Zum Gaskursus

Bunte, Hans

München, 1912

ZUM GASKURSUS

Leitsätze
aus dem chemisch-physikalischen Teil des Unterrichtes
in

GAS-CHEMIE

und
Anleitung zu den praktischen Übungen
beim
Ferienkursus für Gasingenieure
an der Technischen Hochschule in Karlsruhe

von

[aus]
Dr. H. Bunte

(Als Manuskript gedruckt)

München 1912
Druck von R. Oldenbourg

Vorwort.

Die nachstehende kurze Zusammenfassung des Wichtigsten aus dem chemisch-physikalischen Teil der Gasbeleuchtung ist als Leitfaden für den

Ferienkursus für Gasingenieure

bestimmt, welcher seit 14 Jahren alljährlich im Frühjahr in meinem chemisch-technischen Institut an der Technischen Hochschule Fridericiana und seit 5 Jahren unter Mitwirkung der Lehr- und Versuchsgasanstalt des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern zu Karlsruhe stattfindet.

Bei der Ausarbeitung des in vierter Auflage vorliegenden Schriftchens haben Kollegen und Schüler, besonders die Herren Prof. Dr. P. Eitner und Dipl.-Ing. Dr. Karl Bunte, in dankenswerter Weise mitgewirkt, welche auch bei der Erteilung des theoretischen und praktischen Unterrichtes am Gaskursus beteiligt waren.

Karlsruhe, März 1912.

H. Bunte.

Inhaltsverzeichnis.

Zum Gaskursus.

(Als Manuskript gedruckt.)

I. Gas-Chemie.

1.

Die »Gasbeleuchtung« ist etwa 100 Jahre alt; am 28. März 1802 wurde zur Feier des Friedens von Amiens die Maschinenfabrik von Boulton & Watt bei Birmingham durch William Murdoch mit Steinkohlengas festlich beleuchtet; ein Jahr später war die Ölbeleuchtung durch Gasbeleuchtung ersetzt. 1812 war zum erstenmal in London eine Straße mit Gas beleuchtet.

2.

In früheren Zeiten dienten feste und flüssige Brennstoffe zur Beleuchtung (Wachtfeuer, Kienspan, Fackel, Wachskerze, Talgkerze, pflanzliche und tierische Öle, wie Olivenöl, Rüböl, Tran usw.).

3.

Je nachdem die Brennstoffe vorwiegend zur Erzeugung von Wärme oder Licht benutzt werden, unterscheidet man Heizstoffe und Leuchtstoffe. Die wichtigsten sind:

Brennstoffe.

Heizstoffe.		Leuchtstoffe.		
fest	Holz	fest	Talg	Kerzen
	Torf		Wachs	
	Braunkohle		Walrat	
	Steinkohle		Stearinsäure	
flüssig	Erdöl		Paraffin	
	Spiritus	flüssig	Rüböl	Lampen
luftförmig	Leuchtgas		Petroleum	
	Wassergas	luftförmig	Leuchtgas	Brenner
	Heizgas		Azetylen	

4.

Alle Brennstoffe bestehen vorwiegend aus Kohlenstoff und Wasserstoff, neben mehr oder weniger Sauerstoff; die festen Heizstoffe enthalten noch wechselnde Mengen von mineralischen Bestandteilen (Asche) und Wasser; außerdem Stickstoff und Schwefel (1 bis 2%).

5.

Die Produkte vollkommener Verbrennung sind bei allen Brennstoffen: Kohlensäure und Wasserdampf.

6.

Feste und flüssige natürliche Brennstoffe verbrennen nicht direkt, sondern werden vorher durch Hitze zu gasförmigen Produkten zersetzt, die mit Flamme verbrennen.

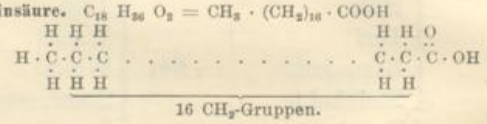
7.

Jede Flammenbeleuchtung ist daher eigentlich »Gasbeleuchtung«. Bei festen und flüssigen Leuchtstoffen (Kerzen, Öl) ist Gaserzeugung und -verbrennung örtlich und zeitlich zusammenfallend; bei der Gasbeleuchtung im engeren Sinn sind Gasbereitung und -verbrennung räumlich und zeitlich vollständig getrennt. (Versuch mit der Kerze.)

8.

Die Leuchtstoffe: Stearinsäure, Wachs, Paraffin, Petroleum, sind chemisch aufzufassen als lange Ketten, in der Hauptsache gebildet aus Kohlenwasserstoffgliedern (CH_2-Gruppen); die Endglieder sind verschieden zusammengesetzt (CH_3, COOH).

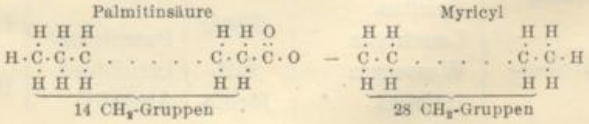
Stearinsäure. $C_{18}H_{36}O_2 = CH_3 \cdot (CH_2)_{16} \cdot COOH$



16 CH_2-Gruppen.

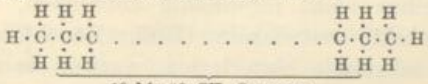
Wachs (haupts.: Palmitinsäure-Myricylester) $C_{16}H_{31}O_2 \cdot C_{30}H_{61}$.

Palmitinsäure — Myricyl



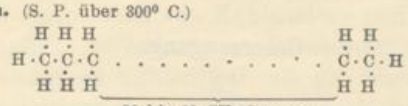
14 CH_2-Gruppen — 28 CH_2-Gruppen

Amerikanisches Petroleum. (S. P. 150°—300° C.)



10 bis 20 CH_2-Gruppen.

Paraffin. (S. P. über 300° C.)



20 bis 30 CH_2-Gruppen.

Russisches Petroleum (Naphthene).

geschlossene Ringe von (CH_2)Gruppen.

Das Petroleum steht den Fetten sehr nahe; es ist höchstwahrscheinlich entstanden aus den Fettresten vorweltlicher Meertiere (Engler-Höfersche Petroleumtheorie).

9.

In der Hitze zerfallen diese Ketten in kürzere Stücke; je höher die Temperatur, um so kürzer im allgemeinen die Stücke:

H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_2
Wasserstoff	Methan	Äthylen	Azetylen

Durch Wiedervereinigung solcher Stücke können geschlossene Ketten entstehen, welche stabiler sind:

$3\ C_2H_2 = C_6H_6$	$C_{10}H_8$
Azetylen Benzol	Naphthalin

10.

In der hohen Temperatur der Flamme wird fester Kohlenstoff (Ruß) abgespalten, dessen Glühen das Leuchten der Flamme bedingt (Davys Flammentheorie).

11.

Bei der Zersetzung der Heizstoffe (Holz, Torf, Steinkohlen) durch Hitze finden ähnliche Vorgänge statt.

Da dieselben nicht regelmäßig abbrennen, lästige Verbrennungsprodukte entwickeln (Ruß, Rauch) und unverbrennliche Rückstände hinterlassen, werden sie nicht direkt als Leuchtstoffe verwendet.

Gaserzeugung.

12.

Die Heizstoffe, besonders die Steinkohle (Gaskohle), eignen sich zur Herstellung von Leuchtgas durch Erhitzen unter Luftabschluß (trockene Destillation). (Steinkohlen-Gasanstalten.)

13.

Bei der Destillation der Brennstoffe in geschlossenen Retorten entstehen:

1. feste kohlige Rückstände: Holzkohle, Grudekoks, Gaskoks, Hüttenkoks;
2. flüchtige Produkte:
   a) flüssig: Teer, Wasser,
   b) brennbare Gase und Dämpfe.

14.

Die chemische Zusammensetzung der aschefreien Brennstoffe (des brennbaren Teils) sowie die Produkte der trockenen Destillation derselben lassen sich nach Gewichtsprozenten in runden Zahlen wie folgt angeben:

	Zeit der Bildung	C	H	O	Koks	Flüchtige Stoffe Wasser	Flüchtige Stoffe Teer	Gas
		Gewichts-Prozente			Gewichts-Prozente			
Holz	jetzt	50	6	44	15	60	6	19
Torf	jetzt	60	6	34	20			
Braunkohle . .	Tertiär	65	6	29	40	25	15	20
Wälderkohle .	Kreide	70	6	24	45		55	
Flammkohle .	Karbon	75	6	19	50		50	
Gaskohle . .	Karbon	80	6	14	60	8	5	17
Kokskohle . .	Karbon	85	5	10	70/80			
Magerkohle . .	Karbon	90	4	6	90		10	
Anthrazit . .		95	2	3	95		5	

15.

Alle natürlichen festen Heizstoffe stammen aus Pflanzen (Cellulose); Holz und Torf wachsen noch jetzt. Bei dem Torf sind die Sumpfpflanzen durch einen Vermoderungsvorgang unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser (auch Methan, Sumpfgas) verändert; die Torfsubstanz ist ärmer an Sauerstoff, reicher an Kohlenstoff, als die frischen Pflanzen. Je länger die Vermoderung gedauert hat, desto mehr ist die Pflanzensubstanz verändert. Braunkohle und Steinkohle sind vor Jahrtausenden gewachsene und im Laufe der Zeit stark veränderte Pflanzenreste. Zuerst überwiegt Abspaltung von H_2O und CO_2 (schwere Wetter, Braunkohle), später CH_4 (Methan, Grubengas, schlagende Wetter, Steinkohle).

16.

Je älter die Heizstoffe sind, um so mehr Kohlenstoff, um so weniger Sauerstoff enthalten sie, um so mehr festen Rückstand (Koks) hinterlassen sie beim Erhitzen unter Luftabschluß (s. 14. Tabelle).

17.

Die chemische Zusammensetzung des Rohstoffs bedingt die Beschaffenheit des Gases:

Bestandteile des Gases	Steinkohlengas Vol. %	Holzgas Vol. %	Ölgas (Fettgas) Vol. %	Ölkarburiertes Wassergas Vol. %
Wasserstoff H_2 . . .	50	33	27	36
Methan CH_4	34	23	40	14
Schwere Kohlenwasserstoffe[1]) $C_m H_n$ . .	4	8	33	9
Kohlenoxyd CO . . .	8	36	—	30
Kohlensäure CO_2 . .	2	(im Rohgas	—	5
Stickstoff N_2	2	25% CO_2)	—	6

[1]) Vorwiegend Äthylen C_2H_4 und Benzol C_6H_6

Je größer der Sauerstoffgehalt des Rohstoffs, um so reicher sind die Gase an Kohlensäure und Kohlenoxyd. Holz gibt ein Rohgas mit 25% CO_2, das erst nach Entfernung

dieser Verunreinigung durch Kalk mit stark leuchtender Flamme brennt; es enthält 36% CO. Steinkohlengas enthält rd. 2 bis 3% CO_2 und 7 bis 10% CO, Ölgas kein CO_2 und CO, weil der Rohstoff (Erdöl oder Braunkohlengasöl) wenig oder keinen Sauerstoff enthält.

18.

Für die wirtschaftliche Erzeugung von Leuchtgas eignen sich besonders die Steinkohlen, und unter diesen jüngere, in den oberen Schichten gelagerte **Gaskohlen;** die Gaskohlen geben neben einer großen Menge mit leuchtender Flamme brennender Gase einen gut gebackenen verwertbaren Destillationsrückstand, Gaskoks, und liefern wertvolle Nebenprodukte, Teer, Ammoniakwasser, Cyan.

19.

Zusammensetzung verschiedener **Gaskohlen.**

	Westfälische Kohle Konsolidation	Englische Kohle Boldon	Saar-Kohle Heinitz I	Böhm. Kohle Thurn u. Taxis	Sächs. Bürgergewerkschaft	Plattel-Kohle
Chemische Zusammensetzung.						
Kohlenstoff % C	78,94	80,18	77,18	71,97	68,75	67,43
Wasserstoff % H	5,22	5,01	4,97	5,36	4,91	5,98
Sauerstoff % O	7,58	8,46	9,37	10,18	11,05	8,84
Wasser % H_2O	1,64	0,74	2,00	5,61	7,79	3,33
Asche % . .	6,62	5,61	6,48	6,88	7,50	14,42
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Gehalt der Rohkohle an Kohlensubstanz.						
	91,74	93,65	91,52	87,51	84,71	82,25
Zusammensetzung der Kohlensubstanz.						
Kohlenstoff . .	86,04	85,63	84,44	82,24	81,16	81,95
Wasserstoff . .	5,69	5,35	5,43	6,12	5,80	7,27
Sauerstoff . .	8,27	9,02	10,13	11,64	13,04	10,78
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

20.

Entgasungsergebnisse deutscher Gaskohlen.

Es wurden erhalten aus 100 kg	cbm Gas	Leuchtkraft 150 l pro Stunde HK	Koks kg	Teer kg	Gaswasser kg	Leuchtgas kg	Verlust kg	Temperatur im Ofen ° C
Westfälische Kohle . . .	30,3	15,80	71,4	4,09	4,44	16,95	3,12	1370
Saarkohle . .	30,2	14,50	68,3	5,33	6,90	17,71	1,76	1250
Böhmische Schwarzkohle.	28,5	14,40	63,3	5,79	9,06	18,52	3,33	1300
Zwickauer Kohle . . .	25,5	14,45	62,7	5,22	11,89	15,81	4,38	1210
Plattelkohle .	30,4	25,66	56,3	8,81	6,45	25,72	2,72	1270

21.

Wichtigste Bestandteile des Steinkohlen-Leuchtgases.

Bestandteile des Leuchtgases	Volum-%	Gewichts-%	1 cbm Gas enthält g	100 kg Kohle geben 30 cbm Gas mit kg
Wasserstoff H_2 . . .	50	8,6	45	1,35
Methan CH_4	34	46,3	243	7,29
Kohlenoxyd CO . .	8	19,0	100	3,00
Äthylen C_2H_4 . . .	3	7,2	38	1,13
Benzol C_6H_6 (Toluol) .	1	6,7	35	1,05
Kohlensäure CO_2 . .	2	7,4	39	1,17
Stickstoff N_2 . . .	2	4,8	25	0,75
	100,0	100,0	525 g	15,74 kg

(Spezifisches Gewicht des Gases: ~~0,375.)~~ 0,405.

22.

Die Bestandteile des Leuchtgases teilt man in drei Gruppen:

1. Lichtträger oder Heizgase, mit nicht oder schwach leuchtender Flamme brennend: Wasserstoff (H_2), Methan (CH_4), Kohlenoxyd (CO).
2. Lichtgeber, »schwere Kohlenwasserstoffe« mit stark leuchtender (rußender) Flamme brennend: Äthylen (C_2H_4), Benzol (C_6H_6) und Homologe. Ferner Äthan und Homologe.
3. Verunreinigende Bestandteile:
   Kohlensäure (CO_2), Ammoniak (NH_3), Schwefelwasserstoff (SH_2), Cyanwasserstoff (HCN), Schwefelkohlenstoff (CS_2), Stickstoff (N_2).

Wichtigste Eigenschaften der einzelnen Gase (Demonstration).

23.

Die Menge und Beschaffenheit des Gases ist nicht nur abhängig von der chemischen Zusammensetzung des Rohstoffs (17), sondern auch von den Destillationsbedingungen, namentlich der Destillationstemperatur. 100 kg einer Kohle bei verschiedenen Temperaturen entgast geben:

Ofen-temperatur	cbm % kg Reinkohle	Heizwert (pro cbm) 0° 760 oberer WE	Heizwert (pro cbm) 0° 760 unterer WE	HK bei 150 l	Spezifisches Gewicht
1050	31,0	6113	5503	14,6	0,447
1165	35,4	5830	5213	12,8	0,427
1250	38,4	5623	5031	9,8	0,409

24.

Die Heizwertzahl ist das Produkt aus der Gasausbeute aus 1 kg Kohle und dem Heizwert pro cbm, beides auf 0° 760 mm oder beides auf 15° 760 mm bezogen.

Die Leuchtwertzahl ist das Produkt aus der Gasausbeute pro 100 kg Kohlen und der Leuchtkraft bei 150 l Stundenkonsum im Schnittbrenner.

Die alte Wertzahl berechnete sich aus der Gasausbeute pro kg Kohlen in Litern, multipliziert mit der Leuchtkraft bei 150 l Stundenkonsum und dividiert durch 150. $W = \frac{V \times L}{150}$.

25.

Bei Einwirkung sehr hoher Temperatur (1200° C und darüber) werden die leuchtenden Kohlenwasserstoffe zersetzt; man erhält unter Abscheidung von Kohlenstoff (Graphit) und Vergrößerung des Gasvolumens ein wasserstoffreicheres Gas:

1 Vol. Methan CH_4 $C + 2$ Vol. H_2,
1 Vol. Äthylen C_2H_4 $2C + 2$ Vol. H_2,
1 Vol. Benzol C_6H_6 $6C + 3$ Vol. H_2.

26.

Mit der Entgasungstemperatur ändert sich also die Gaszusammensetzung; ein und dieselbe Kohle gab bei verschiedenen Ofentemperaturen folgende Gaszusammensetzung:

Gaszusammensetzung.	Ofentemperaturen		
	1050° C	1180° C	1250° C
H_2	49,8	50,6	52,8
CH_4	29,7	29,6	28,9
CO	9,5	9,4	10,2
$C_m H_n$	4,2	3,7	3,7
CO_2	2,7	2,6	2,4
O_2	0,7	0,9	0,6
N_2	3,7	3,2	1,4

27.

Die Leuchtkraft verdankt das Steinkohlengas hauptsächlich dem Gehalt an Benzoldampf (ca. 1%), sodann dem Äthylen (ca. 3%); die Leuchtkraft gleicher Volumina verschiedener Gase steht etwa in folgendem Verhältnis:

	Verbrennungswärme von 150 l WE	Leuchtkraft pro 150 l in HK-St.	Wärmeaufwand pro HK-St. WE
Methan	1429	6	238
Äthan	2485	35	71
Propan	3537	54	65
Äthylen	2237	68	33
Azetylen	2079	240	8,6
Benzol	5180	420	12

28.

Während sich Benzoldampf (und Toluol) bei sehr niedrigen Temperaturen (— 20° C) aus dem Gas auszuscheiden beginnt und bei — 70° C vollständig sich abscheidet, bleibt Äthylen (hauptsächlich im Ölgas und Cannelgas) selbst bei den niedrigsten Temperaturen beständig und erhält die Leuchtkraft des Gases. Das Steinkohlenleuchtgas enthält etwa 1% Benzol (und Toluol) ∾ 40 g in 1 cbm, während es etwa dreimal soviel (116 g bei 0° C) aufzunehmen vermag.

Man kann daher dem Leuchtgas noch Benzol zuführen (Karburation) und dadurch die Leuchtkraft und den Heizwert bis zu einem gewissen Grad erhöhen. Etwa 4 g Benzol pro cbm gibt 1 HK Aufbesserung bei 150 l im Schnittbrenner und eine Erhöhung des Heizwertes um rd. 40 WE.

29.

Auch durch Zusatzkohlen, welche bei niedriger Destillationstemperatur äthylenreiche Gase liefern, und Gasöl (Ölgas) kann die Leuchtkraft von nicht oder schwach leuchtendem Gase aufgebessert werden.

Chemische Zusammensetzung gebräuchlicher Zusatzkohlen.

Bezeichnung	Elementare Zusammensetzung				Verkokung	
	100 Teile Kohlensubstanz enthalten				100 Teile Kohlensubstanz liefern	
	C	H	O	Disp. H	Reinkoks	Flüchtiges
Consolidation Cannel .	85,41	6,02	9,62	4,82	58,39	41,61
Böhm. Plattelkohlen .	79,24	7,46	13,30	5,80	40,68	59,32
Böhm. Braunkohle (Falk.)	77,61	7,80	14,59	6,00	29,64	70,36
Tyne Boghead Cannel .	84,55	6,63	8,82	5,53	54,15	45,85
Schott. Woodville Boghd.	81,87	7,04	11,09	5,65	43,30	56,70
Austral. Shale Boghead	83,17	10,04	6,79	9,18	17,63	82,37

30.

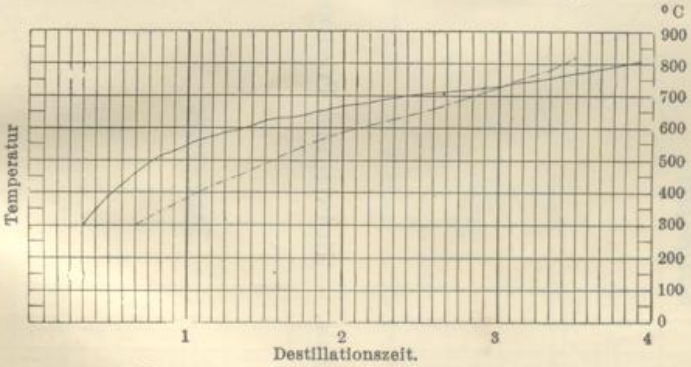
Nichtleuchtendes Wassergas (Koksgas) wird in der Regel durch Gasöle leuchtend gemacht (s. Ölgas, Tabelle Nr. 17).

31.

Im Verlauf der Destillation ändert sich mit steigender Temperatur in der Retorte die Menge und Beschaffenheit des Gases, wie aus den Bildern auf den folgenden Seiten zu entnehmen ist.

32.

Den allmählichen Anstieg der Temperatur in der Retorte während der Destillation veranschaulicht die nachfolgende Figur.

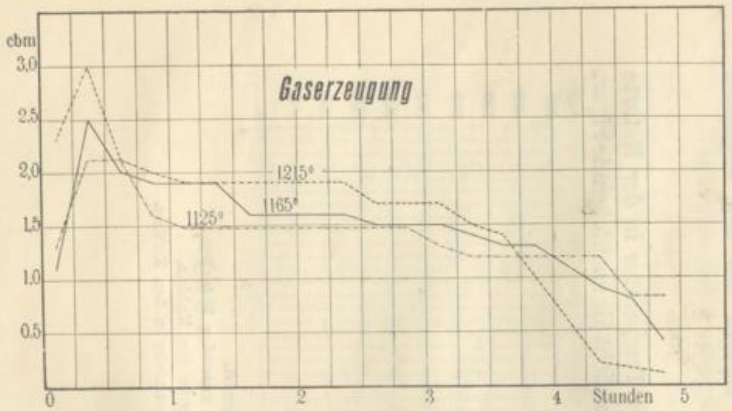


Temperaturanstieg in den gasenden Retorten.

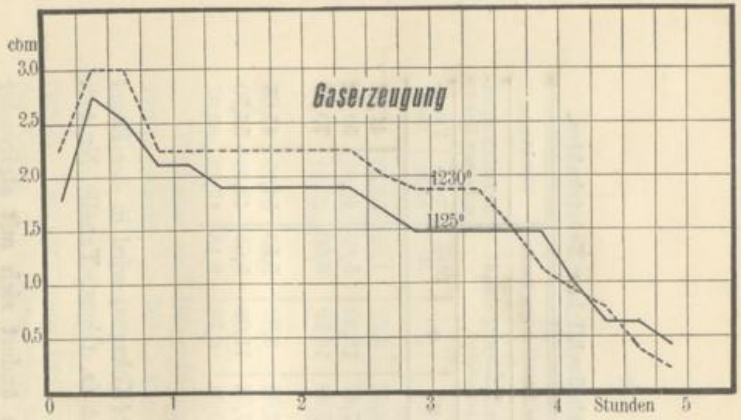
——— Thermoelement direkt in den Kohlen.

—·—·— „ in Eisenrohr in den Kohlen.

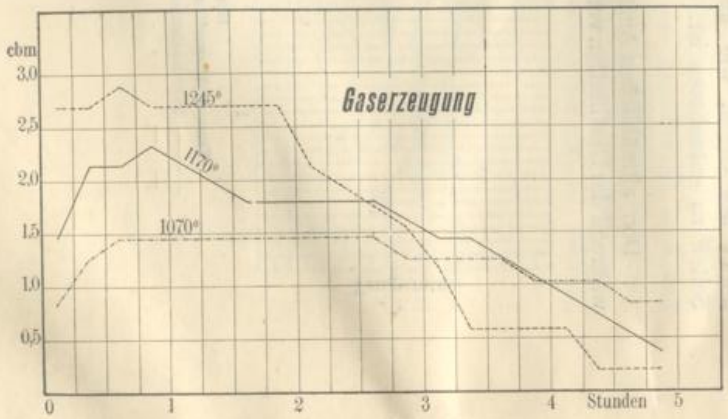
Ruhrkohle. — Königsgrube.



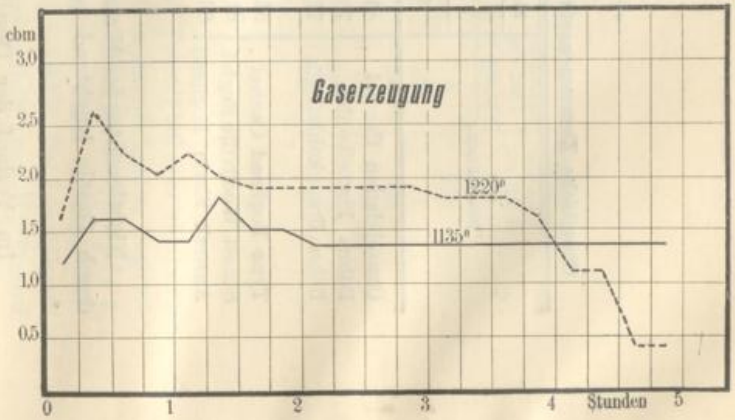
Saarkohle. — Reden-Bildstock.



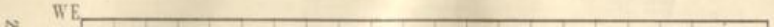
Sächsische Kohle. — Hedwig- und Friedensschacht.



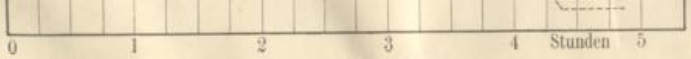
Schlesische Kohle. — Königin Luise.

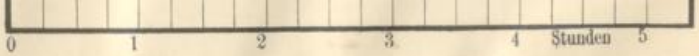


Ruhrkohle. — Königsgrube.

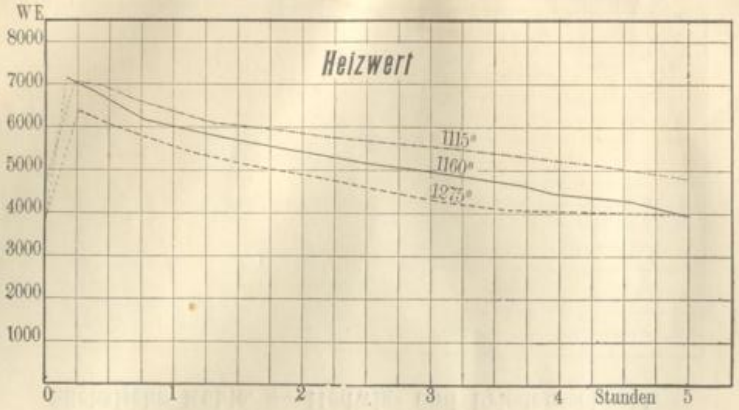


Saarkohle. — Reden-Bildstock.

