Selenwasserstoffsäure.

Die leichte Vereinigung des Schwefels mit dem Wasserstoff unter dem Einflusse von Bimstein, liess voraussehen, dass sie eben so bei Selen und Wasserstoff stattfinden würde. Nach dem nämlichen Verfahren, wie vorher, erhält man Selenwasserstoffsäure, welche durch alle ihre Eigenschaften leicht erkennbar ist.

Diese Versuche beweisen auf synthetische Weise die Zusammensetzung des Jodwasserstoffes, Bromwasserstoffes, Schwefelwasserstoffes und Selenwasserstoffes. Es gab zwar keinen Zweifel über die Natur der Elemente, welche diese Wasserstoffsäuren bilden, da die Analyse uns hinreichend darüber aufgeklärt hat; aber es ist klar, dass das Interesse der Wissenschaft wächst, wenn die Beweise vervielfältigt werden und die beiden Arten der Nachweisung, die Analyse und die Synthese zu den nämlichen Resultaten führen.

Der Gebrauch der porösen Körper bei chemischen Reactionen verdient der Aufmerksamkeit. Es liegt in diesen Körpern eine starke Kraft, welche wenige Kosten verursacht, und gestattet eine mässige Wärme anzuwenden, so dass sie vielleicht künftig in der Industrie Anwendung finden könnte.

LXII.**Ueber die Zusammensetzung der Gase, die sich aus den Coaköfen entwickeln.**

Von

Ebelmen^{*)}.*(Annal. des Mines. 4. S. Tom. XIX, 134.)*

Man pflegt bekanntlich die Steinkohlen besonders auf zweierlei Weise zu verkoaken, einmal nämlich in Meilern oder Haufen, zweitens in besondern Oefen. Die erstere Methode ist nur an

^{*)} Eine kurze Notiz über diese Arbeit wurde bereits Bd. LII, 296 gegeben. D. Red.

Orten üblich, wo die Steinkohlen zu sehr geringen Preisen zu haben sind; sie erfordert Kohle in grossen Stücken, giebt nur leichte Coaks und hat beträchtliche Verluste im Gefolge.

Die Verkoakung in Oefen geht regelmässiger und sparsamer von Statten als die in Meilern. Man bedient sich derselben in Seraing zur Darstellung der für den Hohofenbetrieb erforderlichen Coaks. Ich hatte im September 1848 Gelegenheit, diese Verkohlung zu verfolgen und habe die dabei entweichenden Gase aufgefangen, um durch ihre Analyse Aufschluss über den Process während der Operation zu erlangen. Es war in der That zu untersuchen, ob die zur Verkohlung dienende Wärme durch die Verbrennung der Destillationsprodukte oder durch die Verbrennung eines Theils der schon gebildeten Coaks erzeugt werde, oder ob beide Wirkungen gleichzeitig auftreten; endlich ob der in den Oefen eintretende Sauerstoff sich in Kohlensäure oder in Kohlenoxyd umändert.

Die in Seraing angewendeten Oefen*) liefern ihr Gas durch einen Seitenabzug des Haupt-Schornsteins unter Dampfkessel, wo durch eingeführten Luftstrom eine Verbrennung der Gase bewerkstelligt werden kann.

Die angewendeten Kohlen gehören zur Klasse der fetten und harten, sie liefern schwach aufgeblähte Coaks, die aber für den Hohofenbetrieb vortrefflich sind. Sie bestehen durchschnittlich aus

78,00	p. C. Kohlenstoff	} als Coak
2,00	„ Asche	
20,00	„ flüchtige Bestandtheile	

und ähneln denen von Rochebelle bei Alais eben so in ihrer Zusammensetzung, wie in der Menge Coaks, welche sie geben.

