Ueber Elementaranalyse von Kohlen.

Von

F. Haber und S. Grinberg.

(Mittheilung aus dem Chemisch-technischen Institut der Technischen Hochschule zu Karlsruhe.)

(Hierzu Tafel I.)

In der technisch-analytischen Praxis ist die Elementaranalyse wesentlich nur bei der Untersuchung der Brennstoffe im Gebrauch. Auf diesem Gebiet aber wächst ihre Anwendung seit längerer Zeit stetig, da der Verkehr in immer zunehmendem Umfange die Bewerthung der Kohle auf die Analyse und Heizwerthsbestimmung basirt. Dabei kommt der Verbreitung der Kohlenanalyse wesentlich der Umstand zu gute, dass der durch die Dulong'sche Regel ausgedrückte Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung der Kohlen und ihrem Heizwerthe heute allgemein als praktisch brauchbar anerkannt ist, nachdem in einer vieljährigen Controverse Bunte¹⁾ ihn gegen Scheurer-Kestner²⁾, F. Fischer³⁾ und andere⁴⁾ überzeugend klar gelegt hat.

¹⁾ Eine zusammenfassende Besprechung und Widerlegung gegnerischer Einwände siehe Bunte. J. f. Gasbeleuchtung und Wasserversorgung. 1892, S. 149, 313, 478. 1891, S. 21, 41, 108; vergl. Häussermann im Jahrbuch d. Chemie 1892, S. 323; Hempel, Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, S. 389.

²⁾ Scheurer-Kestner, Comptes rendus 1891, 112, 233; Annales de Chimie et de Physique 24, (1891), 213; Bull. de la soc. chim. de Paris 1891, Bd. 5, S. 941.

³⁾ Ferdinand Fischer referirt in seiner Chemischen Technologie der Brennstoffe, Braunschweig 1897 über die Litteratur gegen die Dulong'sche Regel besonders eingehend. Er selbst (S. 547 des genannten Werks und Zeitschrift f. angew. Chemie 1892, S. 491) hält dieselbe „für manche technische Zwecke für brauchbar“ und sagt, dass er ihre Aufnahme unter die Normen des Vereins deutscher Ingenieure und des Verbandes der Dampfkesselrevisionsvereine veranlasst habe. Andererseits nennt er sie S. 259 des genannten Werkes „thatsächlich unbrauchbar“ und beschränkt in seinem Handbuch der Chemischen Technologie 14. Aufl., S. 9, ihre Anwendbarkeit auf Holz, Braunkohle und Torf, da sie bei diesen nach ihm annähernd richtige Werthe gibt, während sie bei Steinkohlen meist zu wenig liefert. Hält man damit zusammen, dass in seinem erst citirten Werk über Brennstoffe S. 546 dargethan wird, dass sie für Holz nicht stimmt, so ist es recht schwer einzusehen, welchen Geltungsbereich F. Fischer der Dulong'schen Regel concedirt. Thatsächlich umfasst ihr Geltungsbereich Steinkohle, Coke, Lignit und Braunkohle, während sie für Torf schlecht und für Holz gar nicht stimmende Zahlen liefert.

⁴⁾ Schwackhöfer, der früher (diese Zeitschrift 23, 475) der Dulong'schen Regel nur beschränkte Brauchbarkeit zuwies, hat später (die chemische Zusammensetzung und der Heizwerth der in Oesterreich-Ungarn verwendeten Kohlen. Wien 1893, S. 11) die mit ihrer Hülfe berechneten Heizwerthe als für Zwecke der Praxis völlig ausreichend bezeichnet.