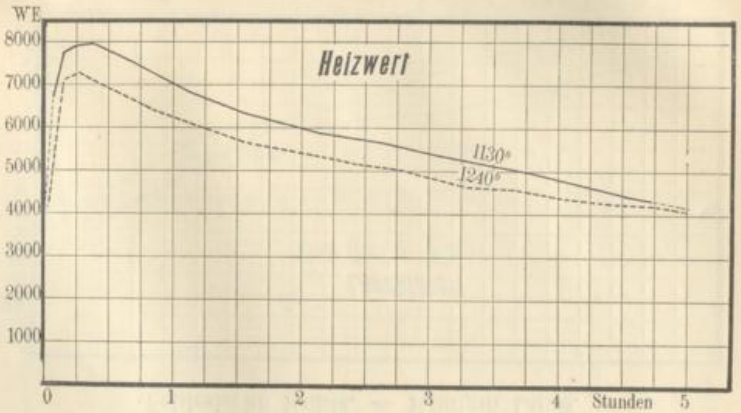




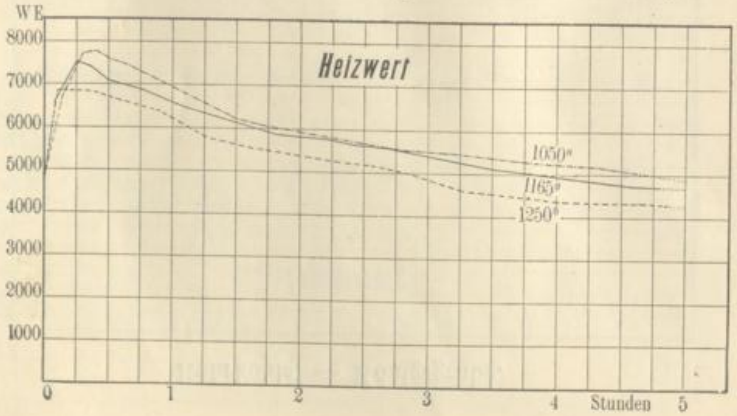
Ruhrkohle. — Königsgrube.



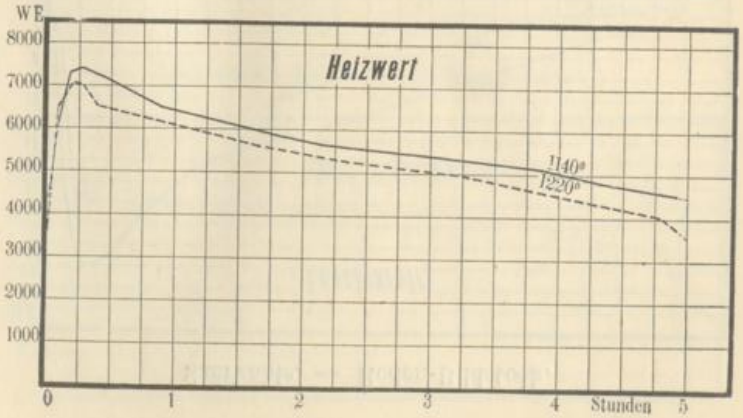
Saarkohle. — Reden-Bildstock.



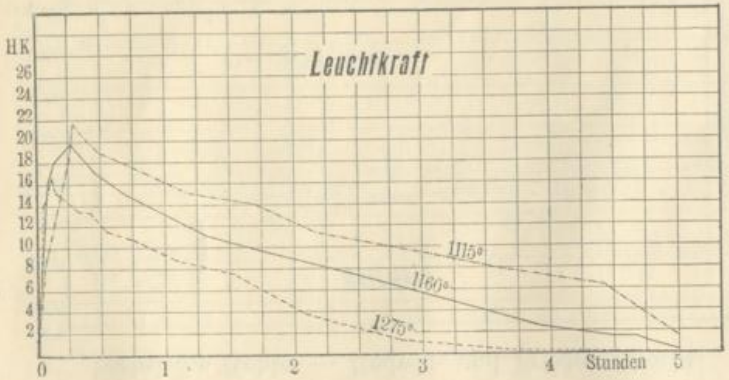
Sächsische Kohle. — Hedwig- und Friedensschacht.



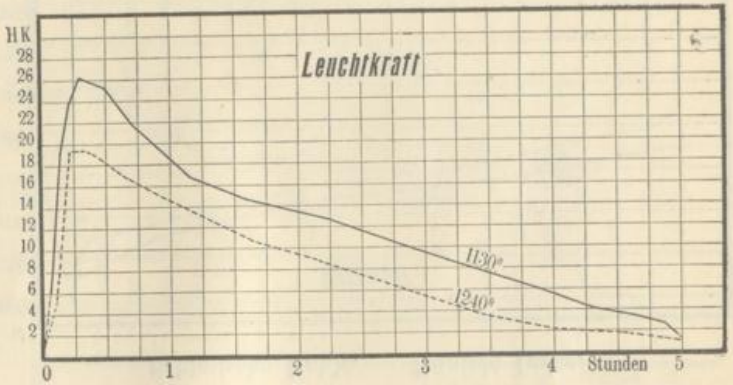
Schlesische Kohle. — Königin Luise.



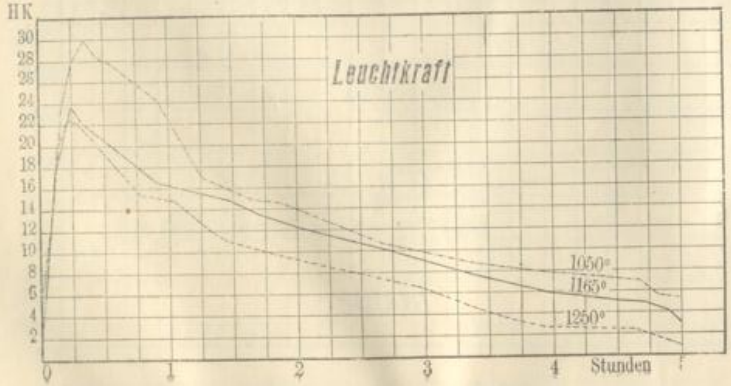
Ruhrkohle. — Königsgrube.



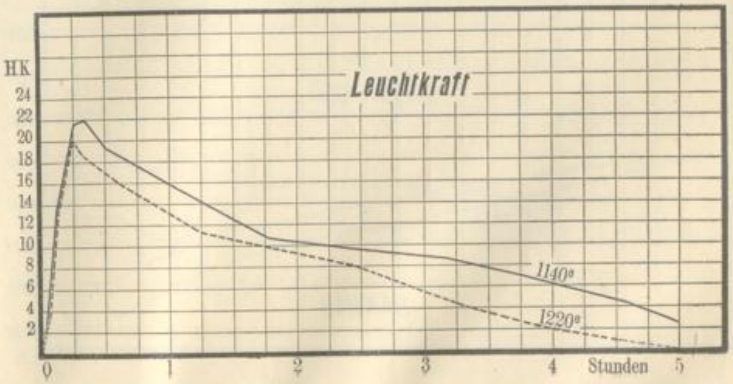
Saarkohle. — Reden-Bildstock.



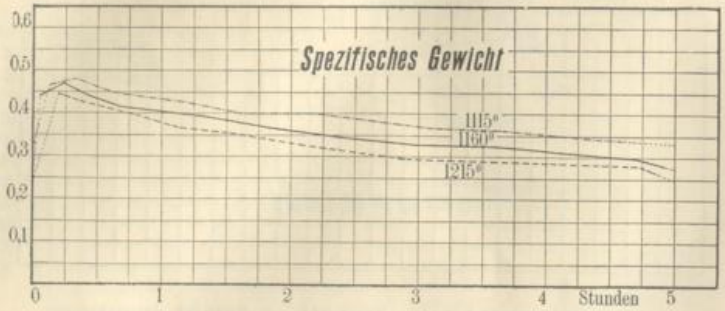
Sächsische Kohle. — Hedwig- und Friedensschacht.



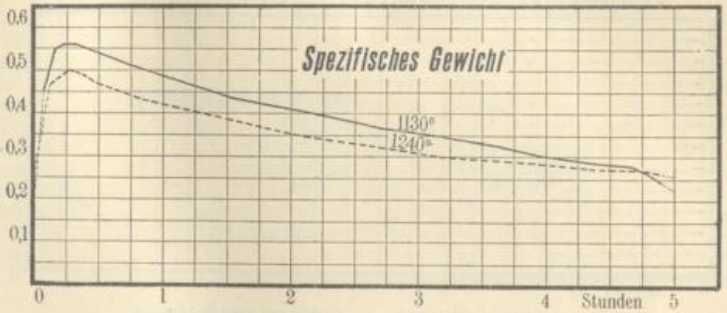
Schlesische Kohle. — Königin Luise.



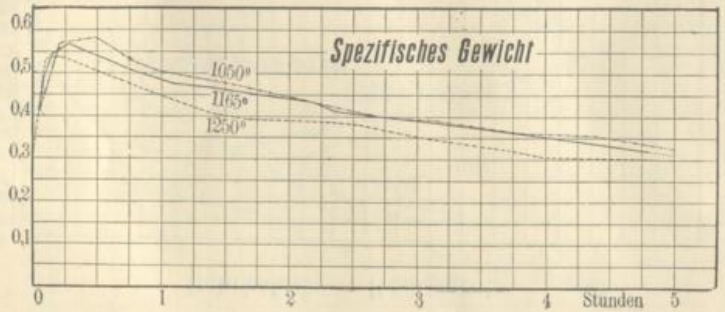
Ruhrkohle. — Königsgrube.



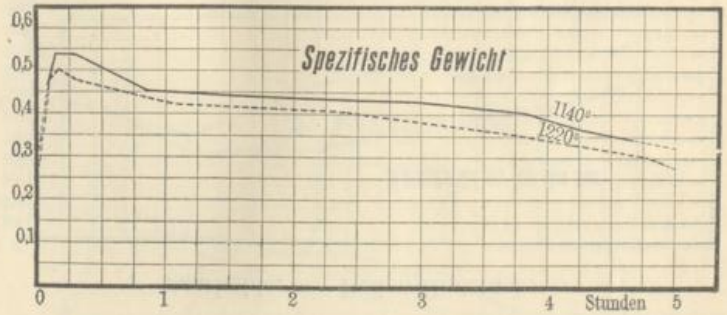
Saarkohle. — Reden-Bildstock.



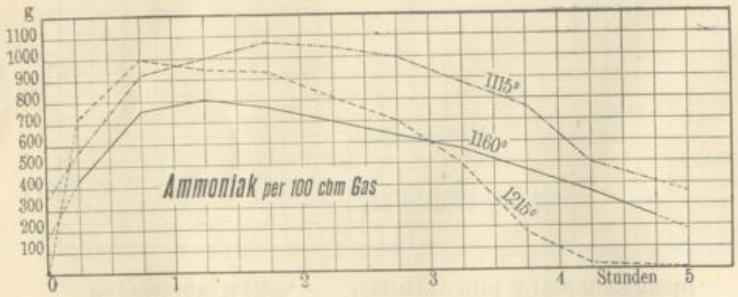
Sächsische Kohle. — Hedwig- und Friedensschacht.



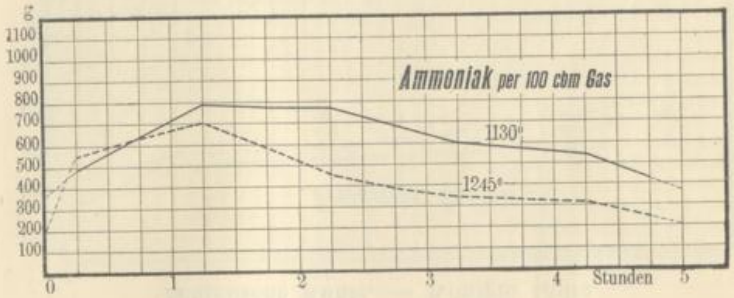
Schlesische Kohle. — Königin Luise.



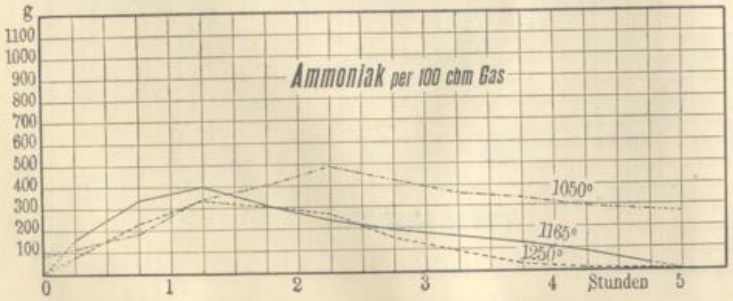
Ruhrkohle. — Königsgrube.



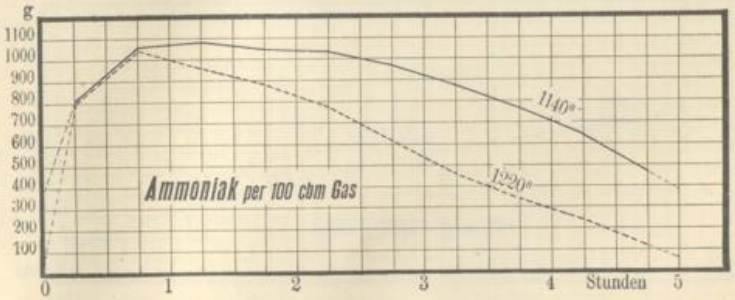
Saarkohle. — Reden-Bildstock.



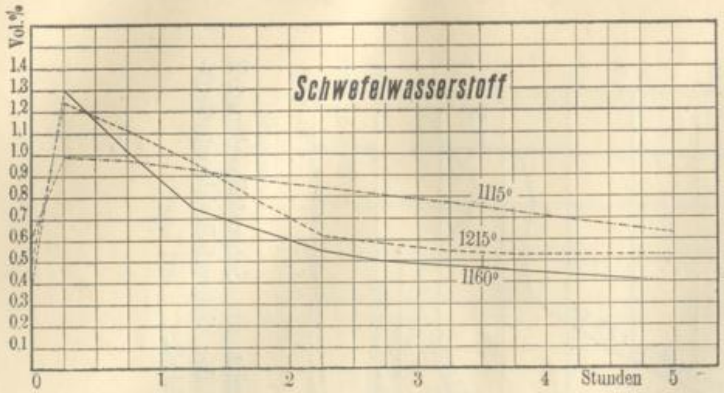
Sächsische Kohle. — Hedwig- und Friedensschacht.



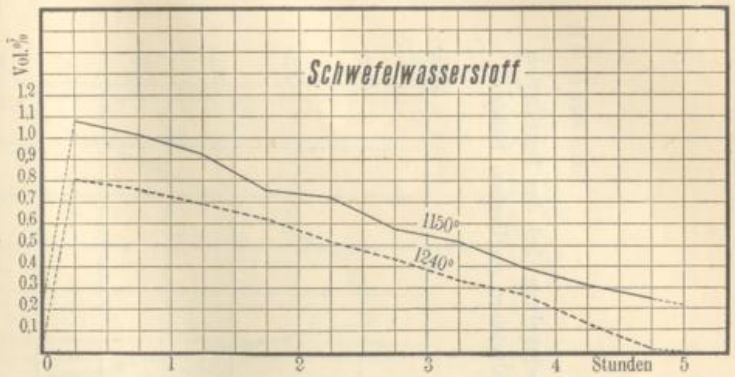
Schlesische Kohle. — Königin Luise.



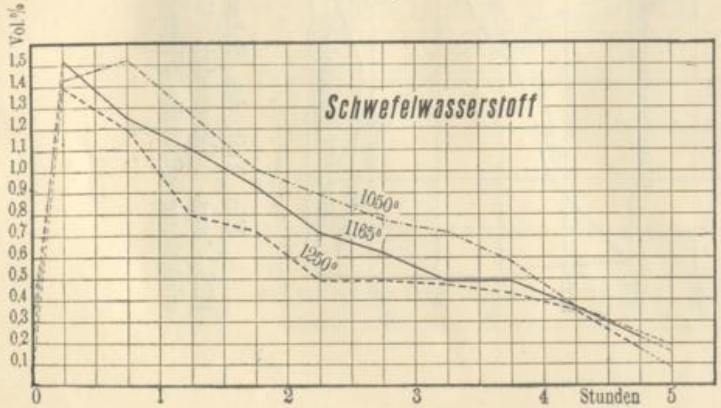
Ruhrkohle. — Königsgrube.



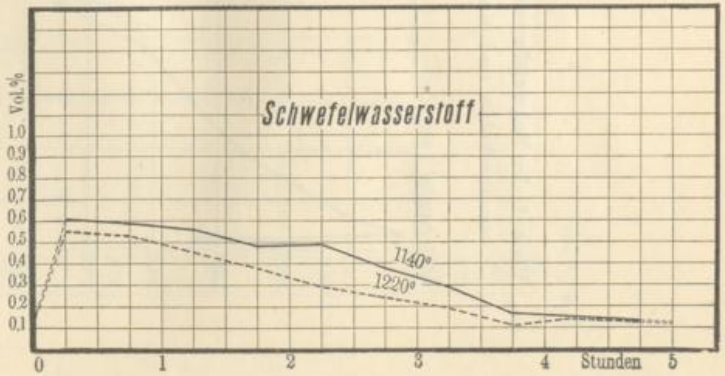
Saarkohle. — Reden-Bildstock.



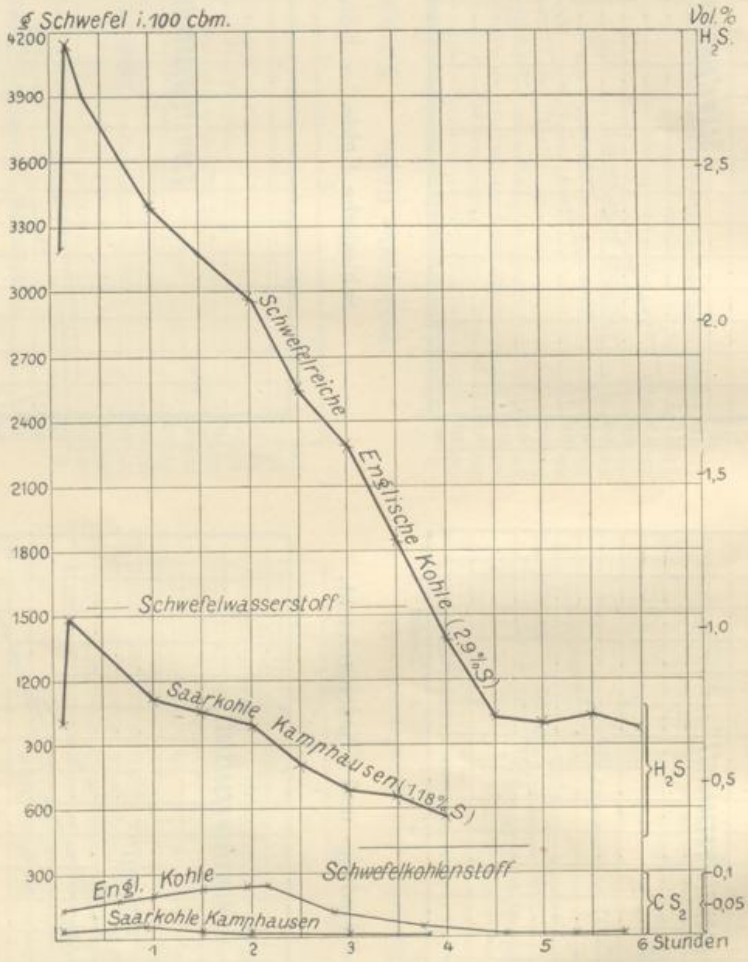
Sächsische Kohle. — Hedwig- und Friedensschacht.



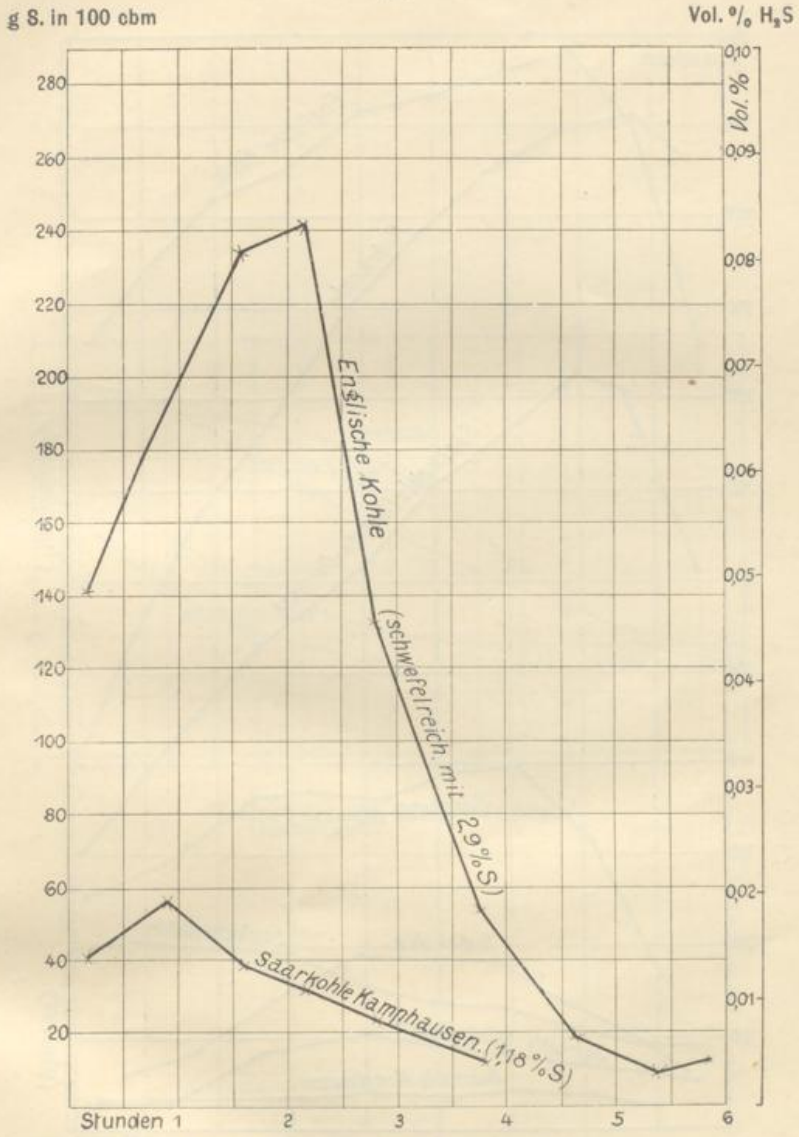
Schlesische Kohle. — Königin Luise.



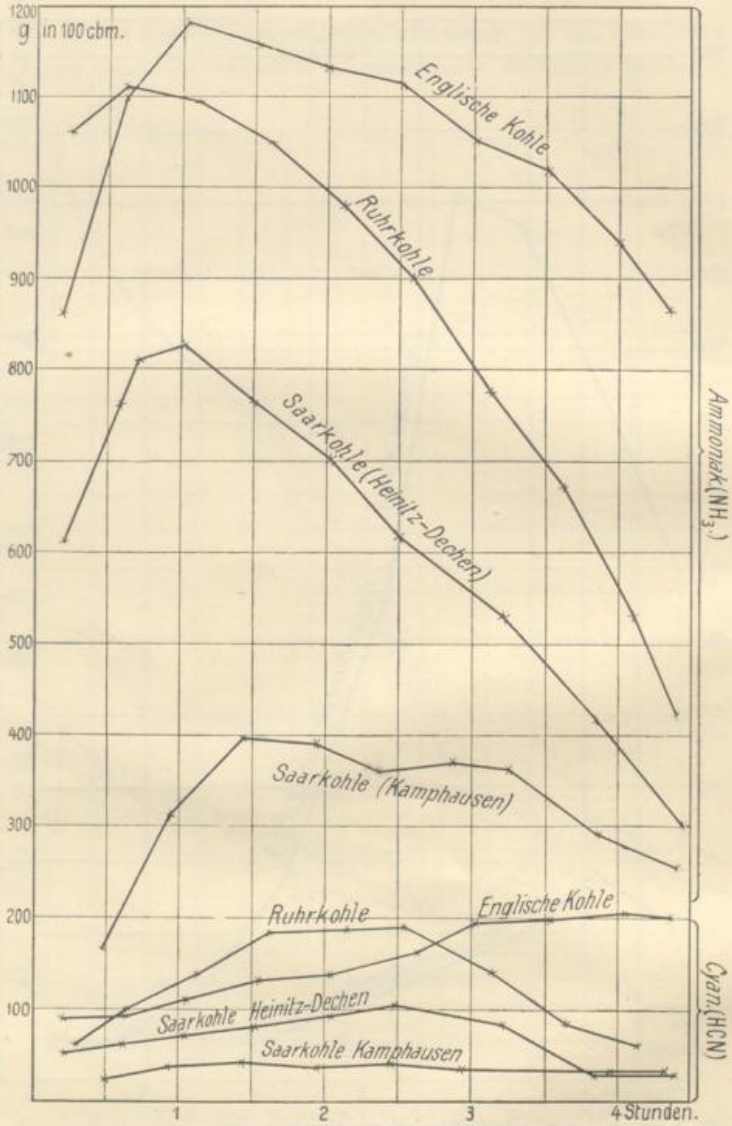
Verlauf der **Schwefelwasserstoffentwickelung** bei der Destillation von Saarkohle und einer schwefelreichen englischen Kohle.



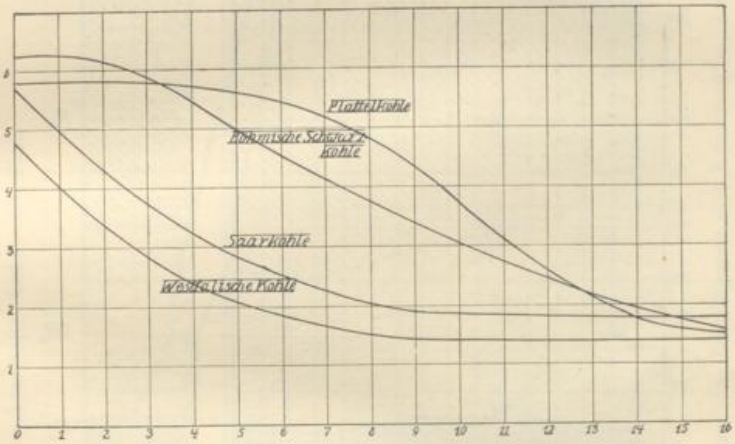
Ein Teil des Schwefels tritt als Schwefelkohlenstoff (CS_2) aus. Über den Verlauf der Schwefelkohlenstoffentwickelung gibt die Figur Aufschluß.



Verlauf der **Schwefelkohlenstoffentwickelung** bei der Destillation von Saarkohle und englischer Kohle, ausgedrückt in mg Schwefel pro 100 l oder in g Schwefel pro 100 cbm.



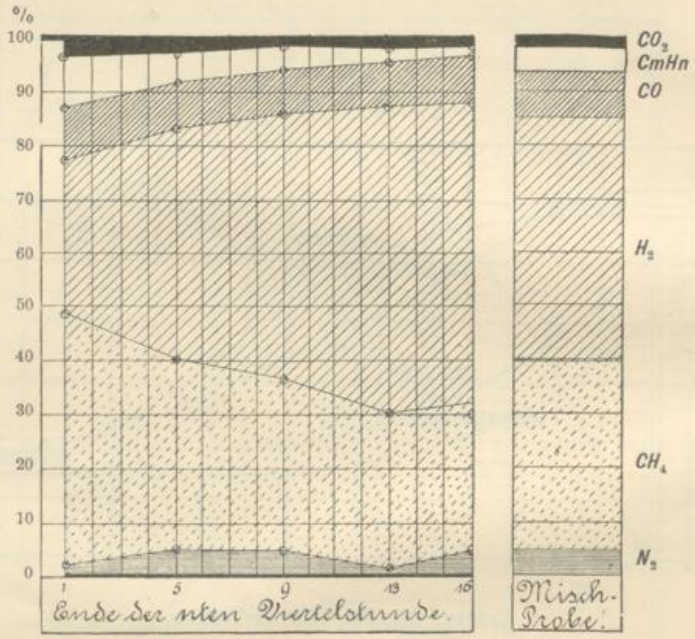
Ammoniak- und Cyangehalt des Gases bei der Destillation von Saarkohle, Ruhrkohle und englischer Kohle, ausgedrückt in g NH_3 bzw. HCN in 100 cbm.



Verlauf der CO_2 - Entwickelung.

33.

Die Änderung der Zusammensetzung des gereinigten Gases während einer vierstündigen Destillation in horizontalen Retorten, zeigt folgendes Bild für Saarkohle Heinitz I:



34.