Der Betrieb der Coaköfen in Seraing ist folgender: Man ladet in jeden Ofen auf einmal 3 Cub.-Meter Kohlengruss, welches man so gut als möglich über die Sohle in einer Schicht von ungefähr 0,33 Dicke ausbreitet. Hierauf schliesst man den mittleren oder die beiden seitlichen Schornsteine und die

*) Ihre Beschreibung haben wir hier übergangen, da dieselbe in dem bekannten Werke von Valerius über die Gewinnung des Guss-eisens ausführlich gegeben und durch Zeichnung erläutert ist.

beiden Thüren, ohne letztere zu verschmieren, und die Verkohlungs beginnt. Man kann drei Abschnitte derselben unterscheiden: in dem ersten — ungefähr $\frac{3}{4}$ Stunden umfassend — findet bloss Entwicklung von Wasserdämpfen statt; der zweite dauert ungefähr $1\frac{1}{2}$ Stunden. Die Gase entzündeten sich und brennen zum Theil mit rother sehr russender Flamme, die Schornsteine sind völlig geöffnet, die Thüren verschlossen. Im dritten Abschnitte brennen die Gase sehr gut ohne Rauch und mit weisser Flamme. Die Kohle erscheint auf eine Erstreckung von $0^m,8$ — $0^m,10$ von der Oberfläche nach Innen glühend; dann verschmiert man die Thüren und lässt nur eine kleine Spalte in dem obern Theile des Thonlutums offen. Der Schornstein bleibt ganz offen. Wenn die Flamme kleiner wird, verschliesst man nach und nach vollständig die kleinen Spalten und wenn gar keine Flamme mehr erscheint, wird der Schornstein geschlossen. Eine Verkoakung mit Einschluss des Ladens und Ziehens dauert 22 bis 24 Stunden.

Es ist sehr wichtig, den Eintritt der Luft in den Ofen gehörig zu regeln. Man hat beobachtet, dass die sehr fetten Kohlen mehr Luftzutritt erfordern, als die von Seraing und dass man dann die Oeffnungen für den Luftzutritt vergrössern müsse, sonst würde die Verkohlung zu langsam vor sich gehen. Strömt zu viel Luft ein, so erhält man viel Verlust und wenig dichte Coaks. Eine sehr langsame Verkoakung, die statt 24 Stunden 48 dauern würde, liefert sehr harte und dichte Coaks (Valerius).

Der mittlere Ertrag an Coaks in Seraing ist 160 p. C. dem Volum und 67 p. C. dem Gewicht nach.

Ich habe die aus dem Schornstein der Coaksöfen entweichenden Gase in drei verschiedenen Abschnitten der Verkohlung herausgezogen. Ein rechtwinkliges Glasrohr reichte ungefähr $0^m,25$ in den Schornstein, und stand durch ein langes Caoutchoucrohr mit dem Rohr, welches die Gase aufnehmen sollte, in Verbindung. Dieses bestand aus einem ausgeblasenen Theile und zwei an dessen beiden Enden angelötheten engen Glasröhren, und war an beiden Enden durch zwei Hähne verschliessbar. Nachdem der Apparat mit Gas gefüllt war, wurden die beiden Röhren zugeschmolzen, um erst kurz vor der Analyse geöffnet zu werden. Die Analysen sind in dem Eudiometer von

Regnault und Reiset ausgeführt. Zuerst liess ich die $\tilde{C}$ durch $\tilde{K} \tilde{H}$ absorbiren, dann verpuffte ich mit Sauerstoff nach Hinzufügung eines kleinen Theils Knallgas. Hierauf wurde die Kohlensäure durch Kali weggeschafft und schliesslich eine Verpuffung mit Ueberschuss von Wasserstoff vorgenommen, um den absorbirten Sauerstoff zu ermitteln. Versuche mit Phosphor an jedem Gase zeigten, dass kein freier Sauerstoff vorhanden sei.

Die Resultate sind:

	1. Nach 2 Stunden.	2. Nach $7\frac{1}{2}$ St.	3. Nach 14 St.	4. Mittel.
$\tilde{C}$	10,13	9,60	13,06	10,93
$\tilde{C}_2H_4$	1,44	1,66	0,40	1,17
H	6,28	3,67	1,10	3,68
$\tilde{C}$	4,17	3,91	2,19	3,42
N	77,98	81,16	83,25	80,80
Sauerstoff a. 100				
Vol. Stickstoff	15,7	14,2	17,0	15,6

1. Gas; zwei Stunden nach dem Anzünden an einem der Seitenschornsteine aufgefangen. Rauch schwarz und dick, Flamme röthlich in Zwischenräumen erscheinend.

2. Gas; $7\frac{1}{2}$ Stunde nach der Ladung genommen, Flamme glänzend, noch etwas röthlich, kein Rauch mehr.

3. Gas; nach 14 Stunden Destillation entnommen, helle, wenig umfangreiche Flamme; die Verkohlung scheint ihrem Ende nahe zu sein.