Die Ausführung richtiger Elementaranalysen bietet aber gerade bei den Brennstoffen Schwierigkeiten. In dem erwähnten Streit um die Dulong'sche Regel waren es neben unrichtigen calorimetrischen Messungen zum guten Theil fehlerhafte Elementaranalysen, die das Auseinandergehen der Meinungen veranlassten. Charakteristisch ist, dass Mahler¹⁾, der in Frankreich viel zur Klarstellung der Frage nach dem Heizwerth der Kohlen beigetragen hat, einen Verbrennungssofen von ungewöhnlicher Länge, beziehungsweise zwei hinter einander gesetzte gewöhnliche Oefen und einen Zeitaufwand von 4 Stunden für die Elementaranalyse einer Steinkohle für nöthig hält. Das ist nun keineswegs der Fall. Man kann in einem gewöhnlichen Verbrennungssofen und in derselben Zeit, die eine andere Analyse erfordert, eine Kohle analysiren, die Verbrennung bedarf auch keineswegs einer unablässigen Aufsicht wie Mahler angibt, wenn man nur dem Umstande Rechnung trägt, dass Methan über Kupferoxyd nur sehr schwer verbrennlich ist, und man das Verbrennungsrohr deshalb so heiss hält, als es die Rücksicht auf den Erweichungspunkt des Glases irgend gestattet. In dieser Weise hat Bunte seinerzeit schon die Untersuchung der Kohlen in der Heizversuchsstation München ausgeführt und nach dem gleichen Verfahren sind seit Jahren in den Bunte's Leitung unterstellten hiesigen Instituten, der Grossh. Bad. Chem.-Techn. Prüfungs- und Versuchsanstalt und dem Chemisch-Technischen Institut der Hochschule hunderte von Kohlenanalysen ausgeführt worden. Man füllt ein offenes Verbrennungsrohr vorn mit 10 cm körnigem Bleichromat, dahinter mit 60 cm körnigem Kupferoxyd, führt ein Schiffchen mit $\frac{1}{4}$ g Kohle ein und verbrennt im Sauerstoffstrom, den man auf etwa 100 Blasen pro Minute regelt. Besonders wichtig ist es, wie erwähnt, dass man das Rohr, soweit es mit Kupferoxyd gefüllt ist, so heiss hält, als dasselbe irgend verträgt. Die Bleichromatschicht lässt man nur schwach glühen. In einem 8stündigen Arbeitstag führt man so mit denjenigen Erleichterungen, welche der Besitz mehrerer Absorptionsapparate und das Wägen derselben vor und nach der Analyse mit Sauerstoff- statt mit Luftfüllung in sich schliesst, täglich 4 Analysen aus. Die Uebereinstimmung der Ergebnisse mehrerer Analysen genügt, wenn die Abweichungen im Kohlenstoffgehalt $< 0,3\%$ im Wasserstoffgehalt $< 0,2\%$ sind. Im Allgemeinen kommen bei guter Arbeit so grosse Differenzen nicht vor.

¹⁾ Mahler. Contribution à l'étude des combustibles. Paris 1893.

Unvermeidlich haften dem Verfahren, so einfach und glatt es in geübter Hand ist, drei Missstände an: eine grosse Hitze am Ofen, ein erheblicher Verbrauch an Verbrennungsröhren und die lästige Nothwendigkeit, häufig neue Rohre zu füllen und auszuglühen, sämmtlich veranlasst durch den Umstand, dass die Röhren sehr heiss gehalten werden müssen.

Alle Missstände und Schwierigkeiten lassen sich nun anscheinend in einfachster Weise umgehen, wenn man einem Eiloart'schen¹⁾ Gedanken entsprechend die Verbrennung in der calorimetrischen Bombe vornimmt und die Verbrennungsgase aus der Bombe durch gewogene Absorptionsapparate führt, welche Wasserdampf und Kohlensäure zurückhalten. Berthelot²⁾ ist vor mehreren Jahren diesen Gedanken zu verwirklichen bestrebt gewesen, neuerdings haben Kroeker³⁾ und insbesondere Hempel⁴⁾ ihn für die Gewinnung der elementaranalytischen Daten bei der Kohlenanalyse ausbilden wollen. Leider ist dieser Weg, wie Hempel⁵⁾ kürzlich selbst anmerkt, ungangbar, da entsprechend der wasserbindenden Kraft der in der Bombe entstehenden

1) Eiloart. Chem. News **58**, 284; diese Zeitschrift **28**, 624.

2) Berthelot. Comptes rendus **114**, 317; **115**, 201; diese Zeitschrift **31**, 571.