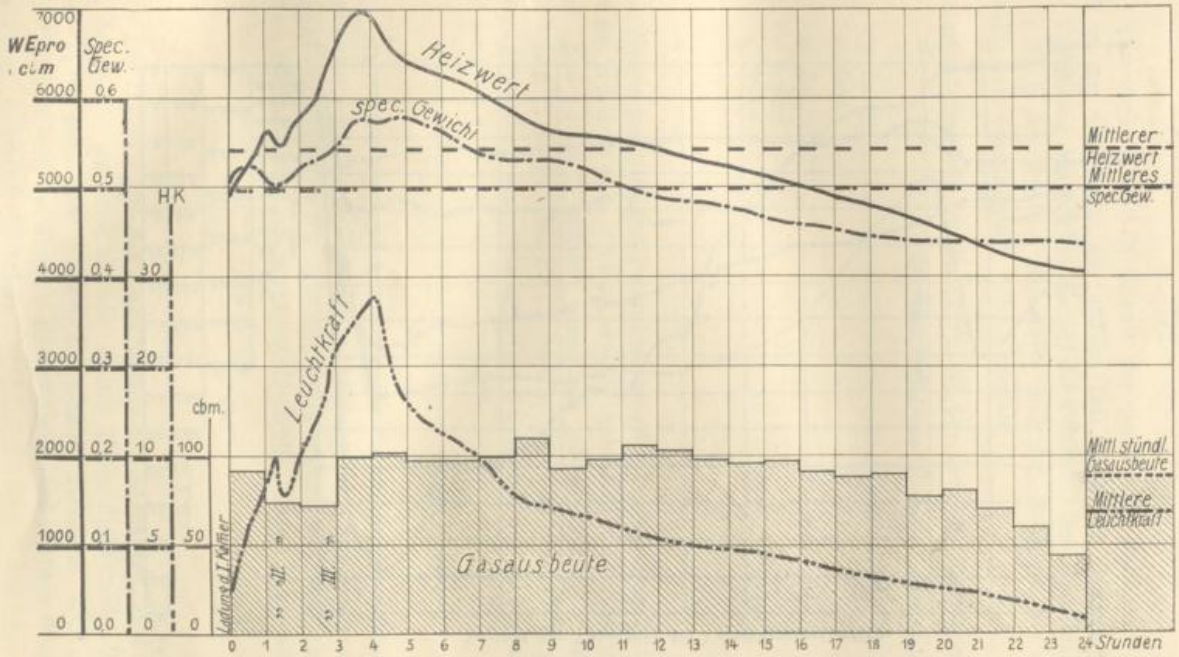
Der Kohlensäuregehalt nimmt gegen Ende der Destillation ab; nur wenig das CO. Dagegen wird der Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen (C_mH_n) und Methan immer geringer und das Gas wird wasserstoffreicher.

35.

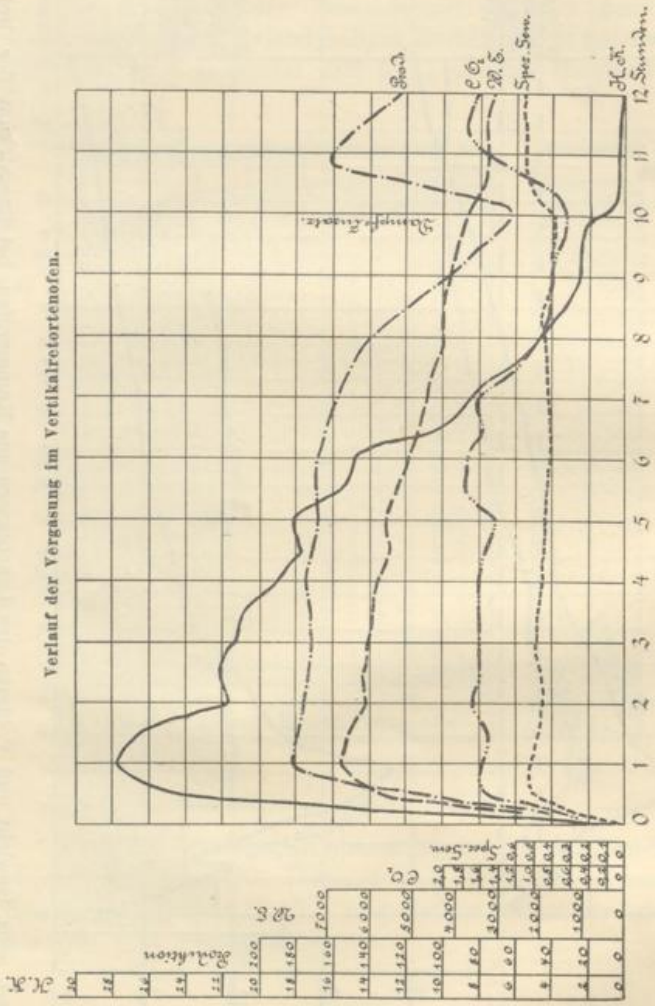
Die Gasausbeute, Änderung des Heizwertes, des spez. Gewichtes und der Leuchtkraft bei der Destillation in Kammeröfen (Koksöfen) und Vertikalöfen zeigen die folgenden Tafeln.

Verlauf der **Entgasung** im Münchner Gaskammerofen während 24 Stunden.

Schlesische Kohle (Karwin).



Heizwert, spez. Gewicht und Volumen des Leuchtgases aus Kammeröfen, bei Beschickung der drei Kammern mit 6,6 t Kohle.


Verlauf der Vergasung im Vertikalretortenofen.
Dampfmenge.
Spez. Gew.
12 Stunden

36.

Von dem S- und N-Gehalt der Steinkohle geht nur ein Teil in das Gas über; der größte Teil bleibt im Rückstand. Die Verteilung des Stickstoffs auf die Produkte der Destillation ist je nach der Art der Rohstoffe und den Bedingungen der Destillation verschieden; beispielsweise:

Verteilung des Stickstoffs (1,5% N) bei der Destillation von

	Westfälischer Kohle	Saarkohle
im Koks	60 %	63 %
» Gas	23 %	17 %
» Ammoniak	14 %	16 %
» Cyan	1,8 %	2,0 %
» Teer.	1,2 %	2,0 %

37.

Neben gasförmigen Produkten werden bei der Destillation Teer und Ammoniakwasser gebildet; durch sorgfältige Kühlung werden dieselben abgeschieden. Dabei entstehen feine Nebel, welche im Gas schweben und durch besondere Vorrichtungen (Stoßkondensatoren, Teerscheider) entfernt werden.

38.

Teer ist ein sehr kompliziertes Gemenge unvollständig zersetzter oder durch Zusammenlagerung einfacher Spaltungsstücke entstandener flüssiger und fester organischer Substanzen (etwa 80 bekannt) mit Kohlenstoff (Ruß). Aus 100 kg Steinkohlen entstehen etwa 5 kg Teer.

39.

Die Hauptmasse des Teers besteht aus 50 bis 60% »Pech« in der Kälte fest und spröde, in der Hitze dickflüssig. 20% des Teers sind sog. Schweröle, welche zwischen 200° und 300° destillieren; die übrigen Bestandteile sind leichter flüchtig (Vorlauf, Leichtöl, Mittelöl).

An wertvollen Bestandteilen enthält der Teer:

	Siedepunkt
ca. 1 bis 1½% Benzol C_6H_6	80° C
und Toluol C_7H_8	110° C
0,8% Schwerbenzol (Xylol)	140° C
0,5% Phenol (Karbolsäure)	183° C
1,0 bis 1,5% Kresol (Homologe d. Phenols)	
4 bis 6% Naphthalin. Schmelzpunkt 79° . .	218° C
0,5% Anthracen. Schmelzpunkt 213°	360° C.

40.

Sind die Steigeröhren der Retortenöfen oder die Vorlage zu heiß (Ofenwand dünn usw.), so verdichten sich nur die festen und zähflüssigen Teile des Teers, es entstehen Verstopfungen und Verdickungen. Sind diese Apparate kühler (Spülung der Vorlage mit kaltem Gaswasser), so werden auch die leichteren Öle verdichtet, und der Teer bleibt flüssig.

41.

Von den leichter flüchtigen Kohlenwasserstoffen des Teers bildet das Naphthalin die Hauptmasse. Bei mangelhafter Kühlung bleibt Naphthalin im Gas und kann, weil es sich leicht in fester Form abscheidet, Verstopfungen der Rohrleitungen veranlassen. Durch Teeröle (Xylol, Anthrazenöle) wird Naphthalin gelöst und kann mittels derselben aus den Rohrleitungen entfernt oder schon auf der Gasanstalt aus dem Rohgas ausgewaschen werden (Naphthalinwascher).

42.

Die Zusammensetzung des Rohgases nach Abscheidung des Teers ist etwa folgende:

Rohgas aus westfälischer Kohle:

	Vol. %	
Wasserstoff H_2	50,0	
Methan CH_4	32,0	
Kohlenoxyd CO	9,0	
Äthylen C_2H_4	2,50	3,75
Benzol C_6H_6	1,25	
Kohlensäure CO_2	2,00	2,75
Schwefelwasserstoff H_2S	0,75	
Stickstoff N_2	1,25	
Ammoniak NH_3	1,10	1,25
Cyanwasserstoff HCN	0,15	

43.

Bei der Kühlung des Gases scheidet sich mit dem Gaswasser ein Teil des darin leicht löslichen Ammoniaks aus; vollständig wird dasselbe in den Waschern (Skrubber) durch fein verteiltes Gaswasser und Reinwasser entfernt (nasse Reinigung). Mit dem Ammoniak scheidet sich ein Teil der übrigen Verunreinigungen, hauptsächlich Kohlensäure (CO_2), auch Schwefelwasserstoff (SH_2) und Cyanverbindungen, aus.

Aus 100 kg Gaskohlen werden durchschnittlich erhalten 250 g Ammoniak, 100 cbm Rohgas enthalten ca. 700 g NH_3.

44.

Schwefelwasserstoff (und Cyanverbindungen) werden durch gekörntes Eisenhydroxyd (Raseneisenerz u. dgl.) abgeschieden (trockene Reinigung:)

1. $Fe_2O_3H_2O + 3\ SH_2 = Fe_2S_3 + H_2O + 3\ H_2O$. Bei diesem Prozeß werden für 1000 g SH_2, entsprechend etwa 100 cbm Rohgas, 146 Kal. Wärme entwickelt. Nimmt die Masse keinen Schwefel mehr auf, so wird sie angefeuchtet und an der Luft oxydiert. 1 kg $Fe_2\ S_3$ braucht 770 l Luft zur Regeneration.

2. $Fe_2S_3 + O_3 + H_2O = Fe_2O_3H_2O + S_3$ (Regeneration). Auf die Menge unter 1 bezogen, werden bei der Regeneration des Schwefeleisens 1418 Kal., also fast die zehnfache Wärme entwickelt. Die Masse kann alsdann von neuem benutzt werden, bis der S-Gehalt ca. 40 bis 50% beträgt (ausgebrauchte Reinigungsmasse). Neben diesen Hauptreaktionen verlaufen andere, die am Schlußergebnis nichts Wesentliches ändern. Z. B. Fe_2S_3 ist wenig beständig und zerfällt zum Teil in 2 FeS und S.

Feuchtigkeit und nicht zu starke Erhitzung sind wesentliche Bedingungen für wirksame Masse. Bei starker Erwärmung wird SO_3 gebildet (saure Massen) und Cyan zerstört.

Man kann die Reinigungsmasse auch in den Kasten regenerieren, indem man dem Rohgas Luft (Sauerstoff) beimischt. Für 1 Vol.-% SH_2 ist ½% O_2 erforderlich; da Luft $^1/_5$ O_2 neben $^4/_5$ N_2 enthält, muß das Fünffache an Luft zugesetzt werden; also für 1 Vol.-% SH_2 2,5 Vol.-% Luft. Man hält sich meist zwischen 1 bis 2% Luft.

Bei dieser Art der Reinigung mit Luft verlaufen die oben unter 1. und 2. geschilderten Prozesse nebeneinander, und die Wärmeentwicklung beträgt daher für 1000 g SH_2 (entsprechend ca. 100 cbm Rohgas) 146 + 1418 = 1564 Kal. Die Masse erwärmt sich bei der Reinigung stark, trocknet aus, da das Wasser verdampft, und kann unwirksam und sauer werden. Der Gehalt an wertvollen Cyanverbindungen geht zurück.

45.

Cyanverbindungen werden durch Schwefeleisen der Reinigungsmasse (nicht durch Fe_2O_3) absorbiert (10% und mehr Blau). Die Masse wird dadurch wertvoll und ist ein wichtiger Rohstoff für Cyanverbindungen geworden (Cyan-Gold-Extraktion).

Das Cyan kann auch in besonderen Cyanwäschern vor der nassen Reinigung mit Eisensalzen abgeschieden werden.

$FeS + 6\ NH_4CN = (NH_4)_4\ Fe(CN)_6 + (NH_4)_2S$

$2\ FeS + 6\ NH_4CN = Fe(NH_4)_2\ Fe\ (CN)_6 + 2\ (NH_4)_2S$

$3\ FeS + 6\ NH_4CN = Fe_2Fe(CN)_6 + 3\ (NH_4)_2S$

$3\ FeS + 12\ NH_4CN = Fe(NH_4)_6\ [Fe(CN)_6]_2 + 3\ (NH_4)_2S$

Oxydation an der Luft führt zu blauen Verbindungen.

46.

Kohlensäure wird in der Regel nicht aus dem Gas entfernt; sie ist der Leuchtkraft sehr schädlich, da sie den in der Flamme sich ausscheidenden C in CO verwandelt und die Flamme dadurch entleuchtet: $C + CO_2 = 2\,CO$. Für die Gasglühlichtbeleuchtung ist die CO_2 nicht schädlich.

47.

Schwefelkohlenstoff-(CS_2)-Dampf, der die Hauptmenge der S-Verbindungen (neben Merkaptan, Senföl, Thiophen) des Gases bildet, welche nicht durch die Eisenreinigung ausgeschieden werden können, wird in Deutschland nicht entfernt. In England wird derselbe durch Reiniger mit Schwefelkalzium (CaS) großenteils absorbiert bis auf etwa 50 g S in 100 cbm Gas, ein Gehalt, der bei Verwendung deutscher Gaskohlen auch ohne diese Reinigung meist nicht überschritten wird.

$$CaO + H_2S = CaS + H_2O$$
$$CaS + CS_2 = CaCS_2$$

Bei der Verwendung des Gases ist das Auftreten von schwefliger Säure und Schwefelsäure in den Verbrennungsprodukten lästig.

48.

Das in den Retorten entwickelte Rohgas wird durch eine Gaspumpe (Gassauger, Exhaustor), die zweckmäßig zwischen Kühler und Teerscheider oder nasser Reinigung aufgestellt wird, durch die Reinigungsapparate (nasse und trockene Reinigung) gedrückt. Das gereinigte, von Teer, Ammoniak, Cyan, Schwefelwasserstoff befreite Gas geht durch den Stationsgasmesser nach dem Gasbehälter und gelangt von da durch Druckregler zur Abgabe.

49.

Der wichtigste Apparat ist der Retortenofen: in kleinen Gasanstalten mit direkter Feuerung, sonst allgemein

mit Gasfeuerung und Regeneration (d. h. Vorwärmer für Oberluft durch die Verbrennungsgase). Als Brennstoff für die Heizung dient Koks. Bei Gasfeuerung ist allgemein der nasse Betrieb der Koksgeneratoren (nach dem Vorbild des Münchener Ofens 1879) eingeführt.

50.

Das Heizgas aus einem Koksgenerator mit Wasserdampfzuführung (Münchener Ofen) hat etwa folgende Zusammensetzung:

CO_2	8,6%	9,3%
CO	20,6 »	23,3 »
H_2	15,0 »	12,9 »
CH_4	0,8 »	0,8 »
N_2	55,0 »	53,7 »
	100,0%	100,0%

Eine ganz ähnliche Zusammensetzung hat das sog. Dowsongas und das Gas der Sauggasanlagen. Halbwassergas.

Die Verbrennungsgase verlassen nach der Regeneration den Ofen mit einer Abgangstemperatur von etwa 600° C, Temperatur derselben im Ofen 1200 bis 1300° C.

Dieselben sollen am Eingang in die Regeneration etwa folgende Zusammensetzung haben.

18,0%	CO_2
0,5 »	O_2
81,5 »	N_2
100,0%.	

Die Verbrennungsprodukte einer gut geleiteten Gasfeuerung mit nassem Betrieb schwanken innerhalb 24 Stunden in ihrem CO_2-Gehalt nur wenig.

51.

Der nasse Betrieb der Koksgeneratoren gestattet wegen seiner außerordentlichen Regelmäßigkeit und Vermeidung störender Schlackenbildung nicht allein die Vorwärmung der Oberluft (½), sondern auch der Unterluft, also der gesamten erforderlichen Verbrennungsluft.

52.

Durch die Gasfeuerung ist die gleichmäßige Erhitzung auch geneigter Retorten und Kammern, sowie die Befeuerung von stehenden Retorten, möglich geworden. Diese Öfen gestatten die Anwendung selbsttätiger Beschickung und Entleerung der Retorten, verbunden mit geeigneten Transporteinrichtungen für Zufuhr der Kohlen und Abfuhr des Koks (de Brouwersche Rinne). Die Einrichtung von Steinkohlengaswerken ist hierdurch wesentlich verbessert worden.

53.

Nach den Berliner Normen wird die Größe der einzelnen Apparate einer Steinkohlengasanstalt mit horizontalen Retorten wie folgt bemessen:

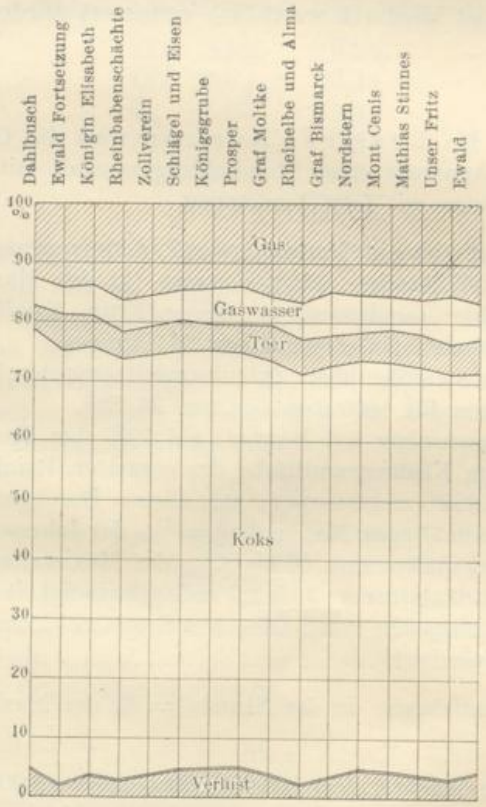
1. Retorten: Normalformat I. Gaserzeugung 250 cbm in 24 Stunden. (15% Reserve für den Maximaltag.)
2. Kühler mindestens 15, besser 20 qm Kühlfläche für 1000 cbm Gaserzeugung in 24 Stunden.
3. Wascher (Skrubber), Zylinder mit Holzhorden, 5 bis 6 cbm Raum für 1000 cbm Gas pro 24 Std.
4. Eisenreiniger à 4 Horden: auf 1000 cbm Gas pro Tag 4 qm Kastengrundfläche der gesamten Reinigerfläche.
5. Produktionsgasmesser: stündlicher Durchgang $^1/_8$ des Maximaltages: Maximaltag $= {}^1/_{200}$ der Jahreserzeugung.
6. Gasbehälterraum 60 bis 80% des Maximaltages.
7. Fabrikationsrohr 3 bis 3,7 m Geschwindigkeit des Gases. Abgangsrohr von 5 Öfen à 9 Retorten 315 mm Durchmesser.

Maximalabgabe in der Stunde $= {}^1/_8$ der Maximaltagesabgabe.

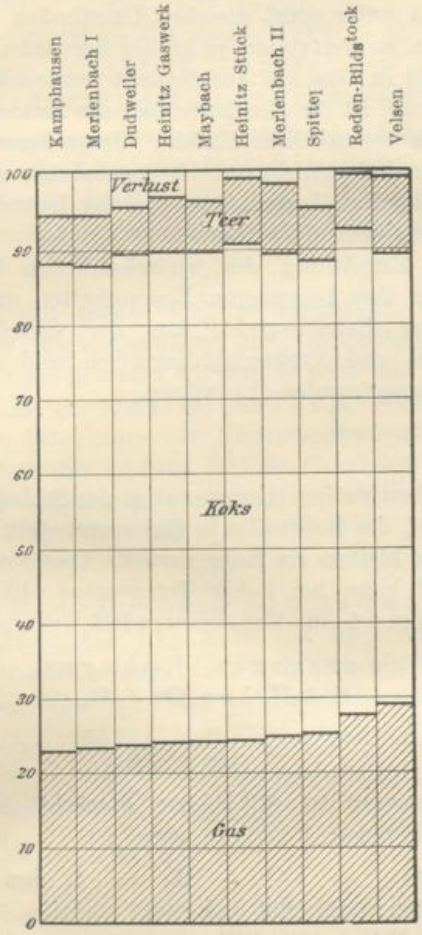
(Z. B. Stadt K., ca. 100 000 Einwohner: 10 000 000 cbm Jahresproduktion $\times$ $^1/_{200} = 50\,000$ cbm Maximaltagesverbrauch. 1 Retorte à 250 cbm; 1 Neunerofen mit Gasfeuerung 2250 cbm. Für den Maximaltag sind erforderlich $22{,}2 + 0{,}15 \times 22{,}2 = 25 \sim 26$ Öfen.)

54.

Die Entgasung (trockene Destillation) der Steinkohle ist ein Veredelungsprozeß des rohen Brennstoffes, nach dessen Ablauf nicht nur das volle Gewicht des Rohstoffes, sondern auch sein gesamter Energieinhalt, d. h. der Heizwert, in den Produkten wieder gefunden wird.



Gewicht der Destillationsprodukte aus 100 kg Reinkohle.



Verteilung des Heizwertes von Gaskohlen auf die Produkte der Destillation.

55.

Für die Wertbestimmung einer Gaskohle kommt in erster Linie die Gasausbeute in Betracht. Eine Steinkohle ist unter sonst gleichen Umständen für die Gaserzeugung um so wertvoller, je größer der Anteil ihres Heizwertes ist, der in Gasform ausgebracht werden kann. Neben der Heizwertzahl ist die Beschaffenheit des Kokses und dessen Festigkeit von wesentlichem Einfluß. Ein größerer Aschegehalt der Kohle vermindert nicht nur die Gasausbeute und den Wert des Kokses, sondern kommt auch bei der Unterfeuerung der Öfen als wertmindernd in Betracht.

Für die Ermittlung des wirtschaftlichen Wertes einer Gaskohle sind ihre besonderen Eigenschaften unter Berücksichtigung der Betriebsverhältnisse der einzelnen Werke, der Einkaufs- und Verkaufsbedingungen und viele andere Umstände gegeneinander abzuwägen.

56.

Bei der Destillation (Entgasung) der Steinkohle werden nur 15 bis 18% des Rohstoffes in Gas verwandelt. 60 bis 70% des Gewichtes bleiben als Koks zurück. Dieser an sich nicht flüchtige Teil kann bei hoher Temperatur (1000° C) durch Wasserdampf in Gas verwandelt (vergast) werden:

Wassergas, Koksgas

$$C + H_2O = CO + H_2.$$

57.

Die Vergasung ist mit einem beträchtlichen Wärmeverbrauch verbunden.

$$\begin{array}{ccccccccc} C & + & H_2O & = & CO & + & H_2 & = & 2 \text{ cbm Wassergas} \\ 0{,}536 \text{ kg} & & 1 \text{ cbm} & & 1 \text{ cbm} & & 1 \text{ cbm} & & \\ & & -2570 \text{ WE} & + & 1303 \text{ WE} & & & = & -1267 \text{ WE für} \\ & & & & & & & & 2 \text{ cbm Wassergas} \end{array}$$

Wärmeverbrauch für 1 cbm Wassergas $= {}^1/_2 \times 1267 = 634$ WE. Das Wassergas besteht nach der Theorie aus 50 Vol.-% H_2 und 50 Vol.-% CO.

58.

Der zur Wassergasbildung erforderliche Wärmeaufwand muß durch einen Verbrennungsprozeß in Sauerstoff bzw. Luft gedeckt werden.

$$C + O_2 = CO_2$$
$$0{,}536 \text{ kg} + 1 \text{ cbm} = 1 \text{ cbm} + 4337 \text{ WE}$$

oder:

$$2\,C + O_2 = 2\,CO$$
$$1{,}072 \text{ kg} + 1 \text{ cbm} = 2 \text{ cbm} + 2606 \text{ WE.}$$

Der Wassergasprozeß wird in der Regel in Schachtöfen ausgeführt durch abwechselndes Heißblasen und Gasen. — Wo Vertikalretorten im Betrieb sind, wird vielfach Wassergas am Ende der jeweiligen Kohlendestillation in den Retorten erzeugt.

59.

Soll das mit blauer Flamme brennende Wassergas in Schnitt- oder Argandbrennern zur Beleuchtung verwendet oder heizkräftiger gemacht werden, so muß man es karburieren. Das geschieht auf heißem Wege mit Ölgas aus schweren Petroleum- oder Braunkohlenteerölen oder auf kaltem Wege mit leichten Erdölen (Naphtha) oder Benzol. Das sog. heiß karburierte Wassergas besteht in der Regel aus $\frac{1}{4}$ Ölgas und $\frac{3}{4}$ Wassergas.

60.

Beispiel für die Berechnung der Wärmebilanz einer Wassergasanlage: Aus 1 kg Koks mit 10% Asche = 900 g Kohlenstoff wurden erzeugt (nach Reduktion auf 0° und 760 mm Druck) 2 cbm Wassergas von der Zusammensetzung:

6,2% CO_2	44,8% × 0,536 = 0,240 kg C in 1 cbm	
38,6 » CO	× 3034 = 1171	(Wassergas
51,0 » H_2	× 2570 = 1311	
4,2 » N_2	Heizwert 2482 × 2 = 4964 WE.	
100%.		

Im verbrauchten Koks sind enthalten:

0,9 × 8100 = ...	7290 WE
Im Wassergas werden ausgebracht	4964 »
also sind zur Wassergasbildung verbraucht	2326 WE
nutzbar	68,1%
Verlust	31,9 »
	100,0%.

Gasverwendung.

61.

Das zur Verwendung kommende Gas soll nach den Vorschlägen deutscher Gasanstaltschemiker etwa folgenden Anforderungen entsprechen:

1. Es wird empfohlen, einen oberen Heizwert von 5200 WE pro cbm bei 0° und 760 mm als normal anzunehmen. Der Heizwert soll möglichst geringe Schwankungen zeigen und 5000 WE nicht unterschreiten.
2. Eine Bestimmung der Leuchtkraft des Gases kann nach dem heutigen Stand der Verwendung des Gases als entbehrlich bezeichnet werden. (Etwa 10 bis 12 HK bei 150 l.)
3. Ein Kohlenoxydgehalt von 25 % im Mischgas ist unbedenklich.
4. Das Gas muß stets vollkommen frei von Schwefelwasserstoff sein. Zur Entfernung der im Gas zurückbleibenden geringen Mengen anderer Schwefelverbindungen gibt es zur Zeit kein technisch brauchbares Verfahren. Es kann daher kein oberer Grenzwert dafür angegeben werden.
5. Besondere Bestimmungen über Grenzwerte für spezifisches Gewicht, Ammoniak, Cyan, Naphthalin, Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff im Reingas werden als nicht erforderlich bezeichnet.

62.

Zur Verbrennung von 1 cbm Steinkohlengas in Luft (aus 21 Vol.-% O_2 und 79 Vol.-% N_2 bestehend) sind erforderlich, je nach der Zusammensetzung des Gases, etwa 5 bis 6 cbm Luft.

Zusammensetzung verschiedener Leuchtgase.