Prüfen wir jetzt, ob wir aus den Resultaten der Analyse etwas über die Art erfahren, wie die Verkohlung vor sich geht. Wir haben angenommen, dass die Steinkohle aus

4,85 H

89,27 C

4,47 O und N

1,41 Asche

bestand. Die Verkoakung in Oefen giebt nur 67 p. c. Coaks. Die theils durch die Destillation, theils durch die Verbrennung entwichenen Stoffe enthalten also folgende Bestandtheile

4,85 H

23,68 C

4,47 O und N.

Demnach wäre das Verhältniss von C : H = 1 : 0,205 dem Gewichte nach. Betrachten wir im Gegentheil die mittlere

Zusammensetzung der Gase, so findet man das Verhältniss von $C : H = 7,76 : 6,02$ dem Volum und $1 : 0,064$ dem Gewichte nach. Man kann also hieraus den Schluss machen: *dass mehr als $\frac{2}{3}$ des in der Kohle enthaltenen Wasserstoffs während der Verkohlung verbrannt sind.*

Wir haben in der That bisher auf den Kohlenstoff und Wasserstoff der condensirbaren Destillationsproducte, z. B. des Theers, noch keine Rücksicht genommen. Aber die Menge dieser Producte ist von keiner Erheblichkeit wegen der hohen Temperatur, welche fast während der ganzen Dauer der Verkohlung die einschliessenden Mauern besitzen. Nur im Beginn der Operation sieht man sie in merkbarer Menge entweichen. Gleichfalls der hohen Temperatur der Mauer verdankt man das unbedeutende Auftreten des Kohlenwasserstoffs im Verhältniss zum Wasserstoff und Kohlenoxyd.

Die Verbrennung eines grossen Theils des in der Kohle enthaltenen Wasserstoffs ist nicht minder erwiesen durch den Vergleich der Menge des in den Gasen enthaltenen Sauerstoffs mit der in ihnen enthaltenen Quantität Stickstoff. Die Menge des gebundenen Sauerstoffs beträgt 15,63 auf 100 Stickstoff, während sie 26,26 betragen sollte, wenn aller atmosphärischer Stickstoff sich in den permanenten Gasen wieder finden müsste. Die Differenz 10,63 zeigt den Sauerstoff an, welcher zur Verbrennung des Wasserstoffs gedient hat. Also $\frac{2}{5}$ des atmosphärischen Sauerstoffs sind im Ofen in Wasser umgewandelt. (Hierbei ist die geringe Menge des in der Kohle enthaltenen Sauerstoffs unberücksichtigt gelassen.)

Aus dem Vergleiche des Stickstoffs mit dem Kohlenstoff in den untersuchten Gasen kann man auch das Volum Luft ermitteln, welches zur Verkohlung nöthig ist. Das Verhältniss zwischen der Volumen des N und C ist $= 80,8 : 7,76$, dem Gewichte nach $80,8 : 6,65 = 12,1 : 1$. Da die atmosphärische Luft 77 Gewichtsprocente Stickstoff enthält, so findet man das Gewichtsverhältniss der Luft zu dem in den Gasen enthaltenen Kohlenstoffgewicht $= 15,8 : 1$. Da nun die durch die Gase entführte Menge C 23,68 p. C. vom Gewicht der Kohle beträgt, so verhält sich das Gewicht der zur Verkoakung gebrauchten Luft zum Gewicht der Kohle $= 3,75 : 1$. Man hat also 2^c. ^m.88 Luft für jedes Kilo Kohle gebraucht; bei einer Ver-

kohlungsdauer von 20 Stunden erhält demnach der Coakofen durchschnittlich 6^c. M. 60 Luft in der Minute, d. h. ungefähr $\frac{2}{3}$ von der Menge, welche ein Holzkohlen-Hohofen erhält, der in 24 Stunden 2000 Kilogr. Gusseisen liefert.

