ccm der hochkonzentrierten Salzsäure vom spez. Gew. 1,21 (hergestellt durch längeres Einleiten von Chlorwasserstoffgas in eisgekühlte Salzsäure vom spez. Gew. 1,19), in einem weithalsigen Kölbchen mit eingeschliftenem Stöpsel übergossen und zur vollständigen Hydrolyse wenigstens 24 Stunden, anfangs unter Eiskühlung, an einem kühlen Ort stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit konnte unter dem Mikroskop keine Cellulose mehr durch Jod und Schwefelsäure nachgewiesen werden. Es wurde nun durch einen Goochtiegel mit Asbesteinlage abfiltriert, mit kaltem, dann mit heißem Wasser gewaschen, getrocknet, gewogen, gegläht und wieder gewogen. Die Differenz wurde als Lignin berechnet.

Mit gasförmiger Salzsäure wurde in Anlehnung an Krull in folgender Weise gearbeitet: 1 g des Holzmehls, das ebenfalls mit Alkohol-Benzol ausgezogen war, wurde in einem weiten Reagensglas mit etwa 6 ccm Wasser, oder besser noch konzentrierter Salzsäure übergossen und Chlorwasserstoffgas, unter Eiskühlung eingeleitet, bis die Masse sich nicht mehr veränderte. Dann wurde ebenfalls an einem kühlen Ort 24 Stunden stehen gelassen und wie oben verfahren.

Die nach beiden Arbeitsweisen erhaltenen Zahlen stimmten untereinander gut überein.

Auch der dem Pektin entstammende Anteil des Methyls wurde nach von Fellenberg⁹⁾ ermittelt. Das Verfahren wurde aber insofern abgeändert, als der abgespaltene Methylalkohol nicht wie durch von Fellenberg kolorimetrisch nach Denigès bestimmt wurde, sondern nach der Jodidmethode von Zeisel und Fanto¹⁰⁾. Diese wurde von Stritar und Zeidler¹¹⁾ zur Bestimmung von Methylalkohol in wässriger Lösung angewendet; sie stellt eine Abänderung der oben erwähnten Methylzahlbestimmung dar.

Es wurden 5 ccm des den Methylalkohol enthaltenden letzten Destillates nach von Fellenberg in das zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz bestimmte Kölbchen des Methylbestimmungsapparates gebracht und mit 13,5 ccm rauchender Jodwasserstoffsäure nach Zeisel-Fanto (von Kahlbäum) spez. Gew. 1,96, übergossen. Die so entstehende Lösung stellt eine Jodwasserstoffsäure vom ungefähren spez. Gew. 1,70 dar, die zur Bildung des

⁵⁾ Schwalbe und Schulz, Chem.-Ztg. 42, 229 [1918]; Angew. Chem. 31, I, 125 [1918].

⁶⁾ Vgl. I. König, Untersuchung landwirtschaftl. und gewerbl. wichtiger Stoffe. Berlin 1911.

⁷⁾ Wiener Monatshefte 15, 509 [1894] (siehe Schwalbe und Sieber, a. a. O. S. 69).

⁸⁾ König und Becker, Bestandteile des Holzes und ihre wirtschaftliche Verwertung. Münster 1918. Siehe Ernst Becker, Dissertation. Münster 1918.

⁹⁾ Schweizer Mittell. f. Lebensm. Unters. u. Hygiene 7, 42 [1917]; s. Schwalbe und Sieber, a. a. O. S. 60.

¹⁰⁾ Z. anal. Chem. 42, 549 [1905].

¹¹⁾ Z. anal. Chem. 43, 387 [1904].

¹⁾ Schwalbe, Angew. Chem. 32, I, 125, [1919].

²⁾ Schwalbe und Becker, Angew. Chem. 32, I, 126 [1919].

³⁾ Schwalbe und Sieber, „Die chemische Betriebskontrolle in der Zellstoff- und Papierindustrie, sowie anderen Zellstoff verarbeitenden Industrien.“ Berlin 1919. (Springer.) S. 48.

⁴⁾ Schwalbe und Sieber, a. a. O. S. 52.