	Steinkohlengas	Wassergas nach Humphreys & Glasgow karburiert	Wassergas nach Dellwik-Fleischer unkarburiert	Ölgas (Pintsch)	Blaugas
	%	%	%	%	
H_2	50	36,2	50,80	27,0	5,2 H_2
CH_4	34	13,9	0,82	40,0	24,9 CH_4
CO	8	29,7	39,65	—	16,7 C_2H_6
CmHn	4	9,2	0,05	33,0	53,0 CmHn
CO_2	4	5,3	4,65	—	—
N_2		6,2	3,83	—	0,2 N_2
u.-Heizwert	5211	4466	2602	8276	15 000

Naturgas besteht im Wesentlichen aus Methan und mehr oder minder großen Mengen von Stickstoff. Der Heizwert des Naturgases beträgt etwa 8000 WE.

63.

Berechnung des Luftbedarfs für Leuchtgas.

Zusammensetzung Vol.-%	Sauerstoffbedarf für 1 Vol. Vol.	Sauerstoffbedarf zusammen Vol.	Verbrennungsprodukte Vol. H_2O	Verbrennungsprodukte Vol. CO_2
50 H_2	0,5	25,0	50	—
34 CH_4	2,0	68,0	68	34
8 CO	0,5	4,0	—	8
3 C_2H_4	3,0	9	6	6
1 C_6H_6	7,5	7,5	3	6
2 CO_2	—	—	—	2
2 N_2	—	—	—	—
Zusammen:	—	113,5	127	56

$$113{,}5 \text{ Vol. } O_2 \times \frac{79}{21} = 427{,}0 \text{ Vol. } N_2$$

für 100 Vol. Leuchtgas 540,5 Vol. Luft.

Für 1 Vol. Gas Luftbedarf = 5,4 Vol. Luft. 1 Vol. Gas liefert 1,27 Vol. H_2O Dampf und 0,56 Vol. CO_2.

Nach Abscheidung des Wassers bestehen die Verbrennungsprodukte aus

$$56 \text{ Vol. } CO_2 = 11{,}5 \text{ Vol.-\% } CO_2$$
$$427 + 2 = 429 \text{ Vol. } N_2 = 88{,}5 \text{ Vol.-\% } N_2$$
$$100{,}0.$$

64.

Steinkohlenleuchtgas und karburiertes Wassergas werden direkt zur Beleuchtung verwendet. Die Leuchtflamme gibt um so mehr Licht: 1. je mehr feste Teile (C) in derselben abgeschieden werden, 2. je höher die Temperatur derselben ist.

65.

Die Lichtstärke einer Flamme wird mittels Photometers (Bunsenphotometer) durch Vergleichung ihres Lichtes mit dem Licht einer Normalflamme gemessen. Als Normalflamme gilt die Hefnerkerze, HK (Amylacetatlampe). In der Regel wird die Lichtstärke in horizontaler Richtung gemessen. Bei Lichtquellen (Lampen), welche nach verschiedenen Richtungen sehr verschiedene Lichtmengen aussenden (hängendes Gasglühlicht), ist auch die Messung unter verschiedenen Winkeln erforderlich Vergleiche Abschnitt V Photometrie.

Die Beziehung der für photometrische Messungen in den einzelnen Ländern gebräuchlichen Lichteinheiten zueinander gibt die folgende Tabelle.

Lichteinheit	HK	VK	EK	10 KP	Carcel	SK
Hefnerkerze	1	0,83	0,88	0,090	0,093	0,90
Vereinskerze . . .	1,20	1	1,05	0,108	0,112	1,08
Englische Kerze . .	1,14	0,95	1	0,103	0,106	1,03
10-K. Pentanlampen .	11,10	9,25	9,74	1	1,03	10,0
Carcellampe	10,75	8,97	9,45	0,969	1	9,69
Standartkerze [1]) . .	1,11	0,93	0,97	0,100	0,103	1

Die Beleuchtungsstärke, ausgedrückt in Lux (Meterhefnerkerzen) wird durch das Photometer von Weber, Krüß, Martens, Lummer u. a. gemessen.

66.

Die Lichtstärke und Kosten des Lichtes einiger gebräuchlicher Lichtquellen sind in folgender Tafel zusammengestellt:

[1]) Standartkerze (SK) ist die Lichteinheit, welche 1911 zwischen Amerika, England und Frankreich vereinbart wurde.

Lichtstärke, Verbrauch und Kosten verschiedener moderner Beleuchtungsarten.

Art der Beleuchtung	Untere hemisphärische Lichtstärke J_{σ} HK	Konsum pro Stunde Liter	Konsum pro Kerzenstunde hemisphärisch Liter	Preis pro Einheit Pf. pro cbm	Kosten für die Brennstunde Gesamt Pf.	Kosten für die Brennstunde für 100 HK Pf.
Stehendes Gasglühlicht . .	**70**	**140**	**2,0**	**14**	**1,96**	**2,8**
Invertgasglühlicht	**90**	**110**	**1,22**	**14**	**1,54**	**1,7**
Niederdruckstarklicht . .	**800**	**512**	**0,64**	**14**	**7,17**	**0,9**
Preßgaslicht	**2000**	**960**	**0,48**	**14**	**13,44**	**0,7**
Azetylenlicht	35	42	1,2	150	6,3	18
Azetylenglühlicht	90	40	0,44	150	6,0	6,7
	HK	Gramm	Gramm	Pf. pro Liter	Pf.	Pf.
Petroleumrundbrenner . .	12	50	4,17	24	1,5	12,5
Petroleumglühlicht	50	80	1,6	24	2,4	4,8
Spiritusglühlicht	120	198	1,65	32	7,8	6,5
	HK	Watt	Watt	Pf. pro KW-Sdt.	Pf.	Pf.
Kohlenfadenlampe	15	60	4	50	3,0	20
Wolfram- und Osramlampe	40	52	1,3	50	2,6	6,5
Nernstlampe	50	100	2,0	50	5,0	~~1,0~~ 10,0
gew. Bogenlampe	400	340	0,85	50	17,0	4,3
Intensiv - Flammenbogenlampe mit Effektkohlen	2000	800	0,4	50	40	2,0
Quarzglasquecksilberdampflampe	600	240	0,4	50	12	2,0

67.

Die Heizkraft des Gases wird mit dem Kalorimeter gemessen (Junkerskalorimeter) und ausgedrückt in Wärmeeinheiten (Kalorien) WE. Die Ausführung der Bestimmung siehe S. 124.

1 WE ist diejenige Wärmemenge, durch welche 1 kg Wasser bei 15° um 1° C (von 14,5 auf 15,5° C) erwärmt werden kann.

68.

Man unterscheidet »oberen Heizwert« bei Verbrennung zu flüssigem Wasser, und »unteren Heizwert« bei Verbrennung zu Wasserdampf. In den meisten praktischen Fällen kommt der untere Heizwert in Frage, der um die Verdampfungswärme des Verbrennungswassers niedriger ist als der obere. Der obere Heizwert wird im Junkerskalorimeter meist um ca. 50 WE zu klein gefunden, falls der wechselnde Wasserdampfgehalt der Gase unberücksichtigt bleibt; der untere Heizwert ist von diesem Fehler frei.

69.

Berechnung der Verbrennungswärme des Leuchtgases aus der chemischen Zusammensetzung.

Zusamensetzung des Leuchtgases	1 Vol. Leuchtgas enthält	Verbrennungswärme von 1 cbm		Anteil an der Verbrennungswärme des Gases	
		zu flüss. Wasser	zu Wasserdampf	WE	WE
Wasserstoff H_2 . .	0,50	3 052	2 570	1526	1285
Methan CH_4 . . .	0,34	9 527	8 562	3239	2911
Kohlenoxyd CO .	0,08	3 034	3 034	243	243
Äthylen C_2H_4 . .	0,03	14 903	13 939	447	418
Benzol C_6H_6 . . .	0,01	34 423	32 531	344	325
Kohlensäure CO_2 .	0,02	—	—	—	—
Stickstoff N_2 . . .	0,02	—	—	—	—
	1,00	—	—	5799	5182
				oberer	unterer

Heizwert des Gases: oberer 5799 WE, unterer 5182 WE. Mehr als die Hälfte des Heizwertes kommt also beim Leuchtgas von dem verbrennenden Methan.

70.

Die Verbrennungswärme des Gases läßt sich zum Heizen (Gasheizapparate) und indirekt zur Beleuchtung im Gasglühlicht verwerten; in beiden Fällen wird die Flamme durch Luftzumischung zunächst »entleuchtet«, damit der in der Leuchtflamme abgeschiedene Kohlenstoff (Ruß) nicht stört (Bunsenbrenner seit 1855.)

71.

Man kann dem Gas im Bunsenbrenner bis zur Hälfte der zur vollständigen Verbrennung notwendigen Luft zuführen Das im Mischrohr aufsteigende Gasgemisch hat dann etwa 26% Gas neben 74% Luft. Wird die Luftmenge weiter vermehrt, so wird die Explosionsgrenze überschritten und die Flamme schlägt zurück. Je reichlicher die Luftzufuhr im Bunsenbrenner, desto vollkommener die Verbrennung, selbst an kalten Flächen (Gaskochapparate). Ist die Luftzumischung zu gering, so entsteht unvollständige Verbrennung (Geruch!).

72.

Am inneren Kegel der Bunsenflamme verbrennt Luft in überschüssigem Gas unter Bildung von Kohlensäure, Wasser, Kohlenoxyd und Wasserstoff (Wassergasgleichgewicht); im äußeren Flammenmantel verbrennt das nur teilweise verbrannte Gas vollständig im Luftüberschuß zu Wasser und Kohlensäure.

73.

Bringt man in den äußeren Mantel der Bunsenflamme das Aschenskelett eines mit den Nitraten von Thor und Cer getränkten Tüllgewebes (99% Thor-, 1% Cer-Oxyd, Auermischung), so erhält man einen glänzend leuchtenden Kegel (Auerlicht).

74.

Durch Einführung des Gasglühlichtes haben sich auch die hygienischen Verhältnisse bei Flammenbeleuchtung wesentlich verbessert:

	WE	l CO_2	l H_2O
im Schnitt- und Argandbrenner			
früher: gab 1 Gasflamme mit 140 l Verb. 16 HK und erzeugte	800	81	179
im Auerbrenner			
jetzt: gibt 1 Gasflamme mit 140 l Verb. 100 HK und auf die gleiche Leuchtkraft oder auf 16 HK etwa $^1/_6$ der Wärme, CO_2 und H_2O.	130	13	29
1 Mensch liefert pro Stunde	92	44	33

Gasentweichungen können durch Palladium-Chlorürlösung nachgewiesen werden. (Vgl. Journ. f. Gasbel. 1885, S. 644 und 673; 1886, S. 737.)

75.

Die Fortschritte in der Flammenbeleuchtung bezüglich der Lichtausbeute zeigen sich an folgender Tabelle:

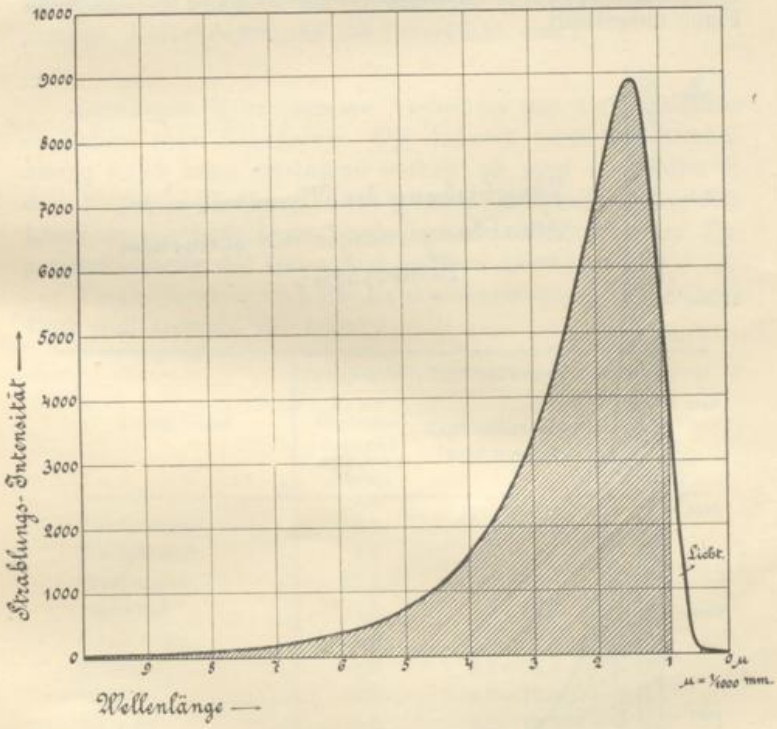
Entwicklung der Gasbeleuchtung.

1 cbm = 14 Pf.		Lichtstärke in HK pro 1 cbm Stundenverbrauch	Verbrauch pro HK-Stunden Liter	100 HK kosten pro Stunde
von 1802 ab Schnitt- und Argandbrenner		133	7,5	10,5 Pf.
von 1890 Siemens-Regenerativlampe		227	4,4	6,0 Pf.
Stehendes Gasglühlicht	1890. Alte Strumpfform	500	2,0	2,8 Pf
	1896. Neue Strumpfform	800	1,25	1,75 Pf.
	1900 (Preßgas)	1000	1,0	1,4 Pf.
1905 Invertglühlicht		925	1,08	1,55 Pf.
1910 Preßgas-Invertlicht		2625	0,5	0,7 Pf.

76.

Die Lichtausbeute bei unseren gebräuchlichen Lichtquellen gegenüber der aufgewendeten Energie ist zurzeit noch sehr gering; sie beträgt kaum einige Zehntel bis wenige Prozente der entwickelten Energie, wie folgende Figur zeigt.

Verteilung der Strahlungsenergie eines „schwarzen Körpers" bei 1728°C im Wärmespektrum.



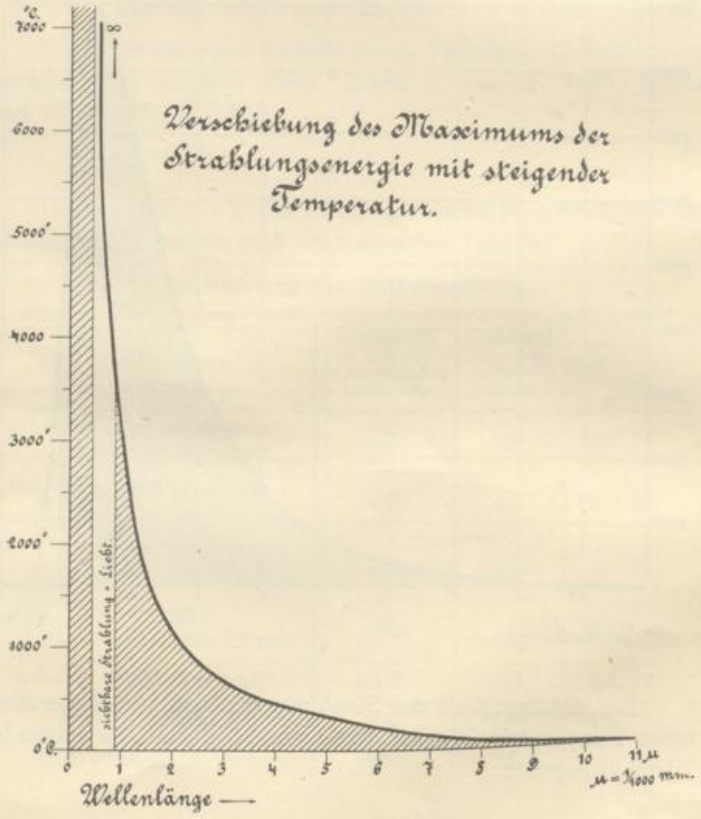
Die Abhängigkeit der Strahlungsintensität von der absoluten Temperatur ist für jede Lichtart durch die folgenden Formeln gegeben:

Stephan-Bolzmannsches Gesetz $J = c \times T^4$

Wiensches Gesetz . . . . . $J_\lambda = \frac{c_1}{\lambda^5} \times e^{-\frac{c_2}{\lambda T}}$

Mit steigender Temperatur steigt die Strahlung im ganzen; gleichzeitig verschiebt sich das Maximum der Strahlung im Spektrum in der Richtung der kürzeren Wellen, wie sich aus folgenden Formulierungen des Wienschen Verschiebungsgesetzes ergibt. $\lambda_{max} = \frac{c_3}{T}$; es ist also die Wellenlänge des Maximums umgekehrt proportional der absoluten Temperatur.

$J_{max} = c_4 \times T^5$. Diese Abhängigkeit ist in der folgenden Figur dargestellt.



Die Lichtstrahlung des Auerstrumpfes ist im wesentlichen ein Temperaturleuchten. Sie ist dadurch bedingt, daß kleinste Teile eines starken Strahlers (Cer) durch einen schlechten Strahler (Thor) in der heißen Verbrennungszone gehalten werden, so daß der Lichtstrahler eine besonders hohe Temperatur erreicht. Dazu kommt noch ein besonders starkes Emissionsvermögen des Cers für solche Strahlen, für die unser Auge besonders empfindlich ist.

Je höher die Temperatur des Strumpfes und je mehr die Strahlungsenergie im sichtbaren Teil des Spektrums liegt, um so intensiver leuchtet der Glühkörper (Lochzylinder, Preßgaslicht, Luftvorwärmung bei Invertlicht usw.).

77.

Leuchtgas in bestimmten Verhältnis mit Luft gemischt explodiert beim Entzünden. Die dadurch ausgeübte mechanische Kraft kann zerstörend wirken; sie wird ausgenutzt in den Explosionsmotoren. Die Grenzen innerhalb deren eine Leuchtgas-Luft-Mischung explodiert, wechselt mit der Zusammensetzung des Gases und anderen Umständen.

Vergleichsweise sind die Explosionsgrenzen verschiedener Gase und Dämpfe wie folgt:

Art des Gases	Prozentgehalt der Mischung an brennbarem Gas		
	Keine Explosion (untere Explosionsgrenze)	**Explosionsbereich im 19 mm-Rohr**	**Keine Explosion** (obere Explosionsgrenze)
Kohlenoxyd . . .	16,4	16,6—74,8	75,1
Wasserstoff . . .	9,4	9,5—66,3	66,5
Wassergas	12,3	12,5—66,6	66,9
Azetylen	3,2	3,5—52,2	52,4
Leuchtgas . . .	7,8	8,0—19,0	19,2
Äthylen	4,0	4,2—14,5	14,7
Alkohol	3,9	4,0—13,6	13,7
Methan	6,0	6,2—12,7	12,9
Äther	2,6	2,9— 7,5	7,9
Benzol	2,6	2,7— 6,3	6,7
Pentan	2,3	2,5— 4,8	5,0
Benzin	2,3	2,5— 4,8	5,0

II. Brennstoffe und Verbrennung.

Einiges über Brennstoffe, Verbrennung, Feuerungsanlagen und Ausnutzung.

78.

Über die Entstehung und Zusammensetzung der fossilen Brennstoffe — Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthrazit — vgl. Nr. 14, 15 und 16.

Neben der Kohlensubstanz (»brennbaren Substanz« oder »Reinkohle«) enthalten die Brennstoffe sehr wechselnde Mengen von Wasser (1 bis 50%) und mineralische Stoffe (Asche 3 bis 30%), letztere sehr ungleichmäßig verteilt.

Der Gehalt an »brennbarer Substanz« wird durch Ermittelung des Wasser- und Aschegehaltes bestimmt. Der Charakter des Brennstoffes und das Verhalten in der Feuerung ergibt sich aus der Verkokungsprobe. Der Heizwert wird kalorimetrisch festgestellt.

Die Ungleichmäßigkeit des Materials erfordert besondere Sorgfalt bei der Probenahme. Nur eine wirkliche Durchschnittsprobe liefert bei der Untersuchung brauchbare Resultate (siehe S. 92.

79.

Die natürlichen festen Heizstoffe erleiden vor der Verbrennung eine Zerlegung durch Hitze. (Trockene Destillation, Entgasung.) Dabei wird Wärme verbraucht.

Bei der Zerlegung durch Hitze entstehen 1. feste kohlige Rückstände (Holzkohle, Koks), 2. flüchtige Stoffe. Die flüchtigen Stoffe sind:

Wasserdampf, Teer, brennbares Gas.

	Es liefern 100 Teile		
	Holz	Braunkohle	Steinkohle
Koks, kohligen Rückstand . . .	15	40	70
Flüchtige Stoffe: Wasser . . .	60	30	8
Teer.	6	15	5
Gas	19	15	17

80.

Der kohlige Rückstand: Koks, und die flüchtigen Produkte: Gase und Teer, verbrennen getrennt und erfordern zu ihrer vollständigen Verbrennung besondere Einrichtungen.

81.

Koks und Holzkohle liefern bei vollständiger Verbrennung Kohlensäure, bei unvollständiger Verbrennung Kohlenoxyd. Es entsteht keine bzw. nur eine kurze Flamme und kein Ruß und Rauch.

82.

Die flüchtigen Teile der Heizstoffe verbrennen mit Flamme; sie liefern bei vollkommener Verbrennung Kohlensäure und Wasserdampf; bei unvollständiger Verbrennung entsteht gleichzeitig Rauch und Ruß.

83.

Unvollständige Verbrennung, also Rauch und Ruß, entsteht durch Luftmangel, und zwar 1. (örtlich) durch unvollständige Mischung von Gas und Luft oder 2. (zeitlich) durch ungleichmäßige Gasentwicklung bei gleichmäßiger Luftzufuhr, 3. bei vorzeitiger Abkühlung der Flamme unter die Entzündungstemperatur.

84.

Durch plötzliche Verbrennung einer Gas-Luftmischung entsteht Explosion.

85.

Durch trockene Destillation (Entgasung) und unvollständige Verbrennung (Vergasung) lassen sich die festen Heizstoffe in gasförmige Brennstoffe verwandeln (Gasfeuerung).

86.

Die wichtigsten gasförmigen Brennstoffe sind nach Vol.-% wie folgt zusammengesetzt:

	Leuchtgas	Generatorgas aus Koks	Generatorgas aus Kohle	Wassergas	Halbwassergas	Mondgas	Gichtgas
Wasserstoff	50	—	6,5	50	15,0	27,5	2
Methan (Sumpfgas, Grubengas) .	34	—	1,9	—	—	2,0	24
Kohlenoxyd	8	25	23,7	41	20,6	11,0	
Schwere Kohlenwasserstoffe (C_2H_4)	3	—	—	—	—	—	—
Schwere Kohlenwasserstoffe (C_6H_6)	1	—	—	—	—	—	—
Kohlensäure	4	6	5,3	4	8,6	16,5	12
Stickstoff		69	62,6	5	55,8	43,0	62
	100	100	100,0	100	100,0	100	100
u. Heizwert von 1 cbm: WE	5200	750	1000	2500	1000	1400	750

87.

Die Wärmemenge, welche ein Brennstoff beim Verbrennen liefert, wird gemessen durch Wärmeeinheiten. Eine Wärmeeinheit (Kalorie, WE) ist diejenige Wärmemenge, welche 1 kg Wasser bei 15° C um 1° C erwärmen kann.

88.

Die Wärmemenge, welche ein Brennstoff bei vollkommener Verbrennung entwickelt, heißt sein »Heizwert«. Der Heizwert wird in einem sog. »Kalorimeter« bestimmt.

89.

Die Wärmemenge ist die gleiche, ob ein Brennstoff in Luft oder in reinem Sauerstoff verbrennt. In letzterem Falle ist aber die Hitze eine größere, d. h. die Temperatur eine viel höhere.

90.
Verbrennungswärmen.

	Formel	Gewichtsverhältnisse		Raumverhältnisse		Molekularverhältnisse		
		1 kg verbrannt zu	WE	1 cbm verbrannt zu	WE	Molek.Gew. in kg	1 kgmol = 22,412 cbm (Vn) verbrannt zu	WE
Kohlenstoff	C	CO_2	**8100**	(0,536 kg)[1]) 1 cbm CO_2	**4337**	12	1 Vn CO_2	**97200**
»	C	CO	**2433**	(0,536 kg)[1]) 1 cbm CO	**1303**	12	1 Vn CO	**29200**
Kohlenoxyd	CO	CO_2	**2429**	1 cbm CO_2	**3034**	28	1 Vn CO_2	**68000**
Wasserstoff	H_2	flüssigem Wasser	**33928**	flüssigem Wasser	**3052**	2,016	1 kgmol H_2O	**68400**
»	H_2	Wasserdampf	**28557**	1 cbm Wasserdampf	**2570**	2,016	1 Vn H_2O	**57600**
Methan	CH_4	CO_2 u. H_2O fl.	**13318**	1 cbm CO_2 u H_2O fl.	**9527**	16,03	1 Vn CO_2 + 2 kgmol H_2O	**213500**
»	CH_4	CO_2 u H_2O dpf.	**11970**	1 cbm CO_2 u. 2 cbm H_2O dpf.	**8562**	16,03	1 Vn CO_2 + 2 Vn H_2O	**191900**
Äthylen	C_2H_4	CO_2 u. H_2O fl.	**11916**	2 cbm CO_2 u. H_2O fl.	**14903**	28,03	2 Vn CO_2 + 2 kgmol H_2O	**334000**
»	C_2H_4	CO_2 u. H_2O dpf.	**11145**	2 cbm CO_2 u. 2 cbm H_2O dpf.	**13939**	28,03	2 Vn CO_2 + 2 Vn H_2O	**312400**
Azetylen	C_2H_2	CO_2 u. H_2O fl.	**11914**	2 cbm CO_2 u. H_2O fl.	**13832**	26,02	2 Vn CO_2 + 1 kgmol H_2O	**310000**
»	C_2H_2	CO_2 u. H_2O dpf.	**11499**	2 cbm CO_2 u. 1 cbm H_2O dpf.	**13350**	26,02	2 Vn CO_2 + 1 Vn H_2O	**299200**
Benzoldampf	C_6H_6	CO_2 u. H_2O fl.	**9885**	6 cbm CO_2 u. H_2O fl.	**34423**	78,05	6 Vn CO_2 + 3 kgmol H_2O	**771500**
»	C_6H_6	CO_2 u. H_2O dpf.	**9469**	6 cbm CO_2 u. 3 cbm H_2O dpf.	**32978**	78,05	6 Vn CO_2 + 3 Vn H_2O	**739100**

[1]) Die in 1 cbm CO_2 bzw. CO enthaltene Menge Kohlenstoff. Die Zahl 0,536 wird erhalten, indem man vom Gewicht von 1 cbm CO oder CO_2 das Gewicht des darin enthaltenen Sauerstoffs abzieht (vgl. später nach der kinetischen Gastheorie die Tabelle über spez. Gewicht und Litergewichte der Gase). Aus dem Molekularvolumen ergibt sich die Zahl 0,5354, welche der Berechnung der Verbrennungswärme zugrunde gelegt ist.

Die Verbrennungswärmen sind den zuverlässigsten Untersuchungen entnommen und auf Grund der WE pro kgmol auf 1 kg und 1 cbm umgerechnet. Für technische Berechnungen können diese Werte bis zu den fettgedruckten Ziffern, welche die derzeitige Genauigkeitsgrenze angeben, abgerundet werden.

91.

u. Heizwerte der wichtigsten Brennstoffe in runden Zahlen:

	1 kg gibt
Holz mit ca. 20% Wasser und 80% Brennbarem . . .	3600 WE
Braunkohle mit 20% Wasser, 5% Asche, 75% brennbarer Substanz	5000 WE
Steinkohle:	
jüngere: Saarkohle mit 5% Wasser, 10% Asche, 85% brennbarer Substanz	6500 WE
ältere: Ruhrkohle mit 90—95% brennbarer Substanz	7500 WE
Ruhrkohlenbriketts	7500—8000 WE
Leuchtgas 1 cbm	5000 WE
Gaskoks	6700—7300 WE
Gasteer	8800 WE
Erdöl (Massut)	10000 WE

92.

Die chemische Zusammensetzung des wasserfreien Holzes zeigt bei den verschiedenartigsten Hölzern nur kleine Unterschiede.

Zusammensetzung des getrockneten Holzes.