3) Kroeker Z. d. Ver. f. d. Rübenzuckerindustrie **46**, 482. Während des Drucks dieser Mittheilungen erschien eine Arbeit von Kroeker, Ber. d. D. chem. Gesellsch. z. Berlin **30**, 605, in welcher gezeigt wird, dass der Fehler in der Wasserbestimmung des Zuckers mit der Bombe kein grosser ist, wenn man ein Schälchen mit etwas Schwefelsäure in die Bombe stellt. Kroeker schliesst daraus, dass die Ungenauigkeit der Wasserbestimmung bei der Kohlenanalyse ebenfalls unerheblich sei. Das ist aber unrichtig. Wenn die Schwefelsäure mit dem Wasser gleichzeitig als Verbrennungsproduct gebildet wird, beide also sich in innigster Mischung befinden, so wird zweifellos viel mehr Wasser von der Säure festgehalten als bei dem Kroeker'schen Versuch, bei welchem die verwendeten 129 mg Schwefelsäure ruhig auf dem Boden der Bombe im Schälchen lagen und durch Trocknung der nächst liegenden Gasschichten naturgemäss nur einen kleinen Antheil der Gesamtfeuchtigkeit absorbirten.

4) Hempel. Zeitschrift f. angew. Chemie 1896, S. 350.

5) Hempel. Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **30**, 202. Elementaranalytische Bestimmungen mit der Bombe beschreiben auch Zuntz u. Frentzel Ber. d. D. chem. Gesellsch. z. Berlin **30**, 380.

Säuren (Schwefel- und Salpetersäure) genaue¹⁾ Werthe für den Wasserstoffgehalt nicht zu erlangen sind. Das in der Bombe verbleibende Wasser aber aus der Gewichts-differenz der Bombe und aus Bestimmungen der genannten Säuren abzuleiten, ist zu umständlich und heikel, um gegen die Elementaranalyse vortheilhaft zu erscheinen.

Dieser Sachverhalt ist besonders darum zu bedauern, weil in der Technik vielfach nur die Ermittlung des praktischen Heizwerthes verlangt wird, der sich aus dem calorimetrischen Heizwerth in der Bombe durch Kürzung der Verdampfungswärme des Verbrennungswassers berechnet. Es ist in diesem Falle neben dem Versuch in der Bombe nur eine Wasserstoffbestimmung nöthig und die gesonderte Elementaranalyse erscheint als ein unverhältnissmässiger Arbeitsaufwand, da die Kohlenstoffbestimmung nicht verwerthet wird.

Zahlreiche Bestrebungen, die elementaranalytischen Verfahren zu verbessern, von denen hier nur an die von Kopfer²⁾, Lippmann und Fleissner³⁾, Dudley⁴⁾, Blau⁵⁾ und Kjeldahl⁶⁾ erinnert sein möge, sind bekanntlich nicht im Stande gewesen, die hergebrachte Verbrennungsweise in wesentlichem Umfange zu verdrängen. Dies liegt ersichtlich daran, dass der Verbrennungsofen in ausgezeichneter Weise dem Bedürfniss sich anschmiegt, die verschiedenartigsten Substanzen mit derselben Einrichtung zu analysiren. Verzichtet man aber darauf leichtflüchtige und nichtflüchtige, schwer zersetzliche und verpuffende Substanzen und so weiter mit demselben Apparat zu verbrennen und beschränkt man sich auf die Glieder einer Körperklasse, die sich bei der

1) Annäherungswerthe sind aber hier besonders darum ohne Bedeutung, weil man aus der Provenienz, dem Wasser- und Aschegehalt und der Cokesbestimmung den Wasserstoffgehalt einer Steinkohle leicht auf 1% richtig schätzen kann. Ein Irrthum um $1\frac{1}{2}\%$, der nur äusserst selten bei der Schätzung unterlaufen wird, bedeutet aber erst einen Fehler von 80 Wärmeeinheiten in der vom calorimetrisch ermittelten Heizwerth zu kürzenden latenten Dampfwärme, das heisst eine Abweichung von 1 bis $1\frac{1}{2}\%$ im Heizwerth. Bei Briquets und Braunkohlen ist diese Schätzung freilich wesentlich unsicherer als bei Steinkohlen.