Nun können wir auch den Wärme-Werth der gasigen Destillationsproducte ermitteln. Die bei den Coaköfen verloren gehende Wärme besteht 1. aus der merkbaren Wärme, welche die Gase aus dem Ofen mitbringen, 2. aus der, welche sie durch Verbindung mit neuen Mengen Sauerstoff entwickeln könnten. Die letztere zu ermitteln ist leicht. Nach Dulong entwickelt jedes Liter H und C 3,13 Wärmeeinheiten, wenn es sich mit $\frac{1}{2}$ Liter Sauerstoff verbindet. C_2H_4 entwickelt 9,587 Einheiten. Die Gase des Coakofens werden also im Mittel für jedes Liter 0,334 Wärmeeinheiten entwickeln, indem sie 0,0589 Liter Sauerstoff absorbiren. Da die ganze während der Verkoakung zutretende Luftmenge 7922 Cub.-M. beträgt und jedes Liter Gas 1,02 Liter Luft entspricht, so beträgt also die Gesamtmenge der Gase 7767 Cub.-M. und diese werden bei der Verbrennung 2594178 Wärmeeinheiten entwickeln. Diese Wärmequantität ist aber offenbar nur ein Bruchtheil der ganzen verlorenen Wärme. Denn die Kohle verliert bei der Verkoakung 33 p. C. ihres Gewichts, bestehend aus 5,85 H, 23,6 C, 4,47 O. Nehmen wir den Stickstoff zu 1,5 p. C. in der Kohle an, so beträgt der zur nöthigen Oxydation des H und C erforderliche Sauerstoff 101,95 und nach Abzug von 2,97 in der Kohle enthaltenen Sauerstoffs 98,98. Das Aequivalent an Kohle der 33 p. C. brennbarer Stoffe ist 37,12. Setzt man als Wärmeentwickelungsvermögen des reinen C 8080, so findet man nach dem Welter'schen Gesetz für die einem Kilogr. Steinkohle entsprechende Wärmemenge 3000 Einheiten, also für 2750 Kilogr. 8250000 Einheiten. Davon ist aber ein Theil abzuziehen, welcher zur Erhitzung des Coaks bis zu einer hinlänglich hohen Temperatur verwendet wurde. Nehmen wir als solche 1000° an und die spec. Wärme der Coaks — 0,2 (Regnault), so werden die 1842 Kilo (67 p. C. von 2750 Kilo) 368400 Einheiten brauchen, d. h. $\frac{4}{3}$ p. C. der Gesamtmenge, man behält also 7881600 Einheiten übrig.

Man sieht also, dass zur möglichsten Benutzung der Wärmemenge man die Heizapparate an den Coaksöfen so nahe als möglich anbringen muss, damit die $\frac{2}{3}$ merkbarer Wärme benutzt

werden und die Temperatur der Gase noch hoch genug sei, um sie angemessen verbrennen zu können. In Seraing hat man sehr befriedigende Resultate erhalten, denn 8 Coaksöfen speisen einen Kessel für 80 Pferdekraft.

Die 7881600 Wärmeeinheiten, welche die in 24 Stunden aus den Destillationsproducten entwickelte Wärme darstellen, sind ungefähr gleich 985 Kilo guter Steinkohle oder gleich 41 Kilo für die Stunde, d. h. 4,1 Kilo für 1 Pferdekraft und 1 Stunde.

Directe Versuche in Seraing erwiesen, dass man durch die verloren gehende Wärme ungefähr 146 Kilo Wasser in der Stunde bei der mittleren Tension von 2 Atm. 76 verdampfen konnte.

Da die aus dem Ofen entweichenden Gase einen Ueberschuss brennbarer Körper und sehr hohe Temperatur besitzen, so lassen sie sich bei ihrem Austritt leicht durch eine angemessene Menge zugemischter Luft völlig verbrennen. In den gewöhnlichen Heerden der Dampfkessel beträgt die Menge der eintretenden Luft oft das Doppelte und Dreifache von der zur Verbrennung des Brennstoffs nöthigen, denn die Gase enthalten oft doppelt so viel Sauerstoff als Kohlensäure, wie es Combes*) durch zahlreiche Analysen dargethan hat. Dieser grosse Ueberschuss an Luft muss offenbar einen beträchtlichen Verlust am wahren Nutzen des Brennmaterials verursachen, weil er mit hoher Temperatur aus dem Schornstein entweicht. Es würde daher vortheilhafter sein, die Steinkohlen in einem geschlossenen Raume zu verbrennen, welcher zu einer hohen Temperatur erhitzt ist und die Verbrennungsproducte durch eine Reihe von Oeffnungen in die Heiz-Canäle des Dampfkessels schickt. Wenn der Raum und Gewölbe einmal erhitzt sind, würde die ganze Verbrennungswärme durch die Gase fortgeführt, die nur wenig oder gar keinen freien Sauerstoff enthielten. Dabei würde man zu gleicher Zeit die Bildung von Rauch vermindern und selbst ganz verhüten können.