Holzart	100 Teile enthalten:					Heizwert pro 1 kg bei Verbrennung zu CO_2 und	
	C	H	O	N	Asche	flüss. Wasser WE	Wasserdampf WE
Eichen . .	50,16	6,02	43,45		0,37	4620	—
Buchen . .	49,06	6,11	44,17	0,09	0,57	4780	—
Tannen . .	50,36	5,92	43,39	0,05	0,28	5035	—
Fichten . .	50,31	6,20	43,08	0,04	0,37	5085	—
Mittel	49,56	6,11	43,82	0,06	0,42	4818	4488
In runden Zahlen	50	6	44	—	—		berechnet

93.

Da der Aschegehalt bei allen Hölzern sehr gering (meist unter ½ %) und die Verbrennungswärme der wasserfreien Holzsubstanz nicht sehr verschieden ist, so hängt der Brennwert (Heizwert) des Holzes in erster Linie nur vom Wassergehalt ab (Wasserbestimmung). Bei Kohlen kann sowohl der Wasser-

wie auch der Aschegehalt in weiten Grenzen schwanken. Zur Beurteilung der Kohle müssen daher beide bestimmt werden. Bei älteren Steinkohlen ist der Wassergehalt gering und bewegt sich in engen Grenzen (1 bis 3%), so daß hier häufig die Aschebestimmung allein genügen kann.

Feuerungsanlagen.

94.

Feuerungsanlagen sind Einrichtungen, um Heizstoffe möglichst vollkommen zu verbrennen und die erzeugte Wärme auszunutzen.

95.

Sie bestehen in der Regel aus drei Teilen: 1. dem Herd, in welchem die Verbrennung stattfindet, 2. den Feuerzügen, in welchen die Wärme abgegeben wird, 3. dem Schornstein, durch welchen die zur Verbrennung erforderliche Luft angesaugt und die Verbrennungsprodukte abgeführt werden.

96.

Der Herd wird durch den Rost in Aschenraum und Feuerraum geteilt. Die Einrichtung desselben muß der Art des Brennstoffes angepaßt sein; maßgebend hierfür ist das Verhalten der Brennstoffe in der Hitze: Menge und Art des Koksrückstandes und der flüchtigen Bestandteile.

97.

Man unterscheidet die Verbrennung auf dem Rost (Verbrennung des Koks) und Verbrennung über dem Rost (Verbrennung der flüchtigen Teile).

98.

Der Rost muß passend für die Art und Menge des Koksrückstandes und der unverbrennlichen Teile (Asche, Schlacke) eingerichtet sein.

99.

Die Verbrennung über dem Rost soll eine möglichst gleichmäßige sein; brennbare Gase und Luft sollen möglichst

innig gemischt (Feuerbrücke) und bis zur vollkommenen Verbrennung auf hoher Temperatur erhalten werden.

100.

Durch ungleichmäßige Gasentwicklung aus den Heizstoffen, unzureichenden Luftzutritt, unvollständige Mischung von Luft und brennbarem Gas und vorzeitige Abkühlung der Flamme entsteht unvollständige Verbrennung und Rauch und Ruß.

101.

Jede brauchbare Feuerung kann unter bestimmten Voraussetzungen rauchschwach betrieben werden. Jede Feuerungseinrichtung, auch sog. rauchverzehrende Feuerungen, können durch Verwendung von ungeeignetem Heizstoff oder durch unzweckmäßige Bedienung zu belästigender Ruß- und Rauchentwickelung Veranlassung geben.

102.

Mit Rücksicht auf eine möglichst gute Ausnutzung der Wärme in den Feuerzügen soll der Heizstoff mit möglichst geringer Luftmenge vollkommen verbrannt werden.

103.

Als Maßstab für das Verhältnis von Brennstoff und Luft dient der Kohlensäure- und Sauerstoffgehalt der Verbrennungsprodukte (Rauchgase). Je höher der Kohlensäuregehalt der Rauchgase, um so höher die »Anfangstemperatur«. (Siehe Nr. 124 ff., S. 65)

104.

Aus dem Kohlensäuregehalt der Rauchgase und der Temperatur derselben beim Verlassen der Feuerzüge läßt sich ein Schluß auf die Ausnutzung des Heizwertes ziehen (Brutto-Nutzeffekt).

105.

Zur Messung der Temperatur (Wärmehöhe) dienen Thermometer und Pyrometer verschiedener Art: Quecksilberthermometer (Stockthermometer), elektrische Pyrometer, Metallegierungen, Segerkegel, Luftpyrometer, Wasserpyrometer, Thermophon, optische Pyrometer, je nach der Wahl des Meßinstrumentes findet man die Temperatur der Flamme oder der erhitzten Fläche.

106.

Die Verbrennungstemperatur, die erzeugte Hitze, hängt weniger von der Art des Brennstoffes als von der Art der Verbrennung ab, z. B. Verbrennung in Sauerstoff, in heißer Luft.

107.

Die Gasfeuerung ist für Erzeugung hoher Temperaturen besonders geeignet. Sie besteht in der Teilung der Verbrennung in zwei Teile: 1. die Verwandlung der festen Brennstoffe durch Entgasung und unvollkommene Verbrennung (Vergasung) in Brenngas (Generatorgas) und 2. vollkommene Verbrennung des Gases durch (meist vorgewärmte) Luft.

108.

Bei direkter Gasfeuerung liegt Gaserzeugungsstelle und Verbrennungsraum unmittelbar nebeneinander; bei indirekter Gasfeuerung sind beide getrennt.

109.

Die Vorwärmung der Luft zur Verbrennung von Heizgas geschieht zweckmäßig durch die Abhitze in Wärmespeichern (Regeneration) oder Heizkanälen (Rekuperation).

110.

Die höchsten Temperaturen durch Verbrennung erreicht man mittels Sauerstoffs oder sauerstoffreicher Luft (Linde-Luft) oder durch Verbrennung von festen Metallen (Aluminium) mit sauerstoffhaltigen festen Körpern (Eisenoxyd).

Verbrennungsgase und Wärmeausnutzung.

111.

Die Zusammensetzung der Verbrennungsgase (Rauchgase) ist von der chemischen Zusammensetzung des Brennstoffes und der Menge der Verbrennungsluft abhängig.

112.

Wenn reiner Kohlenstoff verbrennt, so ist das Volumen der entstehenden Kohlensäure gleich dem Volumen des verbrauchten Sauerstoffs. Bei Verbrennung von Kohlenstoff in überschüssiger Luft tritt an Stelle der verbrauchten Sauerstoffprozente die gleiche Anzahl Prozente CO_2. Demnach ist hier die Summe der Kohlensäure- und Sauerstoffprozente in dem Verbrennungsgas stets = 21.

113.

Enthält der Brennstoff außer Kohlenstoff auch Wasserstoff, so wird bei der Verbrennung ein Teil des Sauerstoffs vom Wasserstoff verbraucht und verschwindet aus den Rauchgasen, indem der gebildete Wasserdampf sich niederschlägt, sobald die Rauchgase auf Zimmertemperatur abgekühlt werden. Die Summe der Prozente CO_2 und O_2 in solchen Rauchgasen ist stets kleiner als 21.

114.

Enthält der Brennstoff neben Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff, so ist für die Zusammensetzung der kalten Rauchgase der »disponible« Wasserstoff $\left(H - \frac{O}{8}\right)$ maßgebend. Je mehr disponiblen Wasserstoff ein Brennstoff enthält, um so kleiner wird unter sonst gleichen Bedingungen die Summe von $CO_2 + O_2$ in den Rauchgasen.

115.

Diese Verhältnisse lassen sich graphisch darstellen, wenn in einem Koordinatennetz als Ordinaten die Kohlensäureprozente, als Abszissen die Summe der Prozente Kohlensäure + Sauerstoff eingetragen werden, wie umstehende Tafel zeigt.

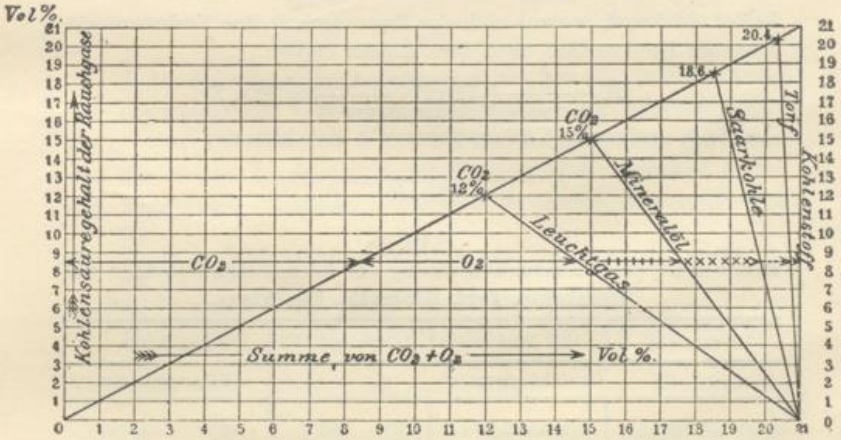
Für die Verbrennung von Kohlenstoff in Luft gibt die Diagonale die Grenze zwischen Kohlensäure (links) und Sauerstoff (rechts) für jeden Kohlensäuregehalt. Die Summe beider ist stets 21.

Für die Verbrennung wasserstoffhaltiger Brennstoffe begrenzen die schrägen Linien rechts den Sauerstoffgehalt, der zwischen der Diagonale und den Begrenzungslinien liegt. Von diesen über das System hinaus bis zur Ordinate 100 reicht der Stickstoff.

Die Grenzpunkte zwischen Kohlensäure und Sauerstoff müssen auf der Diagonale des Systems liegen, weil für die Kohlensäure die Ordinate und Abszisse stets den gleichen Wert besitzt.

Die Lage der Begrenzungslinien für den Sauerstoff ist durch je zwei Punkte bestimmt.

Verbrennungsgase verschiedener Brennstofftypen.



Sie müssen alle durch den Punkt des Systems gehen, in welchem die Kohlensäure den Wert Null, der Sauerstoff den Wert 21 besitzt, wie bei reiner Luft; denn die Verbrennungsgase aller Brennstoffe nähern sich um so mehr der Zusammensetzung der Luft, je mehr der Kohlensäuregehalt durch Anwachsen des Luftüberschusses sich der Null nähert.

Den zweiten Fixpunkt findet man auf der Diagonale des Systems, wenn man auf Grund der chemischen Zusammensetzung des Brennstoffes denjenigen Kohlensäuregehalt im Verbrennungsgas berechnet, der sich ergibt, wenn aller Sauerstoff der Verbrennungsluft völlig verbraucht wird. In diesem Fall muß die gesuchte Grenze zwischen Sauerstoff und Stickstoff mit dem Endpunkt der Kohlensäure-Abszisse zusammenfallen, da der Sauerstoff gleich Null ist. Die Berechnung geschieht in folgender Weise:

Sind in dem Brennstoff C % Kohlenstoff und H % disponibler Wasserstoff enthalten, so verteilt sich bei der Verbrennung der Sauerstoff auf diese Bestandteile im Verhältnis von $C:3\,H$, da 1 Gewichtsteil Wasserstoff 3 mal so viel Sauerstoff erfordert als 1 Gewichtsteil Kohlenstoff. Von den in 100 Vol. Luft enthaltenen 21 Vol. Sauerstoff entfallen demnach $21 \cdot \frac{C}{C+3\,H}$ Vol. auf Kohlenstoff, wobei $21 \cdot \frac{C}{C+3\,H}$ Vol. Kohlensäure entstehen. Der Rest des Sauerstoffs verschwindet, indem er sich mit dem Wasserstoff zu Wasser verbindet, welches sich flüssig niederschlägt. Das Verbrennungsgas besteht demnach aus $21 \cdot \frac{C}{C+3\,H}$ Vol. Kohlensäure und 79 Vol. Stickstoff, woraus sich der Prozentgehalt des Verbrennungsgases an Kohlensäure nach dem Ansatz ergibt:

$$\left(21 \cdot \frac{C}{C+3\,H} + 79\right) : 21 \cdot \frac{C}{C+3\,H} = 100 : X.$$

Nach geeigneter Umformung ergibt sich hieraus:

$$X = \frac{21 \cdot C}{C + 2{,}37 \cdot H} = \%\,CO_2.$$

116.

Brennstofftypen. Zusammensetzung der brennbaren Substanz von Steinkohle, Torf, Mineralöl, Leuchtgas.

Steinkohle	Torf	Mineralöl	Leuchtgas
Gewichtsprozente			Volumprozente
C = 84,45	C = 56,74	C = 85,7	H_2 = 50
H = 5,43	H = 5,85	H = 14,3	CH_4 = 30
O = 8,18	O = 37,41	100,0	CO = 9
S = 0,78	100,00	C_nH_{2n}	C_mH_n = 5
N = 1,16			O_2 = 0,5
100,00			CO_2 = 3,0
			N_2 = 2,5
			100,0

Aus der in Tabelle 116 aufgeführten Zusammensetzung der brennbaren Substanz verschiedener Brennstofftype berechnet sich der Maximalkohlensäuregehalt in den Verbrennungsgasen wie folgt:

Reiner Kohlenstoff	21,0	Vol. % CO_2
Torf	20,4	«
Steinkohle	18,6	«
Mineralöl (Erdöl)	15,0	«
Leuchtgas	12,0	»

Diese Zahlen sind in der graphischen Darstellung eingetragen und bestimmen die Lage der Grenzlinien für den Sauerstoff. Daß diese Linien gerade Linien sind, ergibt sich aus dem Umstand, daß die zur Verbrennung des Wasserstoffes erforderlichen Sauerstoffmengen, und somit auch die an 21% fehlenden Prozente der Sauerstoffsummen dem Kohlensäuregehalt direkt proportional sind.

117.

Jedes Rauchgas kann angesehen werden als eine Mischung der theoretischen Verbrennungsprodukte mit überschüssiger Luft. Um den Luftüberschuß festzustellen, geht man von der Menge des vorhandenen Sauerstoffes o aus und findet das zugehörige Volumen Stickstoff n_1 durch Multiplikation mit $\frac{79}{21}$, d. h. Vol. $n_1 = \frac{79}{21} o$. Aus der Differenz des Gesamtstickstoffs n gegen den in der überschüssigen Luft enthaltenen (n_1) findet man das Stickstoffvolumen, welches der zur Verbrennung verbrauchten Luft entspricht $n - \frac{79}{21} o$. Die gesamte zugeführte Luft verhält sich zur verbrauchten wie die entsprechenden Stickstoffmengen, d. h. wie $\frac{n}{n - \frac{79}{21} o}$. Dieser Quotient heißt der »Überschußkoeffizient« u und gibt das Verhältnis der gesamten zugeführten Luft zu der verbrauchten an.

Z. B. bei einem Rauchgas mit 10% CO_2, 8,5% O_2 und 81,5% N_2 ist $u = \frac{81,5}{81,5 - \frac{79}{21} \cdot 8,5} = 1,64$.

118.

Durch Verbrennung von 0,536 kg reinem Kohlenstoff entsteht 1 cbm Kohlensäure (0° und 760 mm). Enthält ein Brennstoff C% Kohlenstoff, H% Wasserstoff und W% Wasser, so entsteht aus 1 kg desselben $\frac{C}{100 \cdot 0,536}$ cbm Kohlensäure und $\frac{9H + W}{100}$ kg Wasserdampf. Enthalten 100 Teile Rauchgas k Teile Kohlensäure und ist das Gewicht von 1 cbm Wasserdampf (bei 0° und 760 mm gedacht) 0,804 kg, so ist das Volumen der aus 1 kg Brennstoff entstehenden Rauchgase bei den Normalumständen (0° und 760 mm):

$$V = \frac{C}{0,536 \cdot k} + \frac{9H + W}{100 \cdot 0,804} \text{ cbm.}$$

Setzt man die mittlere Wärmekapazität von 1 cbm der trockenen Rauchgase gleich 0,32 WE und die Wärmekapazität von 1 kg Wasserdampf gleich 0,48 WE, so ist der Wärmeinhalt der aus 1 kg Brennstoff entstehenden Rauchgase für jeden Grad Temperaturdifferenz

$$\frac{C}{0,536 \cdot k} \cdot 0,32 + \frac{9H + W}{100} \cdot 0,48 \text{ WE.}$$

Bezeichnet t die Abgangstemperatur der Rauchgase und τ die Lufttemperatur, so ist der Wärmeverlust durch die Rauchgase für jedes Kilogramm Brennstoff:

$$\left(\frac{C}{0,536 \cdot k} \cdot 0,32 + \frac{9H + W}{100} \cdot 0,48\right)(t - \tau) \text{ WE.}$$

119.

Der Wärmeverlust durch die Rauchgase wird um so kleiner, je größer der Kohlensäuregehalt k und je kleiner die Abgangstemperatur t der Rauchgase ist. Die übrigen in der Formel

enthaltenen Größen sind Konstante, welche durch die Eigenschaften der Gase und des Brennstoffes gegeben sind.

120.

Wärmekapazität einiger Gase
(bei konstantem Druck; zwischen 0 und 200° C).

Zur Erwärmung um einen Grad Celsius sind erforderlich für:	1 kg	1 cbm	
Luft	0,237	0,307	0,31
Sauerstoff	0,217	0,311	
Stickstoff	0,2435	0,306	
Kohlenoxyd	0,2425	0,303	
Wasserstoff	3,41	0,305	
Kohlensäure	0,2109	0,421	0,42
Wasserdampf	0,4805	0,393	0,39

1 cbm Leuchtgas bedarf zur Erwärmung um 1° C 0,357 WE.

121.

Dividiert man den Heizwert des Brennstoffes durch die Wärmekapazität der aus 1 kg desselben entstehenden Verbrennungsgase, so erhält man die sog. »Anfangs-Temperatur« T, d. h. eine ideelle Maximaltemperatur, die in Wirklichkeit zwar nie erreicht wird, welche aber zu der Abgangstemperatur t der Rauchgase in demselben Verhältnis steht, wie die entwickelte Wärmemenge zu dem Wärmeinhalt der abziehenden Rauchgase. Bezieht man den Kaminverlust auf eine Außentemperatur von 0° C, so gibt der Bruch $\frac{t}{T}$ direkt den Wärmeverlust durch die Rauchgase in Bruchteilen der entwickelten Wärme; der Ausdruck $\frac{T-t}{T}$ heißt der »Brutto-Nutzeffekt«, da er den Anteil der entwickelten Wärme darstellt, welcher an die Feuerungsanlage abgegeben wurde.

Ist die Eintrittstemperatur der Luft τ^0, so ist an Stelle von t^0 der Temperaturüberschuß $(t-\tau)^0$ zu setzen.

122.

Da die Wärmekapazität von 1 cbm Kohlensäure größer ist als die von 1 cbm Sauerstoff und Stickstoff (vgl. Nr. 120), so wächst die Wärmekapazität von 1 cbm der trockenen Rauchgase mit steigendem Kohlensäuregehalt. Anderseits nimmt die Menge der aus 1 kg Brennstoff entstehenden Rauchgase mit steigendem Kohlensäuregehalt ab (s. oben).

Die Anfangstemperatur steigt daher mit wachsendem Kohlensäuregehalt, wie aus Tabelle 123 ersichtlich ist.

123.

Wärmekapazität und Anfangstemperatur der Rauchgase.

Bei konstanter spezifischer Wärme (bis 400 ° C.)

Kohlensäuregehalt der Rauchgase % CO_2	Wärmekapazität von 1 cbm trock. Rauchgas C	Anfangstemperatur T		Unterschied für 0,1% CO_2
		für Kohlenstoff T	für Steinkohle T	
1	0,308	141	167	16
2	0,310	280	331	16
3	0,311	419	493	16
4	0,312	557	652	15
5	0,313	694	808	15
6	0,314	830	961	15
7	0,315	962	1112	15
8	0,316	1096	1261	15
9	0,318	1229	1407	14
10	0,319	1360	1550	14
11	0,320	1490	1692	14
12	0,322	1620	1830	14
13	0,323	1750	1968	13
14	0,324	1880	2102	13
15	0,324	2005	2237	13
16	0,325	2130	2366	

124.

In derselben Weise wie oben für reinen Kohlenstoff und für die Steinkohle ist auch für die übrigen in Tabelle 116 aufgeführten Brennstofftypen die Berechnung der Anfangstemperaturen durchgeführt worden. Für die Verbrennung mit der theoretisch erforderlichen Luftmenge ergibt sich:

Kohlensäuregehalt (% CO_2) und Anfangstemperaturen *(T)* der Rauchgase

bei Verbrennung mit der theoretischen Luftmenge.

Kohlenstoff		Saarkohle		Torf	
T	% CO_2	*T*	% CO_2	*T*	% CO_2
2750	21	2650	18,6	2732	20,4

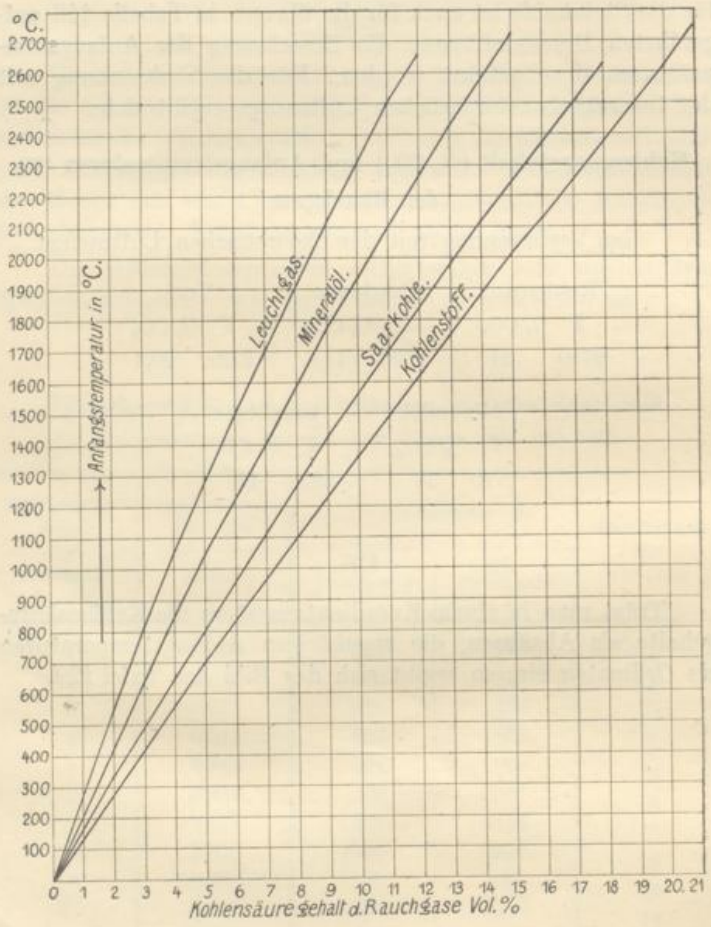
Mineralöl		Leuchtgas	
T	% CO_2	*T*	% CO_2
2710	15	2659	12

125.

Trägt man in einem Koordinatensystem die Kohlensäuregehalte als Abszissen, die zugehörigen Anfangstemperaturen als Ordinaten ein, so ergibt sich das Bild der Tafel 129.

126.

Anfangstemperaturen bei konstanter spezifischer Wärme (0—400 °C).

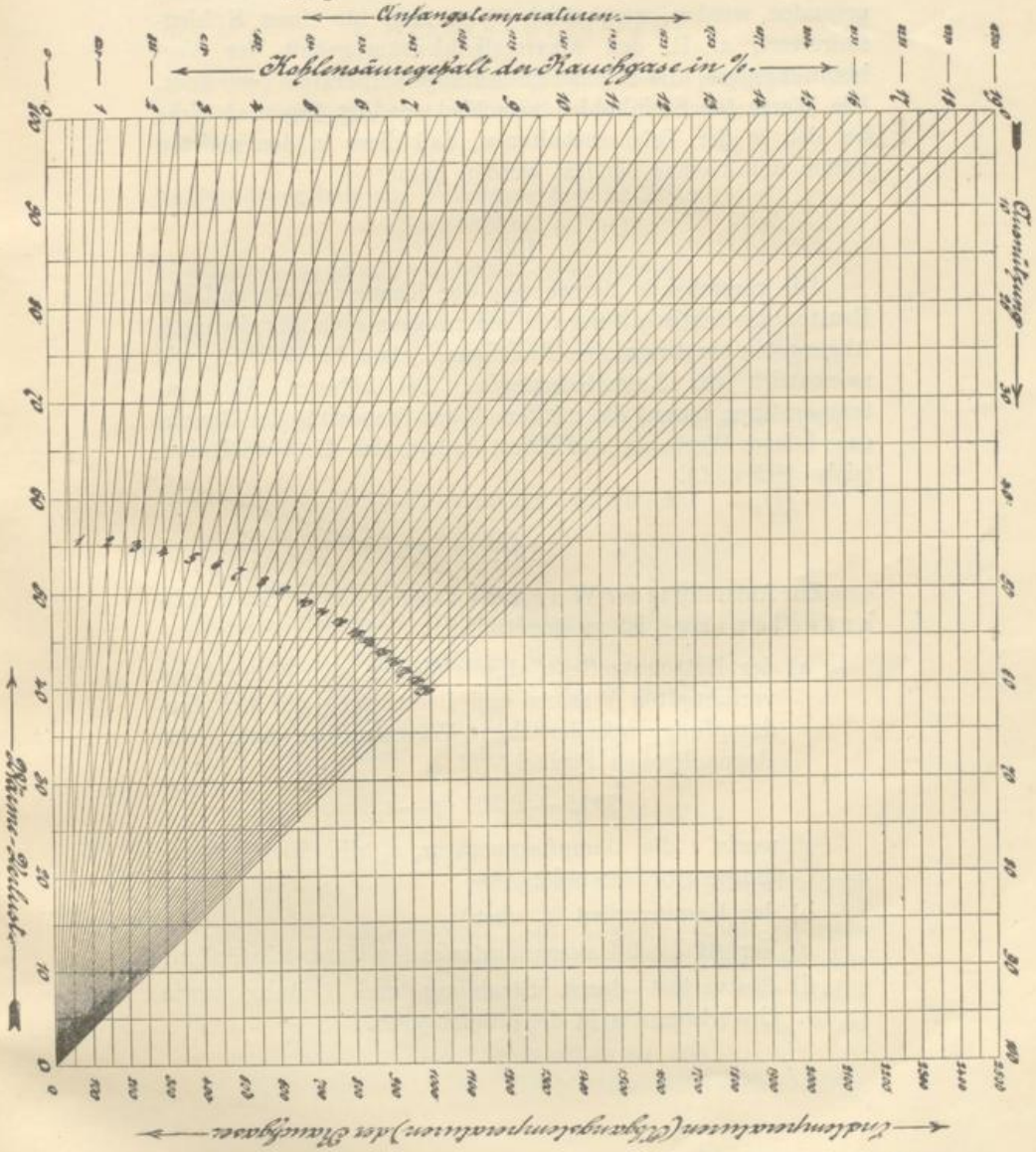


127.

Zur unmittelbaren Ablesung des Brutto-Nutzeffektes dient folgende Tafel, welche für Koksfeuerung das Verhältnis $\frac{t}{T} \cdot 100$ bzw. $\frac{T-t}{T} \cdot 100$ für alle möglichen Kohlensäuregehalte angibt.

128.

Tafel zur Berechnung des Brutto-Nutzeffektes der Feuerungen aus dem CO_2-Gehalt und den Abgangstemperaturen der Rauchgase bei Dampfkesseln.



129.

Für Brennstoffe anderer Zusammensetzung können die Kurven der Anfangstemperaturen leicht durch Interpolation gefunden werden, namentlich wenn man für einen Kohlensäurewert, z. B. den Maximalkohlensäuregehalt der Verbrennungsgase, die zugehörige Anfangstemperatur berechnet. Die Werte für Steinkohlen verschiedener Art liegen so nahe bei den in der Tafel enthaltenen, daß diese in den meisten Fällen unmittelbar benutzt werden kann.

130.

Die vorstehende Berechnung der Kaminverluste und des Bruttonutzeffektes gilt nur für Feuerungsanlagen mit niedrigen Abgangstemperaturen der Rauchgase (etwa bis 400° C), wie namentlich bei Kesselfeuerungen. Bei höheren Abgangstemperaturen nimmt die mittlere Wärmekapazität der Rauchgase höhere Werte an und damit ändern sich die Verhältnisse (siehe ~~132~~ u. f.).