2) Diese Zeitschrift 17, 1.

3) Sitzungsberichte d. Wiener Akademie 1886, S. 79. Diese Zeitschrift 25, 569.

4) Berichte d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin 21, 3172; diese Zeitschrift 28, 715.

5) Monatshefte f. Chem. 10, 357.

6) Diese Zeitschrift 31, 214.

Verbrennung sehr ähnlich verhalten, so sind wesentliche Vereinfachungen möglich. Die Kohlen von der Braunkohle bis zum Coke und Anthracit haben nun in der That so viel Aehnliches in ihrem Verhalten bei der Analyse, dass sie sämmtlich mit dem auf Tafel I abgebildeten einfachen Apparat glatt und bequem analysirt werden können. Die Verbrennung wird wie bei Kopfer¹⁾ über Platinasbest vorgenommen, dessen Anwendung bei der Kohlenanalyse wesentlich dadurch nahe gelegt ist, dass die Vereinigung des Methans mit Sauerstoff — die Quelle der Schwierigkeiten bei der Analyse über Kupferoxyd — über Platinasbest bereits bei 404—414° C.²⁾ stattfindet. Von der dadurch geschaffenen Möglichkeit, sehr verdünnte Methanmischungen ohne übermässige Erhitzung zu verbrennen, hat der Eine von uns bereits früher für die Untersuchung von Gasmotorabgasen Nutzen gezogen.³⁾

Gegen die ganze Methode der Platinasbestverbrennung bestand von vornherein das Bedenken, dass im Rohr — von der kleinen Bleichromatschicht abgesehen — kein Sauerstoffreservoir vorhanden ist. Ein Mangel an gasförmigem Sauerstoff im Rohr bedingt damit eine fehlerhafte Analyse. Wir sind indessen niemals bei unseren Versuchen dieser Störung begegnet.

Zur Ausführung der Analyse nach unserem Verfahren, das, wie man leicht ersieht, frühere Vorschläge von Kopfer (l. c.) und Blau (l. c.) in modificirter Form erneut, wird ein Rohr aus recht schwer schmelzbarem Verbrennungsglas von 43 cm Länge verwendet. Vorn bleiben 3 cm frei, dann folgt ein Pfropf aus Kupferdrahtnetz (1 cm), eine Schicht körniges Bleichromat (6 cm) und wieder ein schmaler Pfropf aus Drahtnetz (0,5 cm); der innere Kupferdrahtnetzpfropf reicht 10¹/₂ cm in das Rohr hinein. Nunmehr wird 1 g 10—20 %igen Platinasbestes, hergestellt nach Cl. Winkler's⁴⁾ Vorschrift, ganz locker gezupft und so in das Rohr gebracht, dass ein 10 cm langer Raum davon lose erfüllt ist. Ein letzter schmaler Kupferoxydpfropf (0,5 cm) schliesst diese Schicht ab. Der übrige Theil des Rohres bleibt leer. Das Rohr wird

1) l. c.

2) Phillips, Researches upon the Phenomena of Oxydation and chemical Properties of Gases, Dissertation. Transactions of the American Philosophical Society Vol. 18. 26. Mai 1893.

3) Haber. Ueber pyrogene Zersetzung und Verbrennung von Kohlenwasserstoffen. München 1896. R. Oldenbourg.