Vergleicht man die Verkoakung mit der Holzverkohlung in Meilern, so geschehen beide durch die Einführung einer begrenzten Menge Luft zu dem zu verkohlenden Brennstoff. In den Coaksöfen verbrennen die Destillationsproducte grossentheils durch den

*) *Ann. des Mines 4. Ser. Tom. XI.*

Sauerstoff der Luft und entwickeln so die zur Verkohlung nöthige Wärme. Bei der Holzverkohlung in Meilern ist es dagegen ein Theil der schon gebildeten Kohle, welche verbrennt, und die Destillationsproducte des Holzes entweichen unverändert, wenn nicht ganz doch wenigstens zum grössten Theil. *) Die Ursache davon ist leicht anzugeben. Die Coaks nämlich sind schwerer verbrennlich als die Kohlenwasserstoffe, die bei der Destillation der Steinkohle entweichen. Dagegen sind die Destillationsproducte des Holzes, die sehr mit Wasserdämpfen und Kohlensäure beladen sind, schwerer verbrennlich als die Holzkohle. Letztere brennt an der Luft schon bei einer Temperatur von 230 — 240°, die Destillationsproducte aber verlangen fast Rothgluth, ehe sie sich mit Sauerstoff verbinden.

Aus den angeführten Thatsachen ergeben sich folgende Schlüsse:

1. Die aus den Coaköfen entweichenden Gase enthalten einen Theil der brennbaren Stoffe, welcher vom Beginn bis Ende der Verkohlung fortdauernd abnimmt.

2. Mehr als $\frac{2}{3}$ des in der Steinkohle enthaltenen Wasserstoffs verbrennen während der Verkoakung. Gleichzeitig verbrennt ein Theil des Kohlenstoffs und zwar eine eben so grosse Menge als die bei der Destillation in geschlossenen Gefässen entweichenden flüchtigen Producte enthalten. $\frac{2}{3}$ des in den Ofen eintretenden atmosphärischen Sauerstoffs bilden Wasser, $\frac{2}{3}$ vereinigen sich mit Kohlenstoff.

3. Von der Wärme, welche die Gase der Coaksöfen enthalten, sind ungefähr $\frac{2}{3}$ im freien Zustande, und diese muss man so nahe als möglich bei den Oefen benutzen. Da die Gase zur Entzündung mit Luft eine ziemlich hohe Temperatur gebrauchen, so kann man sie nicht, wie die Gase anderer Hüttenöfen, weit fortführen und erst dann verbrennen.

4. Die zur Verkohlung der Steinkohle nöthige Wärme wird in den Oefen einerseits durch die Verbrennung eines Theils der Destillationsproducte erzeugt, andererseits durch die Verbrennung einer merklichen Menge Kohle. Letzteres ist der Hauptfehler

*) Vergl. *Ann. des Mines* 4. Ser. Tom. III.

der Coaksöfen und man muss darnach streben, in ihnen fast eben so viel Coaks zu erhalten, als die Steinkohle in geschlossenen Gefässen giebt. Dass man diess erreichen könne, lässt die beträchtliche Menge Wärme, welche die aus den Oefen entweichenden Gase enthalten, vermuthen.

LXIII.

N o t i z e n .

1) Analyse des Mineralwassers des Celestins in Vichy.

Von Lefort.

(Journ. de Pharm. et Chim. T. XXVI, 14.)

Zu Tage gekommen bei einer Bohrung nahe der alten Quelle des Celestins. Temperatur 25° C. Spec. Gew. = 1,0068. 1000 Grammen enthielten

an Gasen:

N	0,12 C. C.
O	0,025 „
Č	0,519 „

an festen Bestandtheilen:

wasserfreie koh- lensaure Salze von	Na	4,461 Grm.
	K	Spuren
	Ca	0,610
	Mg	0,084
	Sr	Spuren
	Fe	0,031
	Mn	Spuren
	K S	0,078
	Na S	0,173
	K Cl	Spuren
	Na Cl	0,667
	Kiesels. Natron	0,092
	Kiesels. Thonerde	0,017