131.

131.

Zur Aufstellung der Wärmebilanz einer Dampfkesselanlage ist zu ermitteln:

a) der Nettonutzeffekt, durch Messen oder Wägen des verdampften Wassers und Berechnung der zur Verdampfung erforderlichen Wärmemenge nach der Regnaultschen Formel

$$606{,}5 + 0{,}305 \cdot t - t_1,$$

worin t die Dampftemperatur, t_1 die Speisewassertemperatur darstellt;

b) der Kaminverlust (s. oben);

c) Verlust durch Unverbranntes in den Herdrückständen;

d) Restverlust durch Strahlung und Leitung sowie Unverbranntes in den Rauchgasen.

132.

Untersuchung einer Feuerungsanlage. (Dampfkessel.)

I. Bruttonutzeffekt.

(Aus dem Kohlensäuregehalt und der Temperatur der Verbrennungsgase beim Verlassen der Feuerungsanlage ermittelt.)

Kohlensäuregehalt der Feuergase $k = 12{,}35\%$;
$T = 1880^0$ C (s. —).

Temperaturüberschuß $t = 319 - 28 = 291^0$ C.

Bruttonutzeffekt $= \frac{T-t}{T} = \frac{1880-291}{1880} = 0{,}845$ oder $\sim 84{,}5\%$.

Wärmeverlust $W_v = \frac{t}{T} = \frac{291}{1880} = 0{,}155$ oder $\sim 15{,}5\%$.

II. Leistungsversuch.

a) Nettonutzeffekt.

1. Kohle.

Heizwert der Kohle (kalorimetrisch ermittelt) 7560 WE.

Zusammensetzung der Kohle:

C	79,57%		× 81	= 6445 WE
H	4,41 »	— 0,57		
O	4,58 »	= 3,84	× 290	= 1114 »
S	1,29 »		× 25	= 32 »
H_2O	2,88 »		× 6	= —17 »
Asche	8,27 »			
	100,00%		Heizwert	= 7574 WE (Dulong)

2. Verdampfung. Auf 1745 kg Kohle wurden 15 159 kg Wasserdampf von 8,8 Atm. Überdruck aus 18,0° C warmem Wasser erzeugt. Auf 1 kg Kohle wurden erzeugt 8,687 kg Dampf von 9,8 Atm., wozu ein Wärmeaufwand erforderlich ist von:
$8{,}687 \cdot (606{,}5 + 0{,}305 \cdot 179{,}4 - 18) = 5585\,\text{WE} = 73{,}9\%$.

b) Kaminverlust (vgl. 118, S. 62). Auf 1 kg Kohle beträgt der Verlust durch die Feuergase, die mit 12,35 % CO_2 und einem Temperaturüberschuß von 291° C abgehen:

$$W_v = \left(\frac{79{,}57}{0{,}536 \cdot 12{,}35} \cdot 0{,}32 + \frac{9 \cdot 4{,}41 + 2{,}88}{100} \cdot 0{,}48\right) \cdot 291$$

$$= 1181 \text{ WE oder } 15{,}6\%.$$

c) Unverbranntes in den Herdrückständen. Herdrückstände 134,1 kg = 7,69%. Verbrennliches 34,9%. Auf 1 kg Kohle sind also nicht verbrannt $\frac{7{,}69 \cdot 34{,}9}{10}$ = 26,9 g C, entsprechend 26,9 · 8,1 = 218 WE = 2,9%.

d) Unverbranntes in den Rauchgasen (CO und H_2) 39 l Rauchgase über glühendem CuO verbrannt. Das unverbrannte CO und H_2 stellen einen Wärmeverlust von 76 WE = 1% dar.

e) Zusammenstellung.

Nettonutzeffekt	5585 WE	= 73,9%.
Verlust durch die den Rauchgase .	1181 »	= 15,6 »
Verlust durch die Herdrückstände .	218 »	= 2,9 »
Unverbranntes in den Rauchgasen	76 »	= 1,0 »
Restverlust (durch Strahlung usw.)	500 »	= 6,6 »
	7560 WE	= 100,0%.

133.

Wärmekapazität der Gase.

Für überschlägliche Rechnungen kann man wie in 121 ausgeführt, die Wärmekapazitäten

für die	permanenten Gase	zu . .	0,31
»	Kohlensäure	» . .	0,42
»	Wasserdampf	» . .	0,39

annehmen, solange es sich um niedrige Temperaturen (bis 400°) handelt.

Die Wärmekapazität steigt aber mit steigender Temperatur.

Nach Le Chatelier ist die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 cbm Gas von T^0 auf $T + 1^0$ absoluter Temperatur zu erwärmen, d. h. die Wärmekapazität von 1 cbm Gas (0° und 760 mm) bei konstantem Druck für

$$\text{Kohlensäure: } C_T = 0{,}2900 + 0{,}00033 \cdot T$$
$$\text{Wasserdampf: } C_T = 0{,}2900 + 0{,}0002588 \cdot T$$
$$\text{Permanente Gase: } C_T = 0{,}2900 + 0{,}0000536 \cdot T$$

In der folgenden Figur sind diese Werte bis 2000° C graphisch dargestellt. Mit Hilfe derselben läßt sich der Wärmeinhalt von 1 cbm Gas bzw. die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 cbm Gas von t^0 auf t_1^0 zu erwärmen, berechnen.

Z. B. sind zur Erwärmung von 1 cbm CO_2 um 1° erforderlich:

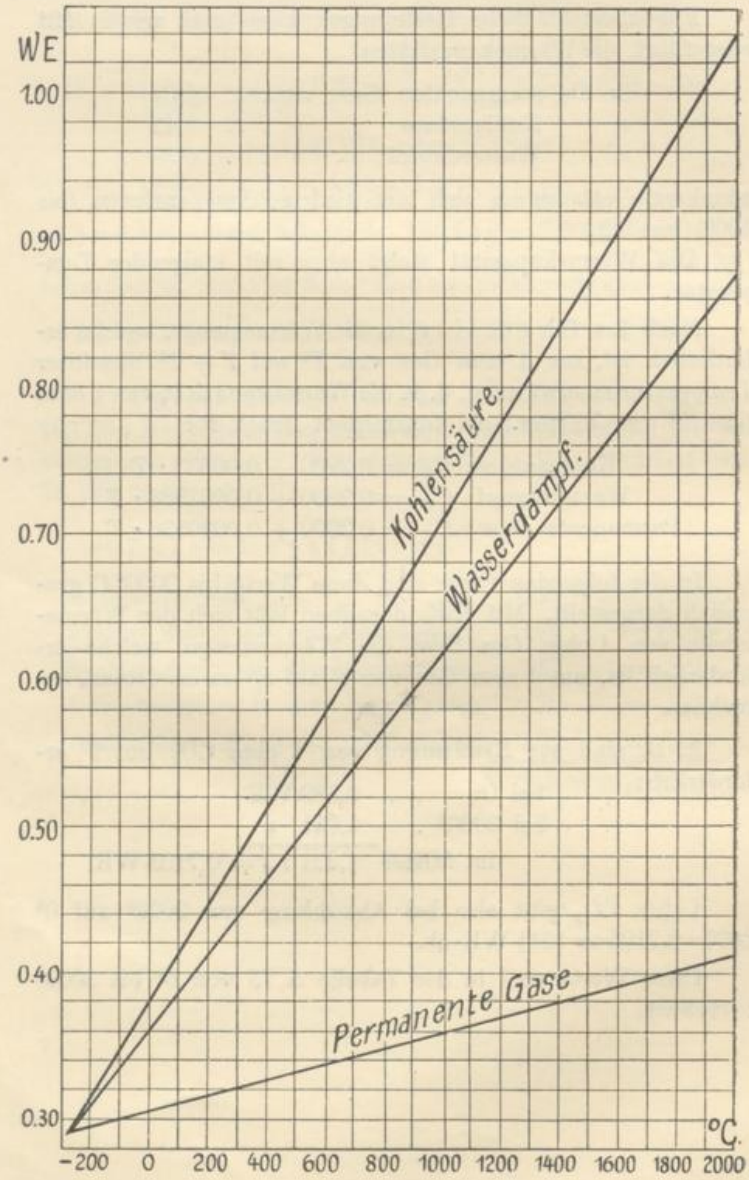
bei 0°	. .	0,380 WE
bei 2000°	. .	1,041 »
im Mittel		1,421 : 2 = 0,7105 WE.

1 cbm CO_2 gibt also bei Abkühlung von 2000° auf 0° $2000 \cdot 0{,}7105 = 1241$ WE ab.

Diese Werte sind in der Tabelle S. 73 von 0° bis 3000° berechnet.

134.

Wärmekapazität C_t von 1 cbm Gas (normal).



135.

Wärmeinhalt einiger Gase.

Zur Erwärmung von 1 cbm Gas von 0 auf t^0 sind folgende Wärmemengen erforderlich:

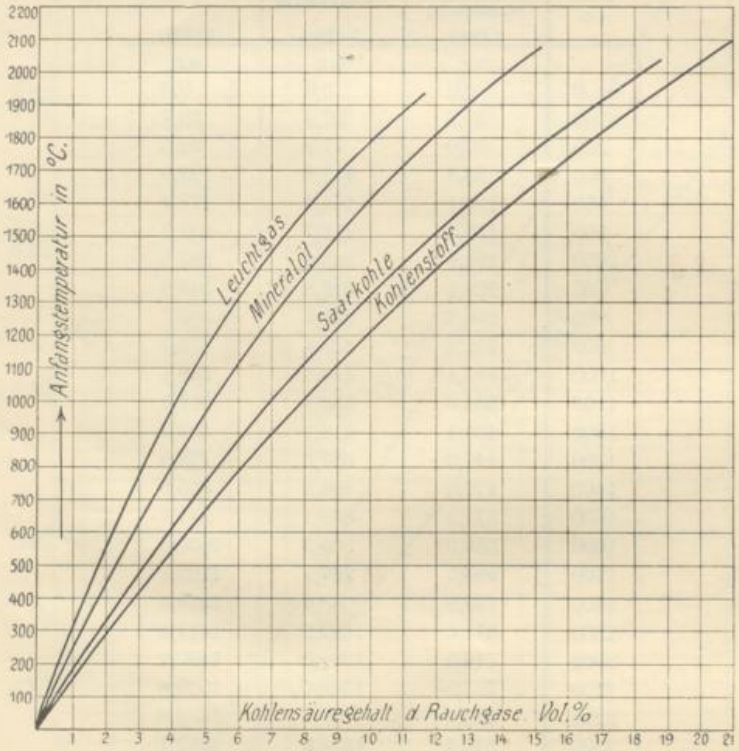
Temperatur °C	Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd, Wasserstoff 1 cbm	Überhitzter Wasserdampf 1 cbm	Kohlensäure 1 cbm
	WE	WE	WE
0	0,0	0,0	0,0
100	30,7	37,4	39,7
200	62,0	77,2	82,6
300	93,8	119,8	128,9
400	126,1	164,9	178,4
500	159,0	212,7	231,3
600	192,4	263,0	287,5
700	226,4	315,9	346,9
800	260,8	371,3	409,7
900	295,9	429,4	475,7
1000	331,4	490,1	545,1
1100	364,6	553,3	617,7
1200	404,1	619,1	693,7
1300	441,3	687,5	773,9
1400	479,0	758,5	855,5
1500	517,2	832,1	941,4
1600	556,0	908,3	1030,5
1700	595,3	987,1	1123,1
1800	635,2	1068,4	1218,8
1900	675,5	1152,2	1317,8
2000	716,5	1238,9	1420,2
2100	757,9	1328,0	1525,8
2200	799,9	1419,7	1634,8
2300	842,4	1514,0	1747,1
2400	885,5	1610,9	1862,6
2500	929,1	1710,4	1981,5
2600	973,2	1812,4	2103,6
2700	1017,9	1917,1	2229,1
2800	1063,1	2024,3	2357,9
2900	1108,8	2134,1	2489,9
3000	1155,1	2246,5	2625,3

136.

Flammentemperaturen

unter Berücksichtigung der steigenden spez. Wärmen:

$$T = \frac{W}{C_{var.}}.$$



Das Temperaturgebiet bis 1700° ist praktisch als dissociationsfrei zu betrachten.

III. Grundsätze aus der kinetischen Gastheorie.

137.

Das physikalische Verhalten der Gase ergibt sich aus den einfachen Annahmen, welche der kinetischen Gastheorie zugrunde liegen.

Ein Gas besteht aus einem Schwarm von sehr kleinen Masseteilchen, Molekülen, Molekeln, die durch verhältnismäßig sehr große Zwischenräume voneinander getrennt sind und fast keinen gegenseitigen Anziehungskräften unterliegen. Alle Moleküle ein und desselben Gases (gasförmigen chemisch einheitlichen Stoffes) sind gleich groß und gleich schwer. Die Moleküle verschiedener Gase sind in Größe und Gewicht verschieden.

Aus den Grundlagen der mechanischen Wärmetheorie folgt, daß die Moleküle eines Gases in dauernder Bewegung begriffen sind. Sie enthalten kinetische Energie, teils in Form gradlinig fortschreitender Bewegung der einzelnen Moleküle, teils in Form von Schwingungen und Rotationen der Molekülbestandteile innerhalb des Moleküls. Die intramolekulare Bewegung und die Änderung ihres Energiebetrages bei Temperaturänderungen bedingt einen wesentlichen Teil der Wärmekapazität des Gases, sie hat aber keine mechanischen Wirkungen nach außen und ist deshalb hier nicht weiter zu berücksichtigen.

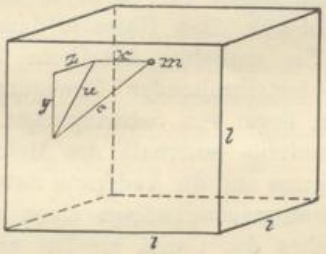
Die äußere Bewegung der Einzelmoleküle ist eine geradlinige, weil sie nicht durch Anziehungskräfte anderer Moleküle beeinflußt wird.

Trifft ein Molekül auf seinem Wege ein anderes oder eine feste Wand, so treten dieselben Erscheinungen auf, die beim

Stoß von elastischen Körpern beobachtet werden. Die Moelküle müssen daher als vollkommen elastische Körper betrachtet werden. Infolge der fortwährenden Zusammenstöße ändern die Moleküle in jedem Augenblick die Richtung ihrer Bahnen. Ebenso ändert sich bei jedem Stoß die Geschwindigkeit der Einzelbewegungen. Die gesamte in den Molekülen enthaltene kinetische Energie aber bleibt dabei unverändert. Es kann daher statt der verschiedenen Einzelgeschwindigkeiten eine für alle Moleküle gleiche mittlere Geschwindigkeit berechnet werden, bei welcher die Gesamtheit der Moleküle den gleichen Betrag an kinetischer Energie enthalten würde, den sie bei den vorhandenen differenten Einzelgeschwindigkeiten tatsächlich enthält.

138.

Es sei in Einheiten des absoluten Maßsystems (Zentimeter, Gramm, Sekunde) n die Zahl der in einem Hohlwürfel von der Seitenlänge l enthaltenen Moleküle eines Gases, m die Masse eines Moleküls, c die mittlere Geschwindigkeit desselben bei 0^0 C und die Richtung seiner Bahn schief gegen die Wand des Würfels, wie in der Figur durch die Richtung



von c angedeutet. Dann kann c in die drei zu den Kastenwänden senkrechten Komponenten x, y und z zerlegt werden, die zu c in folgender Beziehung stehen: $c^2 = x^2 + u^2$ und $u^2 = y^2 + z^2$, daher $c^2 = x^2 + y^2 + z^2$.

Betrachtet man zunächst die Wirkung des Moleküls in der Richtung der Komponente x.

Die Masse m gibt beim Stoß auf die zur Richtung der Geschwindigkeitsgröße x senkrechte Kastenwand die Bewegungsgröße mx ab, da aber das Molekül vollkommen elastisch ist (wie auch das getroffene Molekül der Kastenwand), so nimmt es in der entgegengesetzten Richtung die gleiche Bewegungsgröße wieder auf. Der von ihm auf die Wand bei einem Stoß ausgeübte Druck ist daher $2\,m\,x$. Da es in 1 Sekunde den Weg x cm zurücklegt, so stößt es in jeder Sekunde $\frac{x}{l}$ mal auf die beiden gegenüberliegenden Kastenwände, und seine Wirkung ist $\frac{2\,m\,x^2}{l}$. Ebenso ist seine Wirkung in den beiden andern Richtungen $\frac{2\,m\,y^2}{l}$ und $\frac{2\,m\,z^2}{l}$. Die gesamte Druckwirkung durch seine in der Sekunde erfolgenden Stöße ist daher die Summe

$$\frac{2\,m\,(x^2+y^2+z^2)}{l} = \frac{2\,m\,c^2}{l}.$$

Da n Moleküle mit der mittleren Geschwindigkeit c in dem Gasraum enthalten sind, so ist der von ihnen auf die Gesamtinnenfläche des Kastens $(6\,l^2)$ ausgeübte Druck $\frac{2\,n\,m\,c^2}{l}$. Daher ist der auf die Flächeneinheit (1 qcm) von dem Gas ausgeübte Druck

$$p = \frac{2\,n\,m\,c^2}{6\,l^3}$$

l^3 ist das Volumen v des Gasraumes,

$$\text{daher } p = \frac{n\,m\,c^2}{3\,v} \text{ oder } p\,v = {}^1/_3\,n\,m\,c^2$$

$n\,m$ ist die Masse M des in dem Volumen v enthaltenen Gases, daher ist

$$p\,v = {}^1/_3\,M\,c^2 = {}^2/_3\,\frac{M\,c^2}{2}$$

Das Produkt $p\,v$ ist also gleich $^2/_3$ der im Gas enthaltenen »lebendigen Kraft«.

139.

Aus der Gleichung $p\,v = \frac{1}{3}\,M\,c^2$ läßt sich die Geschwindigkeit der Gasmoleküle berechnen. Es ist nämlich

$$c = \sqrt{\frac{3\,p\,v}{M}}$$

Für Sauerstoff ist z. B. die Masse M in 1 ccm bei 0^0 C und 760 mm Druck $^1/_{700}$ Gramm. p ist 76 cm Quecksilber vom spez. Gewicht 13,595. Die Schwerkraft ist 980,6 cm. Daher $p = 76 \cdot 13{,}595 \cdot 980{,}6 = 1\,013\,160$ Dynen.

$$c = \sqrt{\frac{3 \cdot 1013160 \cdot 1}{\frac{1}{700}}} = 461 \text{ m}$$

140.

Für zwei verschiedene Gase ist bei gleichem Volumen, gleichem Druck und gleicher Temperatur

$$p\,v = \tfrac{1}{3}\,M\,c^2 = \tfrac{1}{3}\,M_1\,c_1{}^2$$
$$M\,c^2 = M_1\,c_1{}^2$$
$$\frac{c^2}{c^2{}_1} = \frac{M_1}{M}.$$

Die Quadrate der mittleren Geschwindigkeiten der Moleküle zweier Gase verhalten sich umgekehrt wie die Massen in der Volumeneinheit.

Da sich die Massen in der Volumeneinheit wie die spez. Gewichte verhalten, so ist auch

$$\frac{c^2}{c^2{}_1} = \frac{s_1}{s} \text{ oder } \frac{c}{c_1} = \sqrt{\frac{s_1}{s}} = \frac{\sqrt{s_1}}{\sqrt{s}}$$

Die mittleren Geschwindigkeiten der Moleküle von Gasen verhalten sich umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus den spez. Gewichten der Gase.

141.

Da die rechte Seite der Gleichung $p\,v = {}^2/_3\,\frac{M\,c^2}{2}$ bei gleichbleibender Temperatur eine Konstante ist und sich

nicht ändert, wenn das Volumen v durch Zusammendrücken verkleinert oder durch Ausdehnung vergrößert wird, so muß bei der Änderung des Volumens sich der Druck umgekehrt proportional ändern. Daraus folgt direkt

das Boyle-Mariottesche Gesetz

$$\frac{v}{v_1} = \frac{p_1}{p}$$

Der Druck eines Gases ist umgekehrt proportional seinem Volumen.

142.

Wird das Gas von 0^0 C auf t^0 erwärmt, so beobachtet man, daß bei gleichbleibendem Druck sein Volumen oder bei gleichbleibendem Volumen sein Druck um $\frac{t}{273}$ des Anfangswertes wächst. Es ist also

$$(p\,v)_t = (p\,v)_0 + (p\,v)_0 \frac{1}{273} \cdot t = (p\,v)_0 \cdot (1 + \alpha\,t),$$

wobei $\alpha = {}^1/_{273}$ ist.

Daher

$$(p\,v)_t = {}^1/_3\, n\, m\, c^2\,(1 + \alpha\,t) = {}^2/_3 \frac{M\,c^2}{2}\,(1 + \alpha\,t).$$

Da $\frac{1}{3}\, n\, m$ dabei sich nicht ändern kann, so ist das Quadrat der Geschwindigkeit $1 + \alpha\,t$ mal größer geworden und die Geschwindigkeit c_t selbst ist

$$c_t = c\sqrt{1 + \alpha\,t}$$

Ein beliebiges anderes Gas habe bei demselben Druck p und bei 0^0 C in dem Volumen v die Masse M_1 und die mittlere Geschwindigkeit der Moleküle c_1, dann ist für dieses

$$p\,v = {}^2/_3 \frac{M_1\,c^2_1}{2} = {}^2/_3 \frac{M\,c^2}{2}.$$

Wird das zweite Gas auch auf die Temperatur t erwärmt, wie das erste, so stehen die beiden im Temperaturgleichgewicht. Bei einer Vermischung beider ändert keines von ihnen seinen Energieinhalt. Das ist nur möglich, wenn auch nach der Erwärmung ihre lebendigen Kräfte einander gleich

sind, und da bei dem ersten die Erwärmung auf t^0 die lebendige Kraft auf $\frac{M c^2}{2}(1 + \alpha t)$ erhöht hat, so muß bei dem zweiten durch die gleiche Temperaturerhöhung eine Änderung seiner lebendigen Kraft auf $\frac{M c_1^2}{2}(1 + \alpha t)$ eingetreten sein. Mithin ist auch bei ihm, wie bei dem ersten Gas, $p v$ auf $p v \cdot (1 + \alpha t)$ gewachsen. Daraus folgt das Gay-Lussacsche Gesetz:

Alle Gase dehnen sich bei der Erwärmung für jeden Grad Celsius um je $^1/_{273}$ (α) des Volumens aus, welches das Gas bei 0^0 einnimmt.

Bei gleichbleibendem Druck ist

$$v_t = v_0 (1 + \alpha t).$$

143.

Da ferner zwischen zwei temperaturgleichen Gasen nur dann Gleichgewicht in dem Sinne herrschen kann, daß beim Vermischen derselben bei keinem von ihnen eine Veränderung des Produktes aus Volumen und Druck eintritt, wenn auch die mittleren lebendigen Kräfte ihrer Einzelmoleküle gleich sind, so folgt aus

$$p v = {}^2/_3 n \frac{m c^2}{2} = {}^2/_3 n_1 \frac{m_1 c^2_1}{2}$$

$$n = n_1,$$

d. i. das Avogadro-Ampèresche Theorem.

Gleiche Volumina aller Gase enthalten bei gleicher Temperatur und bei gleichem Druck die gleiche Anzahl von Molekülen.

Oder anders ausgedrückt:

Jedes Gasmolekül beansprucht bei gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen den gleichen Raum.

144.

Daraus folgt:

Das Molekülgewicht aller Stoffe nimmt im gasförmigen Zustand bei gleichem Druck und gleicher Temperatur den

gleichen Raum ein. Dieses Volumen ist für 1 Molekulargewicht in Grammen (kurz 1 Mol) 22,4 Liter bei 0^0 C und 760 mm Druck.

1 Mol erfüllt als Gas 22,4 Liter (0^0, 760 mm).

Das Molekulargewicht, geteilt durch 22,4, ergibt das Litergewicht des Gases.

Das Litergewicht des Gases, geteilt durch das Litergewicht der Luft 1,293, gibt das spez. Gewicht des Gases, bezogen auf die Luft. Siehe Tabelle Seite 88.

Die Litergewichte und die spez. Gewichte der Gase stehen zu einander im Verhältnis der Molekulargewichte. Schreibt man die chemischen Reaktionsgleichungen mit Molekularformeln, so ergeben sich aus denselben direkt die bei der Reaktion obwaltenden Volumenverhältnisse, z. B.

$$\begin{array}{c} 2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O \\ 2\text{ vol. } 1\text{ vol. } 2\text{ vol.} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH_4 + 2\,O_2 = CO_2 + 2\,H_2O \\ 1\text{ vol. } 2\text{ vol. } 1\text{ vol. } 2\text{ vol.} \end{array}$$

145.

In der Gleichung

$$p\,v = {}^2/_3\,\frac{Mc^2}{2}$$

hat $p\,v$ die Bedeutung einer bestimmten Arbeitsgröße, nämlich 1 ccm mal 1 Atm. Es ist die mechanische Arbeit, die bei der Verdrängung von 1 ccm gegen den Atmosphärendruck geleistet werden muß.

Diese Arbeit ist gleich $^2/_3$ der in 1 ccm Gas von 0^0 enthaltenen »lebendigen Kraft« der Gasmoleküle und ist bei allen Gasen gleich groß. Nach dem Gay-Lussacschen Gesetz wächst sie bei allen Gasen in gleicher Weise mit der Temperatur und ist bei t^0 C

$$p\,v = {}^2/_3\,\frac{Mc^2}{2}\,(1 + \alpha\,t)$$

Da $1 + \alpha\,t = 1 + \frac{t}{273} = \frac{273 + t}{273}$ und $273 + t$ die Temperatur t gemessen in Celsiusgraden vom absoluten Null-

punkt aus darstellt, also die »absolute Temperatur« T, so ist

$$p\,v = {}^2/_3 \frac{Mc^2}{2} \cdot \frac{T}{273}$$

Für energetische Berechnungen in der Chemie ist es vorteilhaft, die Arbeit $p\,v$ nicht auf die Masse M von 1 ccm Gas von 0^0 und 760 mm Druck zu beziehen, sondern auf das Molekulargewicht in Grammen, das Mol, welches bei 0^0 und 760 mm Druck, wie oben gesagt 22,4 l = 22 400 ccm einnimmt. $p\,v$ ist dann 22 400 mal so groß als der bisher betrachtete Wert und hat bei 0^0 C die Bedeutung von 22,4 Liter-Atmosphären. Bezogen auf 1 Mol ist dann bei der Temperatur t^0 C = T^0 absolut

$$p\,v = {}^2/_3 \frac{Mol \cdot c^2}{2} \cdot \frac{1}{273} \cdot T.$$

Die Größe ${}^2/_3 \frac{Mol\,c^2}{2} \cdot \frac{1}{273}$ ist eine Konstante, die mit R bezeichnet wird. Es ergibt sich somit die einfache Gleichung

$$p\,v = \mathrm{R}\,T.$$

Hierin bedeutet R den Energiebetrag, um welchen sich die lebendige Kraft der Moleküle von 1 Mol jedes gasförmigen Stoffes ändert, wenn sich die Temperatur um 1^0 C ändert. $p\,v$ ist der absoluten Temperatur proportional. Der Wert von R ist

$$\mathrm{R} = 0{,}08205 \text{ Liter-Atmosphären} = 8{,}31 \cdot 10^7 \text{ Erg.}$$
$$= 0{,}8476 \text{ Kilogramm-Meter} = 1{,}985 \text{ Grammkalorien.}$$

146.

$p\,v = \mathrm{R}\,T$ ist die Gleichung eines idealen Gases. Sie ist nie ganz scharf zutreffend, da die Gase stets mehr oder minder vom idealen Gaszustande abweichen. Zu dem äußeren Drucke p kommen die gegenseitigen Anziehungskräfte der Gasmoleküle hinzu, die mit dem Quadrat der Konzentration, also umgekehrt wie das Quadrat des Volumens, wachsen. Statt p ist daher zu setzen $p + \frac{a}{v^2}$. Anderseits ist von dem Volumen v das unveränderliche Volumen b abzuziehen, welches von

der Masse der Moleküle erfüllt wird und daher an den Volumenänderungen nicht teilnimmt. Es ist daher für v zu setzen $v-b$.