4) Cl. Winkler, Lehrbuch der technischen Gasanalyse Freiberg 1892, S. 146

hinten durch einen Gummistopfen geschlossen, durch den ein T-Stück geführt ist. Die Längsrichtung des T-Stückes durchsetzt ein starker glatter Kupferdraht, an welchen ein Platindraht als Verlängerung stumpf angelöthet ist. Das Ende des Platindrahtes ist zum Häkchen gebogen und fasst in die durchlochte Zunge des Platinschiffchens, welches mittelst dieser Einrichtung leicht im Rohr vor- und rückwärts bewegt werden kann. Mit einem weichen Kautschukschlauch ist es leicht, den Kupferdraht mit dem T-Stück leicht beweglich und doch gasdicht zu vereinigen. Der mit Bleichromat und Kupferoxyd gefüllte Rohrtheil, sowie ein solches Stück des angrenzenden leeren Rohrtheiles, dass das Schiffchen vollständig darin Platz hat, ist mit Kupferdrahtnetz umhüllt, das durch einige Drahtligaturen am Rohr befestigt ist. Das Kupferdrahtnetz darf nicht zu fein sein, sonst schmilzt es leicht am Glase an und ruinirt vorzeitig das Rohr. Ein gewöhnliches Drahtnetz, das wir kathodisch in saurer Kupferlösung mit dem elektrischen Strom auf 0,28 g Gewicht pro Quadratcentimeter bei einer Maschenzahl = 65 pro Quadratcentimeter verstärkten, befriedigte. Zur Verbrennung benutzt man zwei Teclubrenner¹⁾ (Franz Hegershoff in Leipzig), einen grösseren mit 16 mm Brennerrohrweite und einen kleineren mit 10 mm Brennerrohrweite, beide mit Flachs Schlitzaufsatz.

Man schiebt das Schiffchen mit etwa $\frac{1}{4}$ g Kohle zunächst so weit vor, dass sein vorderer Theil an den mit Kupferdrahtnetz umwickelten Rohrtheil heranreicht und belässt es in dieser Stellung einige Minuten. Die Kohle verliert dabei ihr hygroskopisches Wasser zum grossen Theil. Verschieben um 1 cm beendet die Trocknung und leitet die Entgasung ein, welche oft mit dem Auftreten eines schwachen Theeranfluges über dem Schiffchen verbunden ist. Nachdem man einige Minuten gewartet, schiebt man weiter vor und bemerkt jetzt, dass die Kohle vorn im Schiffchen an einem Punkte schwach dunkel erglüht. Der glühende Punkt läuft im Schiffchen langsam hin und her, ein Gemenge von Asche und Cokes auf seiner Bahn hinterlassend. Wenn er erloschen ist, schiebt man weiter vorwärts; das Phänomen erneut sich häufig noch einmal oder zweimal. Wenn es nicht wiederkehrt, rückt man das Schiffchen so weit in das Rohr hinein, dass es an den Kupferpfropfen stösst, und bewirkt durch die nun voll zur Wirkung kommende Hitze des grossen Teclubrenners vollständige Verbrennung. Solange die Verbrennung der Kohle noch andauert, sieht man im Schiffchen schwach

¹⁾ Diese Zeitschrift 31, 428; 33, 450.

leuchtende Partien, nachdem sie beendet ist, erscheint das Schiffchen sammt Inhalt dunkel gegen das heller glühende Kupfer und Glas des Rohres. Man geht jetzt mit dem grossen Teclubrenner so weit zur Seite, dass der oben erwähnte Theeranhauch, der bei der Entgasung auftrat, von der Hitze der Flamme erreicht wird, und sieht ihn rasch seine Fläche verkleinern und in zwei bis drei Minuten vollständig verschwinden.

Man zieht das Schiffchen zurück und überzeugt sich am Aussehen der Asche, dass vollständige Verbrennung stattgefunden hat. Damit ist die Analyse beendet.

