

Für eine außerordentlich genaue Heizwertbestimmung wird man am besten eine größere Menge Collodium zurückstellen, deren Verbrennungswärme eindeutig festgelegt werden muß:

Auf mehrere recht große Uhrgläser gibt man einige Tropfen Collodium, läßt die Flüssigkeit sich gleichmäßig verteilen und legt die Gläser umgekehrt auf den Tisch, so daß überschüssiges Collodium herunterlaufen kann und das Häutchen gleichmäßig dünn wird. Man läßt am besten über Nacht stehen, so daß der Äther vollkommen verdunstet ist, und bestimmt den Heizwert des Collodiums — wie üblich — mit etwa 0,4 bis 0,7 g.

Das zur Verbrennung von Benzin und Ölen zu benutzende Platingefäß (s. Abb.) hat eine Gesamthöhe von 21 mm und einen Durchmesser von 11 mm. Oben ist es mit einer Rille versehen, in der ein Ring (e) zu liegen kommt, mit dessen Hilfe man das Häutchen (g) über das Gefäß spannen kann. Zur besseren Handhabung ist der Ring mit einem Gelenk versehen und hat an seiner Öffnung einen Bügelverschluß (d), so daß er fest anschließt. Hier gewinnt das Schälchen auch seinen Halt, wenn man es durch den am unteren Ende der Sauerstoffzuleitung (b) befestigten Ring (f) gleiten läßt. Zur Zündung benutzen wir einen ungefähr 6 cm langen Nickelindraht (c), dessen geringe Verbrennungswärme nicht in Rechnung gesetzt zu werden braucht, da nur ein kleiner Teil des Drahtes verbrennt. Auf Grund zahlreicher Versuche hat es sich als zweckmäßig erwiesen, das eine Ende des Zünddrahtes mit oder am Bügelverschluß zu befestigen (s. Abb.) und das noch freie Ende mit dem als zweiten Pol dienenden benachbarten Platinstab (a) zu verbinden. Dieser Kontakt genügt, um eine Zündung herbeizuführen, die das leicht entzündbare Collodiumhäutchen aufflammen und somit das Benzin zur Verbrennung gelangen läßt. Die Anordnung der Zündung ist einfach, schließt Fehlzündungen aus und hat den großen Vorteil, daß keine Substanz verloren geht. Die Verbrennung ist vollständig. Dies zeigen die folgenden Beleganalysen, deren Fehlergrenze bei Benzin und ätherischen

Stoffen ebenso annehmbar ist, wie bei Ölen. Bei letzteren wird die Zündung durch das Fortlassen des Collodiumhäutchens wesentlich vereinfacht. Der Zünddraht geht direkt vom oberen Pol durch das Öl in das Platineimerchen, wo er den Boden berührt.

Unterer Heizwert flüssiger Treibstoffe			
A. Vergaser-Kraftstoffe	I	II	Differenz
1	10585	10598	13
2	10157	10133	24
3	10004	10016	12
4	10460	10479	19
5	10410	10395	15
6	10406	10388	18
7	10801	10801	0
8	10318	10343	25
9	10420	10441	15
10	10689	10679	10
11	9349	9352	3
12	8033	8025	8
13	9436	9427	9
14	9824	9805	19
15	9891	9903	12

B. Diesel-Kraftstoffe	I	II	Differenz
1	10285	10284	1
2	10276	10261	15
3	9988	9972	16
4	9183	9181	2
5	10467	10488	21
6	10511	10535	24
7	10306	10614	8
8	10509	10491	18

Aus der Darstellung der Laboratoriumsergebnisse ist zu ersehen, daß die größte Differenz aus zwei Parallelversuchen 25 WE beträgt, das würde einer Fehlergrenze von etwa ± 12 WE entsprechen. Zieht man zum Vergleich die Untersuchungsergebnisse von früheren Bestimmungen mit Gelatinekapseln heran, die eine Fehlergrenze bei exakter Durchführung immerhin von ± 30 WE haben, so dürfte der vorgenannten Verbesserung nicht nur wegen ihrer einfachen Versuchsdurchführung, sondern auch wegen der geringen Fehlerdifferenz zwischen zwei Versuchen der Vorzug zu geben sein.

[A. 4.]

Verbesserungsvorschläge für die Elementarbestimmung von flüssigen Treibstoffen nach der Halbmikromethode

Von Dipl.-Ing. M. RICHTER u. MARG. JAESCHKE

Deutsche Versuchsanstalt für Luftfahrt e. V., Berlin-Adlershof, Institut für Betriebsstoffforschung

Eingeg. 23. Dezember 1937

Für die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung vonschwefel-, stickstoff- und halogenhaltigen Substanzen hat sich das Halbmikrosystem nach Ter Meulen u. Heslinga¹⁾

bewährt. Abb. 1 gibt einen Überblick über den Aufbau der Apparatur, Abb. 2 zeigt die Füllung des Verbrennungsrohres. Die Verbrennung erfolgt im Elektroofen nach

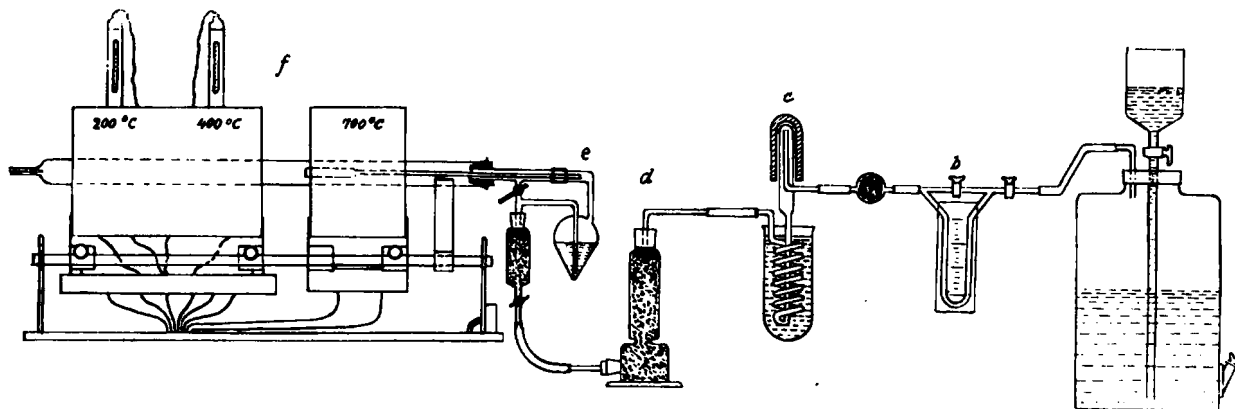


Abb. 1. Apparatur nach Ter Meulen u. Heslinga.

a = Gasometer; b = Druckregler²⁾;
c = Katalysatorbüchse zur Reinigung des Sauerstoffs³⁾;

d = Trockenturm mit Chlorkalk und Calciumchlorid;
e = Sauerstoffverteiler; f = Verbrennungs-ofen mit Rohr.

¹⁾ H. Ter Meulen u. D. J. Heslinga: Neue Methoden der Organ.-Chem. Analyse, Akadem. Verlagsges., Leipzig 1927.

²⁾ Friedrich: Die Praxis der quant. organ. Mikroanalyse, Verlag Franz Deuticke, Leipzig u. Wien 1933, S. 23.

³⁾ Pregl: Die quant. organ. Mikroanalyse, Verlag Springer, Berlin 1935, S. 21.

Dr. Heinemann⁴⁾. In Abänderung des Verfahrens erwies es sich als notwendig, einen Sauerstoffverteiler anzubringen, um das Zurückdestillieren zu vermeiden. Wir wählten ihn ähnlich dem Verteiler nach Dennstedt⁵⁾.

⁴⁾ Im Handel.

⁵⁾ Chem.-Fabrik 7, 380 [1934].

Leicht flüchtige Substanzen werden in Gefäßchen aus schwer schmelzbarem Glas eingewogen, die die Form eines in der Längsachse gezogenen Ellipsoids haben. Diese Gefäßchen werden geschlossen geliefert⁴⁾, u. zw. so groß, daß sie die Einwaage von etwa 0,05 g fassen.

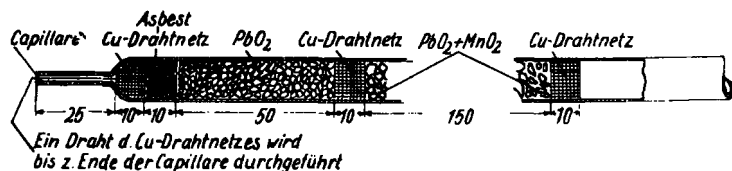


Abb. 2. Rohrfüllung.

Für die Füllung rauht man die eine Spitze leicht mit Sandpapier an, bis man eine feine Öffnung mit der Lupe erkennt. Ein solch präpariertes Kügelchen ist für viele Analysen verwendbar. Man füllt es wie üblich mit Hilfe des Exsiccators, bis die Capillare ganz mit dem Kraftstoff ausgefüllt ist und keine Luftblase mehr enthält. Das in ein Platinschiffchen gelegte und gewogene Glaskügelchen wird so in den Sauerstoffverteiler eingeschoben, daß die feingeöffnete Spitze in Richtung des Sauerstoffstromes zu liegen kommt. Die Verbrennung erfolgt mit dem Gasstrom. Der warme Sauerstoffstrom und die langsame Erwärmung des Platinschiffchens genügen, um den Treibstoff allmählich zu vergasen, so daß keine Entzündung eintritt.

Die Versuchsgenauigkeit des Halbmikroverfahrens von $\pm 0,2\%$ bei Kohlenstoff und bei Wasserstoff war selbst bei Beachtung der bisher bekannten Fehlerquellen noch unzureichend, insbes. verlangten die Forschungsarbeiten über flüchtige Treibstoffe eine größere Genauigkeit als $\pm 0,2\%$. Diese Tatsache gab Veranlassung, eine Möglichkeit zu suchen, die Fehlergrenze herabzusetzen, ohne aber das sonst brauchbare Halbmikroverfahren zu verlassen. Zahlreiche Versuche haben ergeben, daß durch Verbesserung der Absorptionsgefäße eine bessere Übereinstimmung der Analysenwerte als bisher erhalten werden konnte.

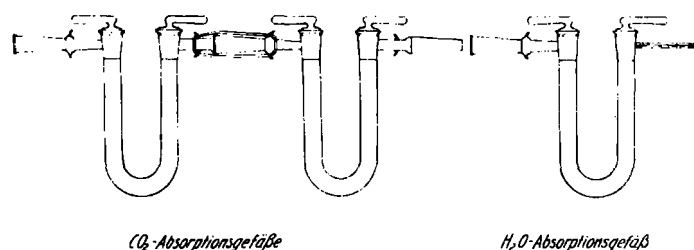


Abb. 3.

Zweckmäßig erschien es, die Gummiverbindungen auszuschnitten und die drei Absorptionsgefäße, deren U-Form beibehalten wurde, mit Schliffen zu verbinden (s. Abb. 3). Die Schliffe sind lang genug, daß sie nicht durch Einfetten besonders abgedichtet zu werden brauchen. Mittels Haken und Gummiring werden die Rohre zusammengehalten. Die Schliffverbindung zwischen Wasserabsorptionsrohr und Ver-

brennungsrohr wurde jedoch wieder verlassen, um zu vermeiden, daß sich hier Wasser kondensiert.

Eine weitere Fehlerquelle dürfte in der Gummistopfenverbindung von Verbrennungsrohr und Wasserabsorptionsgefäß zu suchen sein. Es ist daher notwendig, das Verbrennungsrohr capillar zu verjüngen (s. Abb. 2) und einen Kupferdraht der letzten Kupferdrahtnetzrolle bis zum Ende der Capillare durchzuführen. Der Durchmesser des Ansatzrohres zum Wasserabsorptionsrohr (s. Abb. 3) wird genau so groß gewählt und ist ebenfalls capillar ausgebildet. Man verbindet beide Capillaren mit einem gut sitzenden, etwa 15 mm langen, glycerinierten Gummischlauch, so daß Glas an Glas stößt. Durch die Verjüngung des Rohres ist die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffstromes so groß, daß sich Wasser nur vorübergehend kondensiert. Man kann das quantitative Wasser übertreiben dadurch beschleunigen, daß man das Ansatzrohr mit einem Stückchen heißer Asbestpappe kurze Zeit erwärmt. Durch das Weiterleiten der Wärme mittels des Kupferdrahtes ist ein Absetzen des Wassers unter dem Gummischlauch ausgeschlossen. Als Füllmaterial der Absorptionsgefäße hat sich das Magnesiumperchlorat für Wasser und Natronasbest für Kohlensäure am besten bewährt. Das Wägen der Gefäße erfolgt wie üblich.

Auf Grund der Versuchsverbesserungen gelang es, die Fehlergrenze des $O_2 + N_2$ -Gehaltes als Differenzbestimmung auf $\pm 0,15\%$ herabzusetzen, d. h. die Fehlergrenze konnte von $0,8\%$ (zulässige Fehlergrenze aus der Summe der Komponenten C u. H_2) auf die vorgenannte Differenz von $\pm 0,15\%$ vermindert werden.

Nachstehend die durchgeführten Beleganalysen von Kraftstoffen, Ölen und deren Oxydationsprodukten.

I. Versuchsbestimmungen.

		Gefundener Wert		Theoretischer Wert	
		% H_2	% C	% H_2	% C
1	Benzoesäure	4,90	68,81	4,92	68,82
2	Toluol	8,68	91,27	8,70	91,90
3	Benzol	7,88	91,58	7,80	91,50
4	Xylol	9,50	90,49	9,51	90,49
		0,49	90,70		
5	Ceten	14,40	85,48	14,40	85,60
6	Cetan	15,08	85,04	15,14	84,86

II. Kraftstoffe.

	% H_2	% C	% $O_2 + N_2$		% H_2	% C	% $O_2 + N_2$
1	13,41	86,08	0,51	5	12,39	86,56	1,05
	13,47	86,06	0,47		12,48	86,52	1,00
2	10,12	89,93	20,95	6	9,91	89,78	0,33
	10,12	89,71	30,17		9,87	89,88	0,25
3	14,13	84,50	1,27	7	15,12	84,60	0,28
	14,19	84,51	1,30		15,10	84,60	0,21
4	12,71	85,67	1,62	8	14,07	83,99	1,94
	12,80	85,76	1,44		13,99	83,89	2,12

III. Öle und Rückstände.

	% H_2	% C	% $O_2 + N_2$		% H_2	% C	% $O_2 + N_2$
1	12,67	84,27	3,06	8	12,73	85,98	1,29
	12,68	84,28	3,09		12,83	86,04	1,18
2	12,85	86,48	0,67	9	3,62	96,20	0,18
	12,91	86,51	0,58		3,52	96,11	0,37
3	9,28	79,97	10,75	10	3,54	94,49	1,97
	9,12	79,81	11,07		3,59	94,44	1,97
4	11,90	84,94	3,16	11	3,47	95,97	0,56
	11,93	85,10	2,97		3,44	96,20	0,36
5	9,58	80,49	9,93	12	12,26	84,90	2,84
	9,37	80,63	10,00		11,33	85,21	2,96
6	13,07	86,13	0,20	13	12,31	88,80	3,89
	13,02	86,24	0,14		12,18	88,81	4,01
7	10,50	87,46	2,04	14	3,06	92,52	4,42
	10,43	87,59	1,96		2,95	92,31	4,74

[A. 5.]

ZUSCHRIFTEN

Verwendung von Urin in der Technik

Zu dem Aufsatz von A. Binz (Angew. Chem. 49, 355 [1936]) und den Ergänzungen (ebenda 50, 120 [1937]) möchte ich noch hinzufügen, daß der Urin auch in der Keramik noch bis in neuere Zeit Verwendung gefunden hat. So berichtet Cipriano Piccolpasso in seinen 1548 erschienenen „Tre libri dell'Arte del Vasajo“ (Neuausgabe von G. Vanzolini, Pesaro 1879), S. 40, man füge der weißen Glasur (Bianchetto), wenn

sie wieder warm wird, gekochten Wein hinzu; andre pissen hinein oder geben Orangensaft oder Honig mit Urin vermischt, dazu. Und in dem ohne Angabe des Verfassers herausgekommenen Werk „Völlig entdecktes Geheimniß der Kunst, Fayence, englisches Steingut, und ächtes Porcellain zu verfertigen“ (Leipzig 1793) wird ebenfalls mit Bezug auf die Fayenceglasur gesagt: „Verschiedene Brenner und Glasierer haben vor gut befinden wollen, wenn man Urin in die Glasur gießet“ (S. 52).

W. Ganzenmüller.