Die Gasgleichung wird daher

$$\left(p+\frac{a}{v^2}\right)\left(v-b\right)=RT.$$

Formel von Van der Waals.

Die Abweichungen des Gases vom Verhalten des idealen Gases sind fast immer so klein, daß sie in der Praxis vernachlässigt werden können. Die Größen a und b der Van der Waalsschen Formel sind für viele Gase bestimmt und in den physikalischen Tabellen von Landolt-Börnstein zu finden.

147.

Berühren sich zwei Gase ohne Scheidewand, so tritt infolge der Bewegung der Moleküle Vermischung ein, bis ein vollkommen homogenes Gemisch entstanden ist: Diffusion.

Die Diffusionsgeschwindigkeit ist um so größer, je größer die mittlere Geschwindigkeit der Gasmoleküle ist, je kleiner also die spez. Gewichte der Gase sind (vgl. S. 81). Trotz der großen Molekülgeschwindigkeiten geht die Diffusion langsam vonstatten, weil die Moleküle Zickzackwege beschreiben und dabei auch rückläufige Bahnen zu durchlaufen haben.

148.

Sind v_1 und v_2 die Volumina zweier Gase 1 und 2 bei gleichem Druck p und gleicher Temperatur und läßt man

dieselben ineinander diffundieren, so ist nach vollständiger Vermischung sowohl Gas 1 als auch Gas 2 über den ganzen

Raum $v_1 + v_2$ verbreitet. Beide Gase haben sich ausgedehnt. Die Konzentration jedes Gases, d. h. die Zahl der Moleküle in der Volumeneinheit ist gesunken, demnach auch entsprechend die Zahl der von den Molekülen jedes Gases auf den Quadratzentimeter Wandfläche in der Sekunde ausgeführten Stöße und somit der Druck den jedes einzelne Gas allein ausübt. Der Druck jedes der beiden Gase nach der Diffusion sei p_1 resp. p_2. Dann ist

$$p_1 = p \frac{v_1}{v_1 + v_2} \text{ und } p_2 = p \frac{v_2}{v_1 + v_2}$$

$$p_1 + p_2 = p \left(\frac{v_1}{v_1 + v_2} + \frac{v_2}{v_1 + v_2} \right) = p.$$

Der Gesamtdruck der Gase wird durch die Diffusion nicht geändert.

In einem Gasgemenge übt jedes Gas denjenigen Anteil vom Gesamtdruck aus, Partialdruck, welcher seinem Volumenanteil im Gemenge entspricht.

149.

Ist ein Gas durch eine poröse Wand von einem anderen getrennt, so findet Diffusion durch die von den Poren gebildeten kapillaren Kanäle statt (Gips, Ton, Ziegel, auch Kork u. a.).

Die Diffusionsgeschwindigkeiten sind annähernd proportional den mittleren Geschwindigkeiten der Gasmoleküle, daher auch annähernd umgekehrt proportional den Quadratwurzeln aus den spez. Gewichten (Abweichung wegen Reibung in dem porösen Körper).

150.

Diffundieren Gasgemenge gegen ein anderes Gas, so verhalten sich die Diffusionsgeschwindigkeiten der Bestandteile des Gemenges annähernd wie die Produkte aus den Partialdrucken und den Geschwindigkeiten der Gasmoleküle.

151.

Bei der Diffusion von Gasen durch dichtere Körper, wie Gummi, üben die Moleküle dieser letzteren auf die Gasmoleküle

so starke Anziehungskräfte aus, daß die Erscheinungen der Absorption auftreten, wie sie bei Flüssigkeiten beobachtet werden. Das Gas wird von der einen Seite der Membran absorbiert, wandert immer in der Anziehungssphäre der Membranmoleküle nach der andern Seite und dunstet dort wieder ab.

152.

Auch Flüssigkeiten verhalten sich wie poröse Körper, bei denen die Porenräume so eng sind, daß die eindringenden Gasmoleküle sich stets in der Anziehungssphäre der Flüssigkeitsmoleküle befinden. Die von den Flüssigkeitsmolekülen auf die Gasmoleküle ausgeübten Anziehungskräfte sind je nach der chemischen Natur der Flüssigkeiten und Gase verschieden. Von diesen Anziehungskräften ist die Menge des Gases abhängig, welche von der Flüssigkeit aufgenommen wird. Die Menge des Gases in Litern, welche unter dem Gasdruck von 1 Atm. bei einer gegebenen Temperatur von 1 l der Flüssigkeit aufgenommen wird, heißt der Absorptionskoeffizient der Flüssigkeit für das Gas bei der betreffenden Temperatur. Im allgemeinen wird der Absorptionskoeffizient mit steigender Temperatur kleiner. Unter erhöhtem Druck wird mehr Gas absorbiert, bei vermindertem Druck weniger. Die absorbierten Gasmengen stehen im Verhältnis der Gasdrucke.

Henrysches Gesetz: Die von einer Flüssigkeit bei einer gegebenen Temperatur unter verschiedenen Gasdrucken absorbierten Mengen eines Gases sind dem Gasdruck proportional.

153.

Die aus einem Gasgemisch von einer Flüssigkeit absorbierten Mengen der Einzelgase sind gleich den Produkten aus Absorptionskoeffizient für die betreffende Temperatur und Partialdruck (Daltons Gesetz).

Die im Wasser absorbierte Luft hat einen höheren Sauerstoffgehalt als die atmosphärische Luft, nämlich 35% O_2.

154.

Eine Flüssigkeit, die mit einem Gase gesättigt ist, gibt in Berührung mit einem anderen Gas das absorbierte Gas ab und nimmt das Gas auf, mit dem es in Berührung ist (Folge der Druckverhältnisse). Je größer die Berührungsfläche zwischen Gas und Flüssigkeit ist, um so rascher geht der Austausch vor sich. Wichtig für die Gasanalyse.

Flüssigkeiten mit merklichen Absorptionskoeffizienten sind kein dichter Abschluß zwischen Gasen. Es findet auf beiden Seiten Austausch der absorbierten Gase statt und im Innern der Flüssigkeit ein Wandern der Gasmoleküle, wie bei der Diffusion, nur mit dem Unterschied, daß die Bewegung der Gasmoleküle hier nicht frei, sondern in dem Anziehungsbereich der Flüssigkeitsmoleküle stattfindet.

155.

Folgerungen für die Probenahme von Gasen und die Aufbewahrung von Gasproben.

Absolut dicht ist Glas (Versuch von Quincke). Zugeschmolzene Pipetten, Pipetten mit Hähnen, Verschluß mit Gummi, mit Kork und Siegellack. Abschluß mit Sperrflüssigkeiten (Wasser, Quecksilber). Vorsichtsmaßregeln bei Anwendung von Wasser und wässerigen Lösungen von Reagenzien bei der Gasanalyse.

156.

Die Moleküle fester und flüssiger Körper unterliegen starken gegenseitigen Anziehungskräften, die an der Oberfläche nach innen gerichtet sind (Erscheinungen der Oberflächenspannung. Unterschied zwischen festen, flüssigen und gasförmigen Körpern.) Sie sind aber wegen ihres Wärmeinhaltes in schwingender Bewegung begriffen. An der Oberfläche springen einzelne Moleküle unter der Wirkung von Stößen anderer aus dem Anziehungsbereich der übrigen Moleküle heraus und erhalten so die Eigenschaften von Gasmolekülen. Sie diffundieren in den freien Raum und entfernen sich immer mehr von ihrem Ausgangspunkt. Die Flüssigkeit (oder der feste Körper) verdunstet.

157.

Geschieht die Verdunstung in einem begrenzten Gasraum, so vermehren sich in diesem die frei gewordenen Moleküle der verdunstenden Substanz so lange, bis in der Zeiteinheit ebenso viele von ihnen in die abdunstende Oberfläche hineinstoßen, festgehalten und kondensiert werden, als sich aus dieser Oberfläche in derselben Zeit neu entwickeln. Das Gas ist dann mit dem Dampf der verdunstenden Substanz gesätigt.

158.

Die Zahl der Dampfteilchen, welche die Volumeneinheit bei der Sättigung enthält, ist von der Temperatur abhängig und wächst im allgemeinen mit der Temperatur, aber nicht proportional mit dieser.

Die Dampfteilchen üben wie Gasteilchen einen Druck durch ihre Stöße aus, der einem Gasdruck durchaus analog ist. Tension des Dampfes, Dampfdruck, Dampfspannung.

159.

Die Dampfspannung ist völlig unabhängig von der Art und Menge der im Gasraum neben den Dampfmolekülen vorhandenen heterogenen Gasmoleküle, also auch von deren Druck. Sie ist im Vakuum ebensogroß wie in einem Raum, in dem andere Gase unter vielen Atmosphären Druck vorhanden sind.

160.

Ein Raum, in dem ein verdunstender Körper enthalten ist, sättigt sich immer mit dem Dampf des Körpers.

Enthält ein Raum weniger Dampfmoleküle als er bei seiner Temperatur aufzunehmen vermag, so ist der Dampf ungesättigt (oder überhitzt). Wird ein solcher Raum abgekühlt, so erreicht man eine Temperatur, für welche die in der Volumeneinheit vorhandene Zahl der Dampfmoleküle gerade ausreicht, um Sättigung in demselben zu bewirken. Die geringste weitere Abkühlung bewirkt Kondensation eines Teils von dem Dampf: Taupunkt.

161.

Gleichzeitige Sättigung eines Gases mit Dämpfen verschiedener Flüssigkeiten. Gleichzeitige Kondensation, Verhütung und Beseitigung von Naphthalinverstopfungen durch Xylol (Solventnaphtha). Verhältnisse bei der Abscheidung von Teer aus dem Steinkohlengas in den Kühlern.

162.

Wasserdampfgehalt von Gasen, die über Wasser abgesperrt oder gemessen werden (Tensionstabellen).

Bei der Gasanalyse über Wasser als Sperrflüssigkeit hat der Wasserdampfgehalt keinen Einfluß auf das gefundene Verhältnis der Gasvolumina. Bei der Messung des Volumens feuchter Gase zur Umrechnung auf das Gewicht, Bestimmung des Heizwertes u. dgl. muß der Wasserdampfgehalt berücksichtigt werden.

In einem feuchten Gas übt der Wasserdampf einen Druck aus, der seinem Volumen entspricht. Der Gesamtdruck eines feuchten Gases setzt sich zusammen aus dem Druck des trocken gedachten Gases und dem des Wasserdampfes. Das Volumen v_n des trockenen Gases unter Normalumständen berechnet sich daher aus dem bei t^0 C und p mm Quecksilberdruck beobachteten Volumen v_b des feuchten Gases durch die Gleichung

$$v_n = v_b \frac{(p - \tau) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}$$

Hierin ist τ die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur t^0 C.

163.

Litergewichte und spezifische Gewichte der Gase

bei 0 ° C und 760 mm Hg.

	Liter-gewicht g	Spez. Gew.		Liter-gewicht g	Spez Gew.
Äthan . . . C_2H_6	1,3408	1,037	Luft	1,2928	1,000
Äthylen . . C_2H_4	1,2507	0,967	Methan . . . CH_4	0,7153	0,553
Ammoniak NH_3	0,7598	0,588	Sauerstoff . . O_2	1,4278	1,105
Azetylen . . C_2H_2	1,1608	0,898	Schwefelwst. H_2S	1,5209	1,176
Benzol . . . C_6H_6	3,4824	2,694	Stickstoff . . N_2	1,2502	0,967
Kohlenoxyd CO	1,2493	0,966	Wasserdampf H_2O	0,8035	0,622
Kohlensäure CO_2	1,9632	1,519	Wasserstoff . H_2	0,0899	0,069

164.

Verdampfung und Dampfdruck des Wassers.

1 kg Wasser bedarf zur Erwärmung um 1° C 1 WE.

1 kg Wasser von 0° C bedarf zur Überführung in Dampf von 100° C 637 WE, oder allgemein sind nach Regnault erforderlich zur Überführung von Wasser von t^0 in Dampf von t^0 C

$$606{,}5 - 0{,}695\,t - (0{,}00002\,t^2 - 0{,}0000003\,t^3) \text{ WE.}$$

b = Dampfdruck in mm Quecksilber.

V = Volumen, in welchem 1 kg Wasserdampf enthalten ist, in cbm.

P = Gewicht des Wasserdampfes in g in 1 cbm gesättigten Gases

°C	b	V	P	°C	b	V	P	Druck Atm.	Siedepunkt d. Wassers °
0	4,6	210,7	4,7	55	117,5	9,6	104,6	1	100,0
5	6,5	150,2	6,7	60	148,8	7,6	130,7	2	120,6
10	9,2	108,5	9,2	65	186,9	6,2	162,5	3	133,9
15	12,7	79,3	12,6	70	233,1	5,0	199,4	4	144,0
20	17,4	58,7	17,0	75	288,5	4,1	243,8	5	152,2
25	23,6	44,0	22,7	80	354,6	3,4	296,0	6	159,2
30	31,5	33,0	30,1	85	433,0	2,8	357,1	7	165,3
35	41,8	25,4	39,3	90	525,4	2,3	428,4	8	170,8
40	54,9	19,6	50,9	95	633,7	2,0	511,1	9	175,8
45	71,4	15,3	65,3	100	760,0	1,6	606,2	10	180,3
50	92,0	12,0	83,0					11	184,5
								12	188,4
								13	192,1
								14	195,5

165.

Dampfdruck des Benzols und Benzolgehalt des Gases.

t°	Dampfdruck mm	Vol. %	1 l Benzoldampf wiegt bei t° g	g in 1 cbm	Differenz
— 20°	5,79	0,76	3,76	28,6	
— 15°	8,82	1,17	3,69	43,2	14,6
— 10°	12,92	1,70	3,62	61,5	18,3
— 5°	18.33	2,41	3,55	85,5	24,0
± 0°	25,31	3,33	3,49	116,1	30,6
+ 10°	45,25	5,95	3,36	200,0	83,9
+ 20°	76,65	10,08	3,25	327,6	127,6
+ 30°	120,24	15,83	3,14	497,5	174,3
+ 40°	183,62	24,2	3,04	735,5	238,0
+ 50°	271,37	35,7	2,95	1052	316,5
+ 60°	390,10	51,4	2,86	1470	418
+ 70°	547,42	72,0	2,77	1995	525
+ 80°	751,86	98,8	2,70	2670	675
+ 90°	1012,75	133,3	2,62	3495	825
+100°	1340,05	176,3	2,55	4500	1005

166.

Naphthalin im Gase.

Nach Schlumberger:			Nach Allen:		
t ° C.	Dampfdruck in mm Hg	g in 100 cbm	t ° C	Dampfdruck in mm Hg	g in 100 cbm
0	0,006	4,51	55	1,26	928,75
5	0,010	7,38	60	1,83	1 127,75
10	0,021	15,23	65	2,65	1 572,4
15	0,035	24,95	70	3,95	2 363,2
20	0,054	37,83	75	5,43	3 202,0
25	0,082	56,48	80	7,4	4 301,5
30	0,133	90,10	85	9,8	5 617,3
35	0,210	139,96	90	12,6	7 122,2
40	0,320	209,88	95	15,5	8 642,6
45	0,518	334,39	100	18,5	10 174,0
50	0,815	517,94	110	27,3	14 624,0
			120	40,2	20 386,5
			130	61,9	31 513,6

90a

167.

1 l Wasser löst folgende Mengen von Gasen unter Atmosphärendruck.

	Schwer lösliche Gase 1 l Wasser löst ? ccm					Leicht lösliche Gase 1 l Wasser löst ? l		
	Luft-	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlenoxyd	Äthylen	Kohlensäure	Schwefelwasserst.	Ammoniak
0° C	25	41	20	33	256	1,797	4,371	1049,6
5° »	22	36	18	29	215	1,450	3,965	917,9
10° »	20	33	16	26	184	1,185	3,586	812,8
15° »	18	30	15	24	161	1,002	3,233	727,2
20° »	17	28	14	23	149	0,901	2,905	654,0

168.

Siedepunkte, Schmelzpunkte und kritische Daten von Gasen.

		Normaler Siedepunkt bei Atmosphärendruck	Normaler Schmelzpunkt bei Atmosphärendruck	Kritischer Druck	Kritische Temperatur
		°C	°C	in m Hg	°C
Luft		— 193	—	30	— 140
Stickstoff	N_2	— 195,7	— 210,5	21	— 149
Sauerstoff	O_2	— 182,8	— 227,0	44	— 119
Kohlensäure	CO_2	— 78,2	— 57	55	+ 31
Kohlenoxyd	CO	— 190	— 207	25	— 136
Wasserstoff	H_2	— 252,6	— 259	15	— 241
Helium	He	— 268	—	—	—
Argon	Ar	— 186	— 188	40	— 117
Methan	CH_4	— 165	— 186	42	— 82
Aethan	C_2H_6	— 93	—	37	+ 32
Aethylen	C_2H_4	— 105	— 169	41	+ 11
Acetylen	C_2H_2	— 83,6	— 81,5	50	+ 36
Schwefelwasserstoff	H_2S	— 51,5	— 85	69	+ 100
Ammoniak	NH_3	— 33,5	— 78	83	+ 132
Schweflige Säure	SO_2	— 10	— 76	59	+ 157
Chlor	Cl_2	— 33,4	— 102	68	+ 143
Benzol	C_6H_6	+ 80,3	+ 5,5	36	288
Toluol	$C_6H_5 \cdot CH_3$	+ 110,0	— 94,2	—	—
Naphthalin	$C_{10}H_8$	+ 218,0	+ 80,0	30	468

IV. Untersuchungsmethoden.

A. Rohmaterialien.

Kohle.

169.

Probenahme. Für den Wert der Untersuchung einer Probe im Laboratorium ist die sachgemäße Entnahme der Durchschnittsprobe Grundbedingung. Auf die sorgfältigste Ausführung dieser Probenahme ist daher der allergrößte Wert zu legen, da ohne diese Voraussetzung die genaueste chemische Untersuchung im Laboratorium völlig entwertet werden kann.

Kohlen- und Koksproben. Von dem zu prüfenden Material wird beim Abladen oder Beladen eines Waggons jede zwanzigste oder dreißigste Schaufel beiseite in Körbe (Kokskörbe) oder Eimer geworfen, wobei darauf zu achten ist, daß das Verhältnis von großen und kleinen Stücken in der Probe dem Verhältnis in der Lieferung entspricht. Bei grobstückigem Material soll diese erste Probe keinesfalls unter 300 kg betragen. Die Rohprobe im Gewicht von 5 bis 10 Zentner wird auf einer festen reinen Unterlage, am besten auf Eisenunterlage (event. auf Beton, Steinfließen, Bohlen, z. B. dem Boden eines leeren Waggons oder dgl.) ausgebreitet und bis zur Wallnußgröße kleingestampft. Dabei ist zu beachten, daß die Stücke beim Zerschlagen an ihrem Platz liegen bleiben müssen und vor allem die schwerer zerschlagbaren Schiefer besonders gut zerkleinert werden. Holzstücke, Kieselsteine und Körper, welche dem zur Untersuchung stehenden Material

nicht eigen sind, müssen entfernt werden, keinesfalls aber dürfen Schiefer oder andere Unreinheiten, welche dem Material angehören, ausgelesen werden. Nach dem Zerkleinern werden die Kohlen oder der Koks durch wiederholtes Umschaufeln nach Art der Betonbereitung gemischt, quadratisch zu einer Schicht von 8 bis 10 cm Höhe ausgebreitet und durch die beiden Diagonalen in vier Teile geteilt. Das Material in zwei gegenüberliegenden Dreiecken wird beseitigt, der Rest noch weiter zerkleinert, etwa auf Haselnußgröße, gemischt und abermals zu einem Viereck ausgebreitet, das in gleicher Weise behandelt wird. Vor jeder Teilung muß das Material so weit zerkleinert sein, daß die Probe auch dann nicht beeinflußt wird, wenn die zwei größten Stücke reine Steine wären und beide in einen Teil der Probe kämen. Also darf das größte Stück höchstens etwa $^1/_{4000}$ der Probe wiegen. (Liegen z. B. 300 kg Probe, so darf das größte Stück nur 75 g wiegen usw.) In dieser Weise wird die Probe weiter geteilt, bis eine Probemenge von etwa 10 kg übrigbleibt, welche in gut verschlossenen Gefäßen zur Untersuchung verschickt werden.

Ist der Wassergehalt maßgeblich, so ist die Probe sofort nach oder vor Feststellung des Gesamtgewichtes der Ladung zu entnehmen, zu verarbeiten und luftdicht zu verpacken. Bei sehr hohen Wassergehalten empfiehlt es sich, die ganze erste Probe von 300 kg z. B. sofort genau zu wägen, an trockener reiner Stelle auszubreiten, bis sie trocken ist, dann zurückzuwägen, die kleine Probe in angegebener Weise zu ziehen und bei Einsendung den ermittelten Wasserverlust anzugeben. Man vermeidet auf diese Weise, daß die Probe während der Aufarbeitung Wasser verliert.

Liegen die Kohlen auf Lager, so sind mindestens an zehn verschiedenen Stellen Proben von je 25 bis 30 kg zu entnehmen, die zusammengeschüttet zur Durchschnittsprobe verarbeitet werden. Bei grobstückigem Material soll die erste Rohprobe nicht unter 300 kg betragen.

Je ungleichmäßiger nach Stückgröße, Steingehalt und Feuchtigkeit die Kohle ist, desto größer ist diese erste Probe

zu nehmen und desto sorgfältiger muß die Zerkleinerung und Mischung von Anfang an sein, um einen guten Durchschnitt zu erhalten.

Diese etwas umständliche Arbeit der Probenahme ist nach vielfacher Erfahrung unbedingt erforderlich, um eine zuverlässige Durchschnittsprobe zu erhalten.

170.

Untersuchung. Alle Untersuchungen werden mit dem lufttrockenen Material ausgeführt, um Gewichtsveränderungen bei der Wägung zu vermeiden. Die Durchschnittsprobe wird daher vor der Herstellung der Analysenprobe gewogen, 48 Stunden an trockener Luft ausgebreitet liegen gelassen und der Gewichtsverlust durch Zurückwägen bestimmt (»Grobe Feuchtigkeit«). Die mit der lufttrockenen Probe erhaltenen Resultate sind demnach auf die »ursprüngliche« (feuchte) Kohle umzurechnen.

Sind gesonderte Feuchtigkeitsproben vorhanden, so wird in diesen der »Gesamtwassergehalt« ermittelt und der Umrechnung auf die »ursprüngliche Kohle« zugrunde gelegt.

Der Zustand der Lufttrockenheit ist kein bestimmter, sondern von den Umständen abhängig (Dauer der Trocknung, Temperatur und Trockenheit der Luft, Stückgröße des Materials etc.). Die lufttrockene Kohle enthält noch mehr oder weniger Feuchtigkeit (»hygroskopisches Wasser«).

a) Wasserbestimmung. 1,000 g Kohlenpulver wird in einem tarierten Wägegläschen von 4 cm Durchmesser und $2\frac{1}{2}$ cm Höhe in einem Trockenschrank 2 Stunden bei 110° C getrocknet. Das Gläschen wird dann sofort mit dem eingeschliffenen Stopfen verschlossen und nach dem Abkühlen gewogen. Der Gewichtsverlust ist der Wassergehalt.

b) Aschebestimmung. 1,000 g Kohlenpulver wird in einem tarierten flachen Veraschungskästchen aus Platin ($3 \times 5 \times 1$ cm) gleichmäßig ausgebreitet und zunächst mit kleiner Flamme von einer Seite beginnend vorsichtig erhitzt. Zweckmäßig wird hierbei das Kästchen mit einem Glimmerblatt bedeckt. Wenn die Entgasung beendet ist, wird das Glimmerblatt entfernt und die Erhitzung allmählich bis zur kräftigen

Glut gesteigert. Man glüht, bis keine schwarzen Punkte mehr in der Asche sichtbar sind und das Gewicht der Asche nicht mehr abnimmt.

Beispiel: Ruhrkohle, Zeche Zollverein.

Wasser	1,37%
Asche	5,53 »
brennbare Substanz . . .	93,10 »
	100,00%

c) Verkokungsprobe. Die Verkokungsprobe gibt nur dann vergleichbare Zahlen, wenn sie unter gleichen Bedingungen ausgeführt wird. Daher sind folgende Vorschriften zu beachten:

1,000 g Kohlenpulver wird in einem tarierten Tiegel aus dünnem Metall (Platin) von wenigstens 3 cm Höhe in gleichmäßiger Schicht ausgebreitet. Danach wird der Tiegel, mit dem Deckel verschlossen, auf einem dünnen Drahtdreieck mit großer, kräftiger Flamme eines Bunsenbrenners, die den ganzen Tiegel umspült, rasch erhitzt, bis die am Rande des Deckels auftretende (leuchtende) Flamme erloschen ist. Man entfernt den Brenner und läßt den Tiegel, ohne ihn zu öffnen, erkalten. Das Gewicht des Rückstandes ist die Koksausbeute, die in der Regel 1 bis 2% höher ausfällt als in der Praxis.

Zu beobachten ist: 1. die Flamme der entweichenden Gase, 2. Koksausbeute, 3. Beschaffenheit des Koksrückstandes. Danach Beurteilung des Charakters der Kohle:

Nach der Beschaffenheit der Flamme unterscheidet man: Kohlen mit »langer Flamme« (mindestens 25% flüchtige Bestandteile) und solche mit »kurzer Flamme« (höchstens 25% flüchtige Bestandteile).

Nach der Koksausbeute läßt sich das geologische Alter der Kohle schätzen. Vgl. Tabelle 14, Seite —, in welcher der aschefreie Koks aus 100 Teilen reiner Kohlensubstanz angegeben ist.

Nach dem Aussehen des Koksrückstandes unterscheidet man nach Schondorff: 1. Sandkohlen, 2. Sinterkohlen, 3. Backkohlen. Zwischen 1 und 2 stehen die sinternden Sandkohlen, zwischen 2 und 3 die backenden Sinterkohlen.

Beispiele: Braunkohlen sind gasreiche, anthrazitische Kohlen sind gasarme Sandkohlen. Flammkohlen sind gasreiche, Magerkohlen gasarme Sinterkohlen. Schmiedekohlen sind Backkohlen. Die Gaskohlen sind meist backende Sinterkohlen.

Eine andere Art der Bezeichnung von Steinkohlen ergibt sich aus der nachstehenden Tabelle:

Steinkohlentypen.

Nr.	Kohlentypen	Elementarzusammensetzung	Verhältnis O : H	Koksmenge nach d. Destillation	Spez. Gewicht des Koks	Beschaffenheit des Koks
	1	2	3	4	5	6
I	Trockene Kohle mit langer Flamme (Flammkohle)	75—80% C 5,5—4,5% H 19,5—15,5% O	3—4	50—60	1,25	pulverförmig, höchstens zusammengefrittet
II	Fette Kohle mit langer Flamme (Gaskohle)	80—85% C 5,8—5,0% H 14,2—10% O	2—3	60—68	1,28—1,30	geschmolzen, aber stark zerklüftet
III	Fette Kohle (Schmiedekohlen)	84—89% C 5,5—5,0% H 10,5—6% O	1—2	68—74	1,30	geschmolzen bis mittelmäßig kompakt
IV	Fette Kohlen mit kurzer Flamme (Kokskohle)	88—91% C 5,5—4,5% H 6,5—4,5% O	1	74—82	1,30—1,35	geschmolzen, sehr kompakt, wenig zerklüftet
V	Magere Kohle oder Anthrazitkohle mit kurzer Flamme	90—93% C 4,5—4,0% H 5,5—3% O	1	82—92	1,35—1,41	gefrittet oder pulverförmig

Beispiel: Ruhrkohle, Zeche Zollverein.

Koksausbeute 70,94%
Flamme . . . . . lang, rußend.
Aussehen des Koksrückstandes: grau, glänzend, mäßig gebläht.
Charakter: gasreiche, backende Sinterkohle, geeignet als Gaskohle.

Im Koksrückstand ist die Asche enthalten, in den entweichenden Bestandteilen das Wasser (Feuchtigkeit). Wird vom Koks die Asche abgezogen, so bleibt der »Reinkoks« (fixer Kohlenstoff). Wird vom Gewicht der ausgetriebenen Gase das Wasser abgezogen, so bleiben die »Flüchtigen Bestandteile«. Danach ergibt sich für das obige Beispiel die folgende Zusammenstellung, die sog. »Rohanalyse« (Immediatanalyse):

Koksausbeute (s. oben)	70,94%
Daher:	
Reinkoks.	65,41%
Flüchtige Bestandteile	27,69 »
Asche	5,53 »
Wasser	1,37 »
	100,00%

100 Teile reine Kohlensubstanz liefern daher

$$65{,}41 \cdot \frac{100}{93{,}10} = 70{,}26\%$$ aschefreien Koks (Reinkoks)

und $$27{,}69 \cdot \frac{100}{93{,}10} = 29{,}74\%$$ flüchtige Bestandteile.

d) Elementaranalyse. Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff geschieht durch Verbrennen von 0,2500 g Kohlenpulver in einem mit Kupferoxyd und Bleichromat beschickten und sorgfältig ausgeglühten, schwer schmelzbaren Glasrohr in einem Strom von reinem getrocknetem Sauerstoff. Die Verbrennungsprodukte Wasser und Kohlensäure werden in gewogenen Absorptionsgefäßen (Chlorkalziumrohr und Kaliapparat) aufgefangen. Aus der Gewichtszunahme, die mit 4 multipliziert auf 1 g Kohle berechnet wird,

ergibt sich durch Multiplikation der Kohlensäure mit $^3/_{11}$ der Kohlenstoff. Vom Verbrennungswasser wird der Wassergehalt der Kohle (Feuchtigkeit) abgezogen. Der Rest, durch 9 dividiert, gibt den Wasserstoff. Zu beachten: möglichst heißes Rohr (Bleichromat nur schwach glühend) und sehr langsame Verbrennung, solange die Kohle entgast wird.

e) Schwefel. 1 g Kohlenpulver mit $1\frac{1}{2}$ g Eschkagemisch (1 Teil wasserfreie Soda + 2 Teile gebrannte Magnesia) werden in einem Platintiegel gemischt, und unter häufigem Umrühren mit einem Platindraht, mit kleiner Flamme höchstens bis zum beginnenden Glühen des Tiegelbodens so lange erhitzt, bis alle Kohle verbrannt ist. Das Gemisch wird dann im Becherglas mit bromhaltiger Salzsäure und Wasser gelöst, worauf die Lösung zur Vertreibung des Broms gekocht und zur Entfernung der Aschebestandteile filtriert wird. Aus dem Filtrat wird die gebildete Schwefelsäure heiß mit Chlorbariumlösung gefällt. Der Niederschlag, schwefelsaurer Baryt, wird nach dem Absetzen abfiltriert und auf dem Filter sorgfältig gewaschen und getrocknet, dann in einen gewogenen Platintiegel gebracht, zur Verbrennung des Filters geglüht und gewogen. Aus 32 Teilen Schwefel sind 233 Teile $BaSO_4$ erhalten worden. Demnach entspricht 1 Teil $BaSO_4$ 0,1374 Teilen S.

Anmerkung: Der sog. verbrennliche Schwefel kann durch Verbrennen von 1 g Kohle in feuchtem Sauerstoff über glühenden platinierten Porzellanstückchen im Verbrennungsrohr und Auffangen der Verbrennungsprodukte in neutralisiertem Wasserstoffsuperoxyd bestimmt werden. Die entstandene Schwefelsäure wird in dem Wasserstoffsuperoxyd nach Zusatz von einem Tropfen Methylorange mit $^1/_{10}$ N. Kalilauge titriert. 1 ccm $^1/_{10}$ N. Kalilauge entspricht 1,6 mg Schwefel. Der verbrennliche Schwefel kann auch bei der kalorimetrischen Untersuchung mitbestimmt werden.

Der flüchtige Schwefel wird bestimmt, indem man den Gesamtschwefel in 1 g Kohle und in dem aus 1 g Kohle erhaltenen Koks ermittelt. Die Differenz ist der bei der Entgasung der Kohle in die flüchtigen Bestandteile übergegangene Schwefel.

f) Stickstoff. Der Stickstoffgehalt der Kohle wird nach der Kjeldahlschen Methode bestimmt, meist aber unbestimmt gelassen. Er bewegt sich bei Braunkohlen zwischen 0,4 bis 0,6%, bei Steinkohlen zwischen 0,8 und 1,3% und erreicht selten mehr als 1,5%.

g) Sauerstoff. Der Sauerstoffgehalt kann nicht direkt bestimmt werden. Er ergibt sich nach der Bestimmung aller anderen Bestandteile aus der Differenz zu 100%. Meist wird der Sauerstoff- und Stickstoffgehalt zusammen (O + N) aus der Differenz zu 100 ermittelt.

Beispiel: Ruhrkohle, Zeche Zollverein.

Kohlenstoff (C)	79,72%	93,10%
Wasserstoff (H)	4,85 »	
Sauerstoff u. Stickstoff (O + N)	7,24 »	
Schwefel (S)	1,29 »	
Asche (A)	5,53 »	
Wasser (W)	1,37 »	
	100,00%	

Da die Kohle 93,10% brennbare Substanz enthält, so berechnet sich für 100 Teile brennbarer Substanz folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	85,63%
Wasserstoff	5,21 »
Sauerstoff und Stickstoff	7,78 »
Schwefel	1,38 »
	100,00%

h) Heizwert aus der Zusammensetzung berechnet (Dulongsche Regel). Bedeuten C, H, O + N, S und W die gefundenen Prozentgehalte und 81 WE die Verbrennungswärme von 1% der Gewichtseinheit ($^1/_{100}$ kg) Kohlenstoff, 290 WE die von 1% Wasserstoff, 25 WE die von 1% Schwefel, ist endlich 6 WE die Verdampfungswärme von $^1/_{100}$ der Gewichtseinheit Wasser (bei Überführung von ge-

wöhnlicher Temperatur in Dampf von gewöhnlicher Temperatur), so gibt die sog.

Deutsche Formel

$$81\,C + 290\left(H - \frac{O + N}{8}\right) + 25\,S - 6\,W$$

den Heizwert des Brennstoffes mit einer für die Praxis genügenden Genauigkeit. Abweichung 2 bis 3% für Braunkohlen, ca. 1% für Steinkohlen. Nur für Kohlen gültig.

Beispiel: Heizwert der Kohle Zollverein (s. oben) 7624 WE.

i) Kalorimetrische Heizwertbestimmung. In einem Verbrennungskalorimeter, dessen Verbrennungskammer als »kalorimetrische Bombe« ausgebildet ist (Berthelot-Mahlersche Bombe), wird eine genau gewogene Menge des Brennstoffes (1 g) in verdichtetem Sauerstoff von ca. 25 Atm. Druck verbrannt. Die Zündung erfolgt durch einen feinen Draht, der durch einen elektrischen Strom zum Glühen erhitzt wird. Aus der von Minute zu Minute beobachteten Temperaturänderung des Kalorimeters vor und nach dem Versuch berechnet man die »Korrektur für Abkühlungsverluste während des Versuchs«. Die beobachtete Temperaturerhöhung wird nach entsprechender Korrektur mit dem Gesamtwasserwert des Kalorimeters multipliziert und ergibt so die beobachtete Wärmemenge. Von dieser wird die zum Zünden eingeführte Wärmemenge (ca. 10 cal.) und ferner die bei der Verbrennung von Schwefel zu Schwefelsäure[1]) sowie die bei der Verbrennung des Stickstoffs zu Salpetersäure gebildete Wärmemenge in Abzug gebracht. Letztere erfährt man nach dem Öffnen der Bombe und sorgfältigem Ausspülen durch Titration der ge-

[1]) In der Bombe entsteht verdünnte Schwefelsäure, in der Feuerung dagegen gasförmige schweflige Säure. Für jedes Prozent Schwefel werden daher in der Bombe 22,5 cal. mehr entwickelt als in der Feuerung. Daher die »Korrektur für Bildung von Schwefelsäure«. Für 1 mgr. Schwefelsäure (H_2SO_4) sind 0,735, für 1 mgr. Salpetersäure (HNO_3) 0,227 cal. in Abzug zu bringen (Ztschr. f. angew. Chem. 1900, Heft 49 und 50).

bildeten Säuren, die sich in der Bombe mit dem gebildeten Wasser niedergeschlagen haben. Da das Verbrennungswasser sich in der Bombe flüssig niederschlägt, in der Feuerung aber dampfförmig entweicht, so ist von dem Resultat die Verdampfungswärme des Verbrennungswassers (einschließlich des Wassergehaltes der Kohle) in Abzug zu bringen. Die Menge des Verbrennungswassers ergibt sich aus der Elementaranalyse, seine Verdampfungswärme durch Multiplikation mit 600.

Beispiel: Ruhrkohle, Zeche Zollverein.

Gesamtwasserwert des Kalorimeters . . . . . 3000 g
Angewandte Menge der Kohle . . . . . 1,000 »

Versuch.

Minuten	Temperatur		
0	17,900		
		0,010	
1	17,910	0,010	−0,009
2	17,920	0,006	$= V_1$
3	17,926	0,009	
4	17,935		
$4^1/_2$	Zündung	$t = {}^1/_2$	
5	18,700	$t_1 = {}^3/_2$	
6	20,400		
7	20,560	$t_2 = 2$	
8	20,571	0,006	
9	20,565	0,008	+0,007
10	20,557	0,007	$= V_2$
11	20,550	0,007	
12	20,543	0,007	
13	20,536		

Berechnung.

Max. Temperatur . .	°C	20,571
Anf.-Temperatur . .	°C	17,935
Temp.-Erhöhg. . . .	°C	2,636
Korr. f. Abkühlg. . .	°C	+0,008
Wirkl. T.-Erhöhg. . .	°C	2,644
Wasserwert	g	3000
Beob. Wärmemenge	cal.	7,932
Korr. f. Zündg. und Bildg. v. H_2SO_4 u. HNO_3	cal.	− 51
Verbrennungswärme	cal.	7881
Verdampf.-Wärme d. Verbr.-Wassers	cal.	− 270
Heizwert	WE	7611

$$\text{Korr.} = V_1\, t + \frac{V_1 + V_2}{2}\, t_1 + V_2\, t_2$$

$$= -0{,}009 \cdot {}^1/_2 + \frac{0{,}007 - 0{,}009}{2} \cdot {}^3/_2 + 0{,}007 \cdot 2 = +0{,}008.$$

Korr. für Zündung = − 10 cal.
Korr. für Bildung von H_2SO_4 und HNO_3 = − 41 cal.
Verbrennungswasser von 1 g der Kohle = 0,4500 g.
Verdampfungswärme desselben = 0,45 600 = 270 cal.

B. Untersuchung von Gasen.

Gasanalyse mit der Bunte-Bürette.

171.

Apparate zur Gasanalyse. Zwei Büretten mit Zubehör, Gestell, Druck- und Saugflasche, Klammern usw. Zur fraktionierten Verbrennung von Wasserstoff: schwer schmelzbare Glasröhrchen, am besten Quarzglasröhrchen, mit Palladiumdraht. Für Methanbestimmung (Verpuffung): Explosionsbürette oder Explosionspipette, ein Bunsensches Tauchelement und ein Induktionsapparat. Außerdem sind erforderlich ein Bunsenbrenner, dickwandiger Gummischlauch sowie Quetschhähne.

Reagenzien zur Gasanalyse. Kalilauge 1:3 zur Absorption von Kohlensäure. Alkalische Pyrogallollösung, stets frisch gemischt aus 3 Vol. Kalilauge 1:3 und 1 Vol. Pyrogallussäurelösung 1:5, für Sauerstoff. Konzentrierte Lösung von Kupferchlorür in konzentrierter Salzsäure, für Kohlenoxyd. Gesättigtes Bromwasser für schwere Kohlenwasserstoffe. $^1/_{100}$ N.-Jodlösung, 1,27 gr Jod mit Jodkalium im Liter gelöst enthaltend, für Schwefelwasserstoff. Normalsäure und Normalkali, ferner $^1/_{10}$ N.-Säure und $^1/_{10}$ N.-Kali für Ammoniak.

172.

Das Arbeiten mit der Bürette.

Vorbemerkungen: Es ist bei den Büretten darauf zu achten, daß die Röhre am unteren Hahn so eng (kapillar) ist, daß Wasser bei geschlossenem Hahn auch beim Schütteln der Bürette nicht aus derselben ausfließt. Der Dreiweghahn muß sich in eine Zwischenstellung bringen lassen, bei welcher alle drei Öffnungen verschlossen sind; dies ist nicht der Fall, wenn die Bohrungen zu weit sind. Die Hähne werden sorgfältig mit einem zusammengeschmolzenen Gemenge von 2 Teilen Paragummi, 2 Teilen Bienenwachs und 10 Teilen Talg geschmiert. Man prüft die Bürette auf dichten Schluß, indem man in derselben eine starke Luftverdünnung herstellt, durch kräftiges Absaugen, oder, indem man die Bürette halb mit Kohlensäure, halb mit Luft füllt, dann 2 bis 3 ccm Kalilauge einziehen läßt und den unteren Hahn schließt. Durch Umschütteln wird die Kohlensäure absorbiert und so ein

ziemlich starker Unterdruck in der Bürette erzeugt; auch beim längeren Stehen muß die Flüssigkeit in der oberen und unteren Kapillare innerhalb der Bürette stehen bleiben. Beim Arbeiten mit der Bürette ist vor allen Dingen darauf zu achten, daß während der Dauer der Analyse die Temperatur des Gases völlig gleichbleibt. Das Sperrwasser muß genau die Temperatur des Arbeitsraumes haben, und dieser darf während der Analyse keinen Temperaturschwankungen unterworfen sein. Eine Temperaturänderung um 2° entspricht einer Volumveränderung um rd. 1%. Die Bürette ist daher niemals am Meßrohr, sondern bei allen Manipulationen stets am Trichteraufsatz bzw. an den Kapillaransätzen der beiden Hähne anzufassen. Eine geringe Differenz des Wasserstandes im Trichter beim Einstellen des Druckes kommt viel weniger in Betracht, da 1 cm Wasserdruck nur einer Volumveränderung von 0,1% entspricht. Die Teilung der Bürette ist durch Ausfließenlassen und Wägen des Wassers von 10 zu 10 ccm zu prüfen; die Kapillare gehört nicht zum Meßraum.

Bei der Anwendung der Reagenzien ist darauf zu achten, daß bei Gegenwart in Wasser leicht löslicher Gase, z. B. Kohlensäure, schwere Kohlenwasserstoffe, möglichst wenig Wasser bzw. Absorptionsmittel mit dem Gase in Berührung kommt. Man läßt also nach der Absorption Wasser zuerst von unten aufsteigen und stellt alsdann den Arbeitsdruck durch Drehen des Dreiweghahnes und Verbinden der Bürette mit dem Wasser im Trichteraufsatz her.

Vor jeder Ablesung ist der Trichter mit Wasser bis zur Marke zu füllen und durch Öffnen des oberen Hahnes der Druck einzustellen. Von dieser Einstellung bis zum Ablesen wartet man am besten eine ganz bestimmte Zeit, mindestens aber 1 Minute, bis die Oberfläche des Sperrwassers nicht mehr merklich steigt.

173.

Entnahme der Gasproben. Bei der Probeentnahme von Gasen, die unter Druck stehen, verbindet man den Dreiweghahn (Stellung ⊤) der leeren Bürette mit der Probeentnahmestelle und läßt durch den unteren Hahn so lange Gas

entweichen, bis der Luftinhalt der Bürette durch das Gas verdrängt ist; man schließt alsdann zuerst den unteren Hahn, sodann durch rasches Umdrehen den oberen Dreiweghahn. Der Trichter ist hierbei mit Wasser gefüllt. Oder die mit Wasser gefüllte Bürette wird durch den Dreiweghahn (⊔) mit der Entnahmestelle verbunden; man läßt durch den etwas Wasser enthaltenden Trichter so viel Gas entweichen, daß die Luft aus den Verbindungsschläuchen verdrängt ist, dreht den Dreiweghahn um (⊓), öffnet den unteren Hahn, bis das Wasser etwas unter die Nullmarke abgelaufen ist, schließt den oberen und dann den unteren Hahn. Steht das Gas unter Unterdruck (Rauchgase, Heizgase usw.), so geschieht die Entnahme mittels Saugballs, Wassersaugflasche oder Wasserstrahlpumpe. Die Saugvorrichtung wird mit der unteren Hahnkapillare verbunden. Bei Verwendung des Saugballes tut man gut, beim Zusammenpressen den Gummischlauch, der die Verbindung mit der Bürette herstellt, gleichzeitig durch einen Knick zu schließen, um ein Zurücktreten von Gas aus dem Sauger in die Bürette zu vermeiden, da die Bälle nicht immer ganz zuverlässig arbeiten.

174.

Abmessen des Gasvolumens in der Bürette. Der Dreiweghahn wird in Zwischenstellung gebracht, d. h. so gedreht, daß keine der beiden Bohrungen mit den Kapillaren kommuniziert. Der Trichter wird bis zur Marke mit Wasser aus der Druckflasche gefüllt. Hierauf wird der vollständig mit Wasser gefüllte Gummischlauch der Druckflasche mit dem unteren Hahn verbunden; nach Öffnen des Quetschhahnes läßt man das Wasser aufsteigen bis etwa 0,2 ccm unter der Nullmarke. Man öffnet sodann den Dreiweghahn, es entweicht ein Teil des Gases, und es findet Druckausgleich statt. Dabei fließt etwas Wasser nach, so daß hierdurch gewöhnlich die Einstellung auf die Nullmarke erfolgt. Der Stand des Wassers wird abgelesen und notiert; über Null ohne Zeichen, unter Null +. Nach dem Abmessen wird der Dorn des Dreiweghahnes mit einem kurzen Stückchen Schlauch versehen. Darauf läßt man Wasser aus dem Trichteraufsatz durch den Schlauch aus-

fließen und verschließt dabei die Mündung desselben mit einem kleinen Glasstäbchen. Solange der Dreiweghahn nicht benutzt wird, soll die Bohrung des Dornes in den Trichter münden (Stellung ⊥).

Zum Einbringen eines Absorptionsmittels in die Bürette saugt man die Sperrflüssigkeit mittels der Saugflasche ab. Man hält während des Saugens den unteren Glashahn fest, um sofort schließen zu können, wenn die Wasseroberfläche in die untere Kapillare eintritt. Um ein Abhebern der Flüssigkeit aus der Saugflasche zu vermeiden, saugt man nach dem Abnehmen des Schlauches von der Bürette die Flüssigkeit in die Saugflasche zurück. Das Absorptionsmittel läßt man aus einem untergehaltenen Porzellanschälchen in die Bürette eintreten.

175.

Die Bestandteile eines Gasgemisches werden in nachstehender Reihenfolge bestimmt:

I. Feuergase (Verbrennungsgase, Rauchgase).

1. Kohlensäure,
2. Sauerstoff
3. Kohlenoxyd
4. Stickstoff (Rest).

II. Leuchtgas.

a) durch Absorption:
1. Kohlensäure,
2. Schwere Kohlenwasserstoffe
3. Sauerstoff,
4. Kohlenoxyd,

b) durch Verbrennung:
5. Wasserstoff,
6. Methan,
7. Stickstoff (Rest).

1. Kohlensäure, CO_2. Die Absorption der Kohlensäure geschieht mittels Kalilauge 1 : 3 (1 Gewichtsteil Stangenkali in 3 Gewichtsteilen Wasser gelöst), der gewöhnlichen käuflichen Kalilauge von 27° B = 1,231 spez. Gewicht; 1 ccm der selben absorbiert etwa 90 bis 100 ccm CO_2. Die Absorption geschieht sehr rasch, und es genügt ein einmaliges Bespülen der Wandungen mit der Lauge. Nach der Absorption läßt man so viel Wasser von unten aufsteigen, als aufgesogen wird, dann langsam von oben nachfließen zur Einstellung des Ar-

beitsdruckes, und liest ab. (Bei Rohgas ist der Schwefelwasserstoff vorher bei der Probenahme durch ein vorgelegtes Rohr mit Kupfervitriol-Bimsstein oder durch eine Waschflasche mit schwach saurer Bleizuckerlösung zu entfernen.)

2. Schwere Kohlenwasserstoffe, $C_m H_n$. Das Sperrwasser wird möglichst vollständig abgesaugt; zur Entfernung der Kalilauge werden die Wandungen mit wenig Wasser von oben gespült und dieses wieder abgesaugt. Zur Absorption der $C_m H_n$ läßt man ca. 10 ccm Bromwasser in die Bürette steigen und schüttelt um. (Das Bromwasser wird hergestellt, indem in einer mit Glasstöpsel versehenen Flasche zu destilliertem Wasser einige Kubikzentimeter Brom zugesetzt werden.) Außer Äthylen werden die sämtlichen ungesättigten Kohlenwasserstoffe absorbiert. Benzol und die anderen Lichtgeber werden durch die entstehenden Bromide gelöst und so mit diesen entfernt. Sollte nach dem Schütteln das Gas nicht mehr durch Bromdämpfe gelbbraun gefärbt erscheinen, so ist das Wasser abzusaugen und durch frisches Bromwasser zu ersetzen. Ist die Absorption vollendet (Bromdämpfe in der Bürette!), so saugt man das Sperrwasser ab (Kalilauge in der Saugflasche!), zieht etwa 1 ccm Kalilauge in die Bürette, schüttelt zur Absorption der Bromdämpfe um, läßt Wasser von oben nachfließen zur Einstellung des Arbeitsdrucks und liest ab.

3. Sauerstoff. Die Absorption des Sauerstoffs geschieht durch pyrogallussaures Kali in stark alkalischer Lösung. Man läßt erst 1 Vol. Pyrogallollösung 1 : 5, dann 3 Vol. Kalilauge 1 : 3 eintreten, im ganzen etwa 10 ccm der Mischung. Nach etwa 5 Minuten langem kräftigem Schütteln läßt man durch den Trichter Wasser nachtreten bis der Druckausgleich erfolgt ist, schüttelt nochmals und wiederholt dies so lange, bis kein Wasser mehr eintritt. Um die Ablesung nun vornehmen zu können, läßt man die dunkle Flüssigkeit durch den unteren Hahn abfließen, während man durch den oberen Hahn an den Wandungen entlang Wasser eintreten läßt, bis eine Schicht klaren Wassers auf der dunklen Flüssigkeit steht. Nach Einstellung des Druckes wird abgelesen.

Für genaue Sauerstoffbestimmungen ist die titrimetrische Methode anzuwenden (S. 114).

4. Kohlenoxyd. Das Sperrwasser wird abgesaugt, nachgewaschen und wieder abgesaugt. Dann läßt man etwa 10 ccm der salzsauren Kupferchlorürlösung eintreten, schüttelt etwa 1 Minute durch und saugt die Lösung ab. Zum Absaugen der Kupferchlorürlösung stelle man durch kräftiges Saugen in der Flasche erst ein gutes Vakuum her und öffne den Hahn vorsichtig, da schon ein beträchtlicher Unterdruck in der Bürette herrscht. Die Kupferchlorürlösung wird durch frische ersetzt und wie eben behandelt; dies wiederholt man noch einmal. Nachdem das Kupferchlorür wieder abgesaugt ist, gibt man in den Trichter 3 bis 4 ccm konzentrierte Salzsäure, die man langsam eintreten und an den Wandungen herabfließen läßt, darauf Wasser in gleicher Weise, so daß sich in der Bürette drei Schichten bilden: Kupferchlorürlösung, Salzsäure, Wasser. Diese Lösungen werden wieder abgesaugt; man wäscht mit Wasser nach und saugt nochmals ab. Sodann werden 1 bis 2 ccm Kalilauge in die Bürette eingesogen und umgeschüttelt zur Absorption der Salzsäuredämpfe. Nun läßt man Wasser eintreten, stellt den Druck wieder ein und liest ab.

5. Wasserstoff. In dem aus nichtabsorbierbaren Gasen (Wasserstoff, Methan und Stickstoff) bestehenden »Gasrest« wird Wasserstoff durch fraktionierte Verbrennung bestimmt. Die Ausführung der Bestimmung geschieht mittels zweier Büretten. Etwa 20 bis 22 ccm des Gasrestes werden nach Einstellung des Druckes genau abgemessen und mit einer zur Verbrennung des Wasserstoffs mehr als ausreichenden Menge Luft versetzt. Das Einsaugen von Luft geschieht in der Weise, daß zubächst der untere Hahn, dann der obere (⊓) geöffnet wird, wodurch das Wasser ausläuft und Luft in die Bürette eintritt. Ist der Wasserspiegel bis etwa 105 ccm, d. h. 5 ccm unter Null (+ 5) abgelaufen, so schließt man rasch den oberen Hahn und dann den unteren, mischt die Gase durch Schütteln gleichmäßig durch, stellt den Druck ein und liest das Volumen ab. Aus dem Trichter der Bürette wird nun das

Wasser entfernt und aus der Winkelbohrung des Dreiweghahnes das Wasser ausgeblasen. Die Hilfsbürette wird mit Wasser bis zur Kapillare gefüllt am gleichen Stativ in eine Klammer befestigt und nun das Palladiumröhrchen zwischen die Dorne der Dreiweghähne der beiden Büretten mittels dickwandiger, gut schließender, kurzer Schlauchstücke befestigt. (Stellung: Hilfsbürette ⌊ Palladiumrohr ⌋ Meßbürette.)

Der zur Verbrennung dienende Palladiumdraht ist 100 mm lang und 0,5 mm stark; er wird viermal zusammengelegt, so daß die Enden in der Mitte liegen, und in ein schwer schmelzbares Glasröhrchen oder besser ein Röhrchen aus durchsichtigem Quarz gesteckt. Dasselbe ist 10 cm lang, von 3 mm innerem und etwa 5 mm äußerem Durchmesser. In der Mitte läßt man dasselbe durch Erhitzen auf etwa 2,5 mm zusammenfallen. Im verengten Teil wird der Draht eingeklemmt, der übrige Raum des Röhrchens beiderseits mit langfaserigem Asbest lose ausgefüllt.

Die Dreiweghähne werden nun beide in Zwischenstellung gebracht, d. h. um 45° gedreht, so daß keine der Bohrungen offen ist. Der Trichter der Meßbürette wird mit Wasser gefüllt und in der Bürette durch vorübergehendes Öffnen des unteren Hahnes Unterdruck erzeugt. Beide Dreiweghähne werden nun rasch gleichzeitig herumgedreht (⌈ ⌉), so daß das Palladiumröhrchen mit dem Meßraum in Verbindung steht. Beim Erhitzen des Palladiumrohres wird die Luft ausgedehnt und das in der oberen Kapillare befindliche Wasser in die Bürette zurückgedrängt. Man schließt den Gummischlauch der Druckflasche an den unteren Hahn der Meßbürette an, öffnet diesen und erwärmt das Röhrchen an der Verengerung mittels kleiner Flamme so weit, daß an der Flamme die vom heißen Glas herrührende (Natrium-)Färbung erscheint. Nun wird der untere Hahn der Hilfsbürette geöffnet, so daß das Gas in mäßig raschem Strome aus der Meß- in die Hilfsbürette hinübergedrückt wird. Der Wasserausfluß wird hierbei so geregelt, daß das Wasser im Strahl, nicht in Tropfen ausfließt und der Draht an dem Ende, an welchem der Gasstrom auf ihn trifft, sich nicht bis zur Rotglut erhitzt. Sobald die Meßbürette bis an den oberen Hahn mit Wasser gefüllt ist,

schließt man rasch den unteren Hahn derselben und dann auch den der Hilfsbürette. Das Gasgemisