

2. Durch längeres Einschalten der Funkenstrecken wurde bestimmt, wieviel ccm des Gasgemisches bei verschiedenen Unterdrücken in einer bestimmten Zeit sich langsam vereinigen.

Die erste Gruppe nennen wir die Bestimmung des „kritischen Zündungsdruckes“, die zweite die Bestimmung der „Vereinigungsdrücke“, d. h. die Bestimmung der Funktion zwischen Druck, Zeit und Menge der sich vereinigenden Gase. Die Vereinigungsdrücke sind bei den verschiedenen Gasgemischen stets niedriger als die kritischen Zündungsdrücke.

#### Der kritische Zündungsdruck von Knallgas.

Die Versuche haben ergeben, daß die Höhe des kritischen Zündungsdruckes von der Intensität des zündenden Induktionsfunkens abhängig ist, was bei der Zündung von Knallgas bei normalem Druck nicht der Fall ist. Mit einem Induktor von etwa 4 cm Funkenlänge wurden 10 ccm Knallgas bei etwa 125 mm Hg zur Explosion gebracht, während bei Anwendung eines Funkeninduktors von etwa 25 cm Funkenlänge die Explosion schon bei 45 mm Hg erfolgte.

Die Versuche wurden, um möglichst gleiche Bedingungen zu schaffen, mit einem Induktionsapparat von etwa 25 cm Funkenlänge, der mit einem Wehneltunterbrecher betrieben wurde, unter Anwendung einer Stromstärke von 8 Amp. bei 110 Volt, vorgenommen. Auch die Länge des Funkens ist nicht ohne Einfluß auf die Entzündbarkeit des Gasgemisches, wie folgender Versuch beweist: 7 ccm Knallgas wurden bei 45 mm Hg durch Funken von etwa 5 mm Länge nicht mehr gezündet; ein Funken von etwa 100 mm Länge brachte das Knallgas partiell unter Lichterscheinung zur Explosion. Um bei den Versuchen auch in dieser Richtung gleiche Bedingungen zu schaffen, wurden Funkenstrecken, die eine Länge von nur 8 mm zuließen, benutzt.

Um auch geringfügige Lichterscheinungen beobachten zu können, wurden die Versuche im Dunkeln ausgeführt. Das Auftreten einer Lichterscheinung ist das Kriterium für eine stattgehabte Explosion. Die Art dieser Lichterscheinung läßt erkennen, ob die Explosion vollständig war oder ob die Vereinigung nur teilweise erfolgt ist. Je ausgedehnter die Lichterscheinung innerhalb des explosiblen Gasgemisches erfolgt und je heller dieselbe ist, um so vollständiger hat die Vereinigung stattgefunden. Bei 5 ccm Knallgas und 40 mm Hg zeigte sich von der Funkenstrecke aus eine Lichterscheinung von etwa 30 mm Länge. Die Analyse des übriggebliebenen Gasgemisches ergab, daß 0,3 ccm, also 6% verschwunden waren. Bei 7 ccm Knallgas und 50 mm Hg zeigte sich eine Lichterscheinung von etwa 70 mm Länge; es waren 13% in Reaktion getreten. Bei 9,5 ccm und 61 mm Hg war die Lichterscheinung 150 mm lang, wobei 30% sich vereinigt hatten; bei 15, 16 und 18 ccm und bei 101, 135 und 144 mm Hg waren die Lichterscheinungen etwa 450, 650 und 850 mm lang. Es vereinigten sich dabei 67, 75 und 90% des Knallgases. Bei dem letzten Versuch war die Lichterscheinung durch den ganzen mit Knallgas gefüllten Raum sichtbar.

Da das explosive Gemisch bei der ersten Explosion nur teilweise in Reaktion getreten war, so mußten in demselben Gemisch noch weitere Explosionen möglich sein, wenn der Druck entsprechend erhöht wurde. Wir konnten in solchen Gemischen bis zu 5 Explosionen hervorrufen. Der Vorgang ist auf die Wirkung der bei der Zündung von Knallgas eintretenden Implosion zurückzuführen. Bei der Erreichung des kritischen Zündungsdruckes werden die an der Funkenstrecke gelegenen Teile des Gasgemisches zur Zündung gebracht; die Zündung wird so lange durch das Gemisch weitergeleitet als der kritische Zündungsdruck in dem Gemisch herrscht. Dieser wird aber nach Eintritt der Explosion sehr schnell unterschritten, weil die Reaktion durch die Wasserbildung eine Volumenabnahme und damit eine Druckverminderung im Gefolge hat. In den ersten Augenblicken der Reaktion wird die Volumenabnahme oder Druckverminderung durch die bei der Reaktion auftretende Wärme ausgeglichen. Infolge der großen Abkühlung an den Rohrwandungen wird die Wärmewirkung aber bald aufgehoben, und es tritt Volumenverminderung, Druckabnahme und damit Unterschreitung des kritischen Zündungsdruckes ein. Damit kommt die Reaktion zum Stillstand, und eine Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff findet nicht mehr statt. Wird der Druck wieder auf den kritischen Zündungsdruck gesteigert, so tritt dieselbe Erscheinung wieder auf, und der Vorgang kann so oft wiederholt werden, als noch explosibles Gasgemisch vorhanden ist. Je geringer das bei einer Explosion verschwundene Volumen ist, desto näher lag der angewandte Druck dem kritischen Zündungsdruck.

Die Lichterscheinung zeigt sich als eine etwa 2 cm lange Flamme, die das volle Kaliber des Rohres ausfüllt und von der Funkenstrecke ausgeht.

Die Länge der Flamme nimmt beim Fortschreiten durch das Gemisch ständig ab, bis sie ganz verschwindet, ohne das Volumen des Gemisches vollständig durchlaufen zu haben. Die Länge der durchlaufenden Strecke hängt, wie aus den oben angeführten Versuchen hervorgeht, von der Größe des Anfangsdruckes ab. Bei einem Anfangsdruck von 40, 50, 61, 101, 135 und 144 mm Hg wurden

Strecken von 30, 70, 150, 450, 650 und 850 mm durchlaufen, wobei sich 6, 13, 30, 67, 75 und 90% des Knallgases vereinigten. Inwieweit bei diesen Versuchen noch die Temperatur, der Feuchtigkeitsgehalt des Gemisches, die Weite des zum Versuch benutzten Rohres eine Rolle spielt, soll noch untersucht werden.

Den kritischen Zündungsdruck von Knallgas haben wir durch zahlreiche Versuche mit einem Rohre von 12 mm Durchmesser bei 40—50 mm Hg feststellen können. Bei einem Überschuß von Wasserstoff oder Sauerstoff steigt der kritische Zündungsdruck. So wurde bei einem Überschuß von 40% Wasserstoff der Zündungsdruck bei 102 mm Hg und bei einem Überschuß von 68% Wasserstoff bei 196 mm Hg ermittelt.

Über das Verhalten von Gemischen von Wasserstoff und Luft, Leuchtgas, Luft und Sauerstoff, Methan, Luft und Sauerstoff, Kohlenoxyd, Luft und Sauerstoff, Acetylen, Luft und Sauerstoff usw. sowie über den Einfluß von indifferenten Gasen und Substanzen, wie Kohlendioxyd, Stickstoff, Staub werden wir noch berichten.

Die Ergebnisse der Untersuchungen fassen wir folgendermaßen zusammen:

- Explosible Gasgemische sind, wenn der Druck unter eine bestimmte Grenze sinkt, nicht mehr zündbar, d. h. die explosiblen Gasgemische haben einen kritischen Zündungsdruck.
- Mit sinkendem Druck nimmt die Intensität der Explosion ab, d. h. die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Explosionsflamme verringert sich mit abnehmendem Druck.
- Bei Drucken unterhalb des kritischen Zündungsdruckes tritt langsame und flammenlose Vereinigung ein, wobei die Menge der sich vereinigenden Gase um so größer ist, je näher der Druck an den kritischen Zündungsdruck heranreicht.
- Der kritische Zündungsdruck steht in Beziehung zur stofflichen Natur der Gase, zum Mischungsverhältnis, zur Feuchtigkeit und zum erteilten Initialimpuls.
- Eine in einem geschlossenen Raume stattgehabte Explosion schließt nicht die Möglichkeit späterer Explosionen aus, wenn in dem Mischungsverhältnis nachträglich keine Veränderung erfolgt.
- Die Möglichkeit von Nachexplosionen ist um so größer, je geringer der Druck bei der ersten Explosion war oder je mehr der Druck durch die erste Explosion (Volumerverminderung) herabgesetzt wurde.

[A. 130.]

#### Beiträge zur Gewichtsanalyse XIV<sup>1)</sup>.

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. am 18./8. 1920.)

#### XVII. Bestimmung der Schwefelsäure neben Calcium.

Bei der Bestimmung der Schwefelsäure als Bariumsulfat verursacht das in der Untersuchungslösung allenfalls enthaltene Calcium die Hauptstörung. Erfolgt nämlich das Fällen aus kochendheißen Lösung, die in 100 ccm 1,0 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und 5 ccm n.  $\text{HCl}$  enthält, so gelangt ein a s e h n l i c h e r Teil der Schwefelsäure als Calciumsulfat zur Abscheidung. So wurden z. B. bei der Anwendung von 50 ccm  $\text{K}_2\text{SO}_4$ -Lösung (4,4559 g im l.) anstatt der berechneten Menge  $\text{BaSO}_4$  (298,45 mg) diese Zahlen erhalten:

In 100 ccm Lösung $\text{CaCl}_2$	Niederschlag getrocknet
0,0 g	296,7 mg
0,1 „	288,3 „
0,3 „	287,4 „
1,0 „	282,1 „

Das Ergebnis ist zufriedenstellend, wenn man das Fällen aus kochendheißen 10%iger Salzsäure vornimmt, wie im Abschnitt I beschrieben wurde, wobei das Mitreißen von  $\text{CaSO}_4$  fast vollkommen verhindert wird, dagegen etwas  $\text{BaCl}_2$  in den Niederschlag gelangt. Dieses Verfahren kann dadurch vereinfacht werden, daß man das Eintrocknen umgehend, nach dem Fällen, die zu saure Flüssigkeit entsprechend verdünnt und das Seihen tags darauf vornimmt, wobei nur eine sehr geringe Menge  $\text{BaSO}_4$  der Bestimmung entgeht. Die neue Ausführungsform der Schwefelsäurebestimmung mit 10%iger Salzsäure gestaltet sich wie folgt:

Die Salzprobe wird mit 0,5 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  in 25 ccm 10%iger Salzsäure gelöst, bis zum Aufkochen erhitzt, dann — ohne daß die

<sup>1)</sup> Vgl. Angew. Chem. 30, I, 251 u. 301 [1917]; 31, I, 46, 80, 101, 187, 211 u. 214 [1918]; 32, I, 24, 99 u. 122 [1919]; 33, I, 59, 159 u. 162 [1920].

Flüssigkeit aus dem Sieden kommt — tropfenweise 5 ccm „10% iger“ Bariumchloridlösung hinzugefügt, wobei allmählich ein grobkörniger Niederschlag zur Abscheidung gelangt. Nach dem Fällen wird 100 ccm Wasser hinzugemengt und nochmals bis zum Aufkochen erhitzt. Das Seihen durch einen Wattebausch erfolgt am anderen Tage; zum Auswaschen wird 25 ccm kaltes und ebensoviel heißes Wasser genommen. Man bestimmt das Gewicht des bei 130° getrockneten (*t*) oder auch das des geglühten Niederschlasses (*g*).

Zu den Versuchen wurde eine mit 10% iger Salzsäure bereitete Kaliumsulfatlösung benutzt: 4,4559 g in 500 ccm. Es gelangten Anteile von 25 und 5 ccm zur Abmessung; letztere wurden mit 10% iger Salzsäure auf 25 ccm verdünnt.  $\text{BaSO}_4$  berechnet = 298,45 und 59,69 mg; gefunden:

<i>t</i>	<i>g</i>	<i>t</i>	<i>g</i>
300,7 mg	298,8 mg	62,0 mg	60,5 mg
299,8 „	297,9 „	61,2 „	59,7 „
299,4 „	297,5 „	61,1 „	59,6 „
300,3 „	298,3 „	61,6 „	60,1 „
300,2 „	298,2 „	61,6 „	60,1 „
300,1 „	298,1 „	61,4 „	60,9 „
300,2 mg	298,2 mg	61,7 mg	60,2 mg

Die bei einem Versuche in Lösung verbliebene Bariumsulfatmenge wurde durchschnittlich zu 0,7 mg gefunden.

Bei ganz kleinen Schwefelsäuremengen ist aber die jetzt beschriebene Ausführungsform ungeeignet, da durch die Bariumchloridlösung in der heißen salzauren Lösung kein Niederschlag entsteht; nur nach dem Verdünnen mit Wasser gelangt allmählich ein sehr feinpulriger Niederschlag zur Abscheidung. In solchen Fällen wird die ursprüngliche Ausführungsform des Verfahrens (Eintrocknen auf dem Dampfbade) beibehalten.

Folgende Zahlenreihen enthalten die Verbesserungswerte, welche dann zur Anwendung kommen, wenn die Bestimmung der Schwefelsäure in Gegenwart von Calciumchlorid nach der neuen Ausführungsform mit 10% iger Salzsäure erfolgt:

#### Verbesserungswerte für den getrockneten Niederschlag.

Gewicht des Niederschlasses	100 ccm enthalten $\text{CaCl}_2$				
	0,0 g	0,1 g	0,2 g	0,5 g	1,0 g
0,30 g	+ 1,7 mg	- 0,7 mg	- 0,3 mg	+ 0,5 mg	+ 0,9 mg
0,25 „	- 1,7 „	- 0,8 „	- 0,5 „	+ 0,2 „	+ 0,5 „
0,20 „	- 1,8 „	- 1,0 „	- 0,7 „	- 0,1 „	+ 0,2 „
0,15 „	- 1,9 „	- 1,2 „	- 0,9 „	- 0,4 „	- 0,2 „
0,10 „	- 2,0 „	- 1,4 „	- 1,2 „	- 0,7 „	- 0,5 „
0,05 „	- 2,0 „	- 1,6 „	- 1,4 „	- 1,1 „	- 0,9 „

#### Verbesserungswerte für den geglühten Niederschlag.

Gewicht des Niederschlasses	100 ccm enthalten $\text{CaCl}_2$				
	0,0 g	0,1 g	0,2 g	0,5 g	1,0 g
0,30 g	+ 0,2 mg	+ 1,5 mg	+ 2,1 mg	+ 3,0 mg	+ 3,5 mg
0,25 „	+ 0,0 „	+ 1,1 „	+ 1,7 „	+ 2,4 „	+ 2,9 „
0,20 „	- 0,1 „	+ 0,8 „	+ 1,2 „	+ 1,9 „	+ 2,3 „
0,15 „	- 0,3 „	+ 0,4 „	+ 0,7 „	+ 1,3 „	+ 1,7 „
0,10 „	- 0,4 „	+ 0,1 „	+ 0,2 „	+ 0,8 „	+ 1,1 „
0,05 „	- 0,5 „	- 0,3 „	- 0,2 „	+ 0,2 „	+ 0,4 „

Mit diesem Verfahren wurde der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalt des Marienglasses  $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  bestimmt. Von dem zu Pulver zerriebenen Mineralen wurden Anteile von etwa 0,2 g in 25 ccm kochendheißen Salzsäure gelöst und die Bestimmung in beschriebener Weise ausgeführt.  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalt gefunden: aus *t* zu 56,13 und 56,05, aus *g* zu 55,94 und 55,87%; berechnet: 55,79%.

Eine ganz genaue Schwefelsäurebestimmung kann nur so erfolgen, daß man aus der Untersuchungslösung das Calcium vorher entfernt. Bei den Versuchen wurde in 50 ccm der Kaliumsulfatlösung 1,0 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  gelöst, sofort 1,0 g gelöstes  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  hinzugefügt und die niederschlagshaltige Flüssigkeit bis zum Aufkochen erhitzt. Das Seihen durch Watte erfolgte nach einigen Stunden. Zum Auswaschen des Niederschlasses

wurden 40 ccm heißes Wasser genommen, das einige Tropfen Natriumcarbonatlösung enthielt. Nach dem genauen Sättigen mit Salzsäure wurden zur 100 ccm betragenden Flüssigkeit 1 ccm n. HCl und 1,0 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  hinzugefügt und die Bestimmung in der früher beschriebenen Weise beendet. Das Gewicht des getrockneten Niederschlasses betrug 296,0, 295,3 und 295,5 mg, das des geglühten 293,2, 292,5 und 292,7 mg, welche Zahlen nach dem Verbessern (vgl. Abschnitt XVI) sich auf 299,2, 298,5 und 298,7 oder auf 298,5, 297,8 und 298,0 mg erhöhen;  $\text{BaSO}_4$  berechnet = 298,45 mg.

#### XVIII. Bestimmung der Schwefelsäure neben Phosphorsäure.

Während bei der Schwefelsäurebestimmung in Gegenwart von Calcium, wenn man das in Abschnitt XVI empfohlene Verfahren benutzt, die Niederschlagsmenge kleiner ist als die berechnete, so ist in Gegenwart von Phosphorsäure das Entgegengesetzte der Fall, da auch etwas Bariumphosphat zur Abscheidung gelangt. Erfolgte das Fällen unter denselben Verhältnissen, wie bei der Bestimmung der Schwefelsäure neben Calciumchlorid (Abschnitt XVII), so war das Ergebnis:

In 100 ccm $\text{KH}_2\text{PO}_4$	Niederschlag getrocknet
0,0 g	296,7 mg
0,1 „	297,6 „
0,3 „	298,5 „
1,0 „	302,9 „

Auch in diesem Falle ist das Ergebnis zufriedenstellend, wenn man das Verfahren mit 10% iger Salzsäure benutzt (vgl. Abschnitt XVII). Es genügt, zur Verbesserung in Gegenwart von 0,05—0,50 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ , das Gewicht des 0,30—0,05 g betragenden getrockneten Niederschlasses um 1,1 mg zu verkleinern, das des geglühten um ebensoviel zu vergrößern.

Bei der Verwendung von 25 ccm mit 10% iger Salzsäure bereiteter Kaliumsulfatlösung (= 298,45 mg  $\text{BaSO}_4$ ) und 0,3 g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  war z. B. das Gewicht des getrockneten Niederschlasses 299,5, das des geglühten 297,0; verbessert 298,4 oder 298,1 mg.

#### XIX. Bestimmung der Schwefelsäure neben Chrom.

Bekanntlich wird die Schwefelsäure aus einer Chromisulfatlösung durch Bariumchlorid nur teilweise gefällt. Es gelangt aber auch die in Lösung befindliche Schwefelsäure zur Abscheidung, wenn man die mit Salzsäure versetzte Flüssigkeit eintrocknet. Die Schwefelsäurebestimmung neben Chrom kann also in folgender Form zur Ausführung gelangen:

Die 100 ccm betragende neutrale Lösung wird mit 1,0 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  versetzt und mit 5 ccm n. HCl angesäuert, dann das Fällen vorgenommen (vgl. Abschnitt XVI). Die vom Niederschlag abgesiehte Flüssigkeit wird mit dem Waschwasser vereint, nach dem Ansäuern mit 10 ccm 10% iger Salzsäure in einer kleinen Platinischale auf dem Dampfbade eingetrocknet. Der Rückstand wird mit 1—2 Tropfen Salzsäure in 20 ccm heißem Wasser gelöst, und das Gewicht des zur Ausscheidung gelangten Niederschlasses bestimmt, dessen Menge zu der ersten Niederschlagsmenge hinzugezählt wird.

Zu den Versuchen wurde Chromalum  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  genommen. Die abgewogenen Salzproben waren: 300,4, 336,1 und 308,7 mg, die Menge des getrockneten „großen“ Niederschlasses 273,4, 305,8 und 279,0 mg, die des „kleinen“ 5,8, 7,8 und 8,4 mg. Der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalt ergibt sich also nach der Verbesserung (vgl. Abschnitt XVI) zu 38,48, 38,63 und 38,55, im Mittel zu 38,55%. Der Glühverlust des getrockneten Niederschlags wurde zu 0,92% gefunden, woraus nach der Verbesserung der  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalt sich im Mittel zu 38,40% berechnet. Der aus der Formel berechnete  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalt beträgt 38,47%. — Der geglühte Niederschlag war bläßgrünlichblau gefärbt, enthielt also Chromspuren<sup>2</sup>). [A. 138.]

<sup>2)</sup> Es möge hervorgehoben werden, daß das Bariumsulfat nicht nur in vorliegendem, sondern in jedem Falle aus der Lösung fremde Stoffe mit sich reißt, die durch Auswaschen aus dem Niederschlag nicht entfernt werden können. Zumeist handelt es sich nur um fast unwägbare Spuren, die sich allenfalls durch ihr starkes Färbevermögen verraten. In manchen Fällen beeinflussen sie aber bedeutend die Richtigkeit der Bestimmung, worauf in den „Beiträgen zur Gewichtsanalyse“ öfters hingewiesen werden konnte.