Je nachdem man eine mehr oder minder gasreiche Kohle untersucht, wird man natürlich das Vorrücken des Schiffchens anfangs mehr oder minder langsam und vorsichtig ausführen. Ein Verbrennungsrohr aus bestem Glas erträgt, ohne unbrauchbar zu werden, bei allmählicher Durchbiegung 8 bis 10 Analysen. Wenn man will, kann man das Durchbiegen ganz vermeiden, indem man das Rohr statt es an den Enden zu stützen mit Kupferdrahtschlingen an einem Eisenstab aufhängt, der horizontal über dem Rohre durch einen Halter befestigt ist. Der Platinasbest wird allmählich grau, wir haben ihn stets mit dem Rohre gleichzeitig erneuert, vermuthlich würde er aber auch für längere Benutzung brauchbar geblieben sein. Den Sauerstoffstrom hält man während der ganzen Verbrennung etwas lebhafter, als bei der gewöhnlichen Elementaranalyse üblich: 2 bis 3 Blasen pro Secunde. Beobachtet man im Gange der Verbrennung ein Gelbleuchten der Kohle, so ist der Strom und die ganze Verbrennung zu rasch. Die Kohle soll nur roth leuchten. Beim Vorschieben des Schiffchens achte man darauf, nicht zu früh und nicht zu weit auf einmal vorzuschieben, weil sonst stossweise Gasentwicklung eintritt. Wenn man von der Anfangsstellung ab 4 bis 5 mal je in Abständen von etwa 10 Minuten das Schiffchen weiterrückt, so ist damit, sobald man nur einige wenige Verbrennungen ausgeführt hat, alle nöthige Aufsicht und Bedienung des Verbrennungsapparates besorgt. Die Dauer der Analyse beträgt $\frac{3}{4}$ bis 1 Stunde. Dass gegenüber der Operation mit dem Verbrennungssofen an Uebersichtlichkeit und Regulirfähigkeit gewonnen und der Missstand grosser Hitze und starken Verbrauchs an Röhren vermieden wird, ersieht man ohne weiteres. Die vorgelegten Absorptionsapparate können in Rücksicht auf ihre engen Zu- und Abgangsröhren ohne wahrnehmbaren Fehler zu Anfang und zu Ende mit Sauerstoff gefüllt gewogen werden. Wir haben indessen

vorgezogen, bei den Beleganalysen, welche die folgende Tabelle enthält, den Sauerstoff durch Luft zu verdrängen.

Tabelle I.

Charakter der Kohle	Elementaranalyse der Kohle ausgeführt nach dem üblichen Verfahren mit CuO %	Elementaranalyse der Kohle ausgeführt nach unserem neuen Verfahren %
1) Saarkohle Zeche Itzen- blitz	C 79,37 79,41 H 4,89 4,85	79,37 4,89
2) Böhmishe Steinkohle (Austriaschacht)	C 73,53 73,40 H 5,11 5,14	73,47 73,51 73,57 — 5,38 5,13
3) Ruhrkohle (Zeche Holland)	C 84,84 84,85 H 4,77 4,79	84,67 84,89 — 4,75
4) Ruhrkohle (Zeche General)	C 81,68 81,58 H 4,99 5,01	81,59 81,59 5,08 5,03
5) Sächsishe Braunkohle	C 44,48 44,61 H 7,20 7,26	44,85 44,73 44,75 44,72 7,27 7,20 7,20 7,19
6) Englische Wombwell- Main-Nusskohle	C 78,49 78,47 H 5,35 —	78,57 78,50 5,38 5,40
7) Jüngere Ruhrkohle (Gaskohle)	C 81,45 81,48 H 4,79 4,75	81,35 4,80
8) Briquets aus sächsischer Braunkohle	C 54,15 *) — H 4,68 —	54,09 54,10 — 4,73
9) Nürnberger Gascoke	C 77,15 *) — H 2,00 —	76,99 — 2,16 —
I	II	III

In der Tabelle sind in II und III die bei der Analyse der nur vom grober Feuchtigkeit befreiten Kohlen ermittelten Zahlen gegeben. Der Wasserstoffwerth ist also nur theilweise auf den Wasserstoffgehalt der Kohle, theilweise auf hygroskopisches Wasser zurückzuführen. Die mit einem *) versehenen beiden Zahlen der II. Columne wurden uns sammt Proben der Kohlen von der Grossh. Bad. Chem.-Techn. Prüfungs- und Versuchsanstalt überlassen, deren Leiter, Herrn Hofrath Bunte, wir hier herzlich danken. Die genannte Anstalt hatte ferner die Freund-

lichkeit, uns ihre Zahlen für die unter 1, 6, 7 verzeichneten Kohlen, welche sie gleichfalls analysirt hatte, zur Verfügung zu stellen. Wir stellen die Ergebnisse mit den unseren im Folgendem zusammen.

	Unsere Analyse mit Cu O (Mittel)	Analyse der Anstalt mit Cu O	Unsere Analyse mit Platinasbest (Mittel)
1. {	C 79,39	79,15	79,37
	H 4,87	4,93	4,89
6. {	C 78,48	78,54	78,53
	H 5,35	5,18	5,39
7. {	C 81,47	81,48	81,35
	H 4,77	4,87	4,80

Schliesslich merken wir an, dass die genannte Anstalt auf Grund einer anderen Probe der unter 3) verzeichneten Ruhrkohle, die sich durch etwas grösseren Asche- und Wassergehalt von der unsrigen unterschied, nach Bestimmung der Asche und des Wassers einen Gehalt von 88,34 % C und 4,85 % H, bezogen auf wasser- und aschefreie Kohlen- substanz, ausmittelte, während wir aus den in der Tabelle angeführten Zahlen, einem Wassergehalt = 0,82 % und einem Aschegehalt von 3,27 %; C = 88,46 % und H = 4,88 % unter derselben Annahme be- rechneten.

Es erübrigte einem Einwande vorzubeugen, der aus der Bildung von Stickstoffsauerstoffsäuren gegen unser Verfahren hergeleitet werden könnte. Es ist, wie eingangs erwähnt, nach H. Bunte's Vorgang üblich, die Elementaranalyse der Kohle über Kupferoxyd im Sauerstoffstrom vorzunehmen. Eine reducirte Kupferspirale wird deshalb nicht benutzt.¹⁾ Man nimmt allgemein an, dass dadurch erhebliche Fehler nicht ent- stehen. In einem Falle, bei der Kohle Nr. 6 der ersten Tabelle, bei welcher wir den Fehler untersuchten, fand sich diese Annahme bestätigt. Der Kohlenstoffgehalt wurde in Folge Anwesenheit von Stickstoffsäuren um 0,10 %, beziehungsweise 0,15 %, bei zwei Analysen mit Kupfer- oxyd im Verbrennungsofen zu hoch gefunden. Bei unserem Verfahren konnte indessen die Contactwirkung des Platinasbestes eine reichere Bildung von Stickstoffsäuren bedingen. Dies war freilich, einerseits um der guten Uebereinstimmung mit den Analysen über Kupferoxyd willen,

¹⁾ Mahler verwendet eine solche, verbrennt aber dabei, wie er ausdrück- lich hervorhebt, von Anfang an im Sauerstoffstrom. Wenn er nun diesen auch ziemlich langsam wühlt, so ist doch ein Blankhalten der Spirale während längerer Zeit und damit ein Nutzen für die Beseitigung der Stickstoffsäuren ausgeschlossen.

andererseits in Rücksicht auf die Beobachtungen Kopfer's (l. c.) unwahrscheinlich, der fand, dass Verbindungen, welche den Stickstoff als »Ammoniakrest« enthalten, nur minimale Mengen von Sauerstoffsäuren geben. Zur zweifellosen Feststellung des Sachverhaltes füllten wir bei der Analyse den Kaliapparat mit einer bekannten Menge Kalilauge aus reinstem käuflichen Aetzkali, welches einen sehr kleinen Permanganat-titer hatte, der besonders ermittelt wurde.

Tabelle II.

Fehler der Kohlensäurebestimmung in Folge des Uebergehens von Stickstoffsäuren in die Kalilauge des Geissler'schen Absorptionsapparates.

No. der Kohle nach Tabelle I	Fehler der Kohlensäurebestimmung %	Stickstoffgehalt der Kohle nach Kjeldahl %
2	+ 0,12	1,55
4	+ 0,18	1,58
5	+ 0,02	0,77
6	$\left\{ \begin{array}{l} + 0,08 \\ + 0,04 \end{array} \right.$	1,51
1.	2.	3.

Nach der Verbrennung wurde ein Theil der Kalilauge mit $\frac{1}{50}$ normal Permanganatlösung nach Kubel-Feldhaus gemessen, ein anderer Theil nach Verjagung der salpetrigen Säure zur Salpetersäurebestimmung und ein dritter zur Prüfung auf Schwefelsäure mit Chlorbaryum verwendet. Schwefelsäure fanden wir in keinem Falle, die Salpetersäure betrug stets unter 0,05 %. Salpetrige Säure war in allen Fällen vorhanden. Ihr Betrag, um den sehr kleinen Salpetersäurebetrag vermehrt, ist in vorstehender Tabelle verzeichnet. Wir haben uns noch besonders davon überzeugt, was an sich zu erwarten stand, dass Wasserstoffsuperoxyd nicht vorhanden war. Die Zahlen der 2. Columnne in Tabelle II lehren, dass die Analyse um einen kleinen Betrag zu hoch ausfällt. Der Betrag bleibt stets unter 0,2 %. Er kann also elementaranalytisch vernachlässigt werden.

Berücksichtigt man, dass jedes Procent Kohlenstoff bei der Heizwerthberechnung nach der Dulong'schen Regel einem Heizwerth von

80 Calorien entspricht, so ergibt sich der für die Heizwerthbestimmung so erwachsende Fehler kleiner als 16 Wärmeeinheiten, das heisst kleiner als 0,25 %. Diese Grösse kann ebenfalls vollkommen vernachlässigt werden, da sie gegen die Fehler der Probenahme und gegen die Unsicherheiten, welche der schwankende Gehalt an grober Feuchtigkeit mit sich bringt, verschwindet.

Analytisch ist von Interesse, dass die Abweichung bei Analysen mit Kupferoxyd ohne reducirte Spirale etwa dieselbe Grösse hat, wie der Vergleich der in der Tabelle für die Kohle Nr. 6 angeführten Zahlen mit den oben im Text genannten Werthen für dieselbe Kohle bei Verbrennung über Kupferoxyd darthut. Schliesslich haben wir noch der Möglichkeit Rechnung getragen, dass im Chlorcalciumapparat eine merkliche Menge Säure zurückgehalten und so eine irrige Wasserstoffzahl gefunden werden könnte. Wir haben deshalb in einer Reihe von Fällen nach der Analyse die vordere Kugel des Chlorcalciumapparates, in welcher sich bekanntlich die Hauptmenge des Wassers flüssig abscheidet, sorgsam ausgespült und die Acidität dieser Spülflüssigkeit gemessen. Saure Reaction gegen Methylorange war stets vorhanden, die Säuremenge erreichte aber höchstens $0,18 \text{ cc } \frac{1}{20}$ normal Alkali. Wir haben nicht weiter geprüft, welche Säure vorlag. Berechnet man den gefundenen Betrag auf diejenige mögliche Säure, welche das höchste Aequivalentgewicht hat, auf Salpetersäure, so haben wir als oberen Grenzwert der erwachsenen Fehlers $0,4 \text{ mg}$, entsprechend nach der angewandten Substanz- und gefundenen Wassermenge rund $\frac{1}{40} \%$ Wasserstoff. Berücksichtigt man, dass unzweifelhaft der weit überwiegende Theil der Säure, welche im Chlorcalciumapparat bleibt, mit dem niedergeschlagenen Wasser in der ersten Kugel condensirt wird, so ersieht man leicht, dass von einer merklichen Ungenauigkeit der Wasserstoffbestimmung aus dieser Ursache keine Rede ist. Auch hier haben wir zum Ueberflusse noch festgestellt, dass bei der üblichen Verbrennung mit Kupferoxyd etwa eben so viel Säure in dem Wasser der vorderen Kugel des Kaliapparates vorgefunden wird. Wir fanden zum Beispiel bei derselben Kohle (Nr. 6 der Tabelle), die bei Verbrennung über Platinasbest den Höchstwerth von $0,4 \text{ mg}$ lieferte, bei annähernd gleichem Substanzgewicht über Kupferoxyd $0,25 \text{ mg}$ Säure.¹⁾

1) Die Firma C. Desaga in Heidelberg liefert auf Wunsch diese Verbrennungseinrichtung, beziehungsweise Theile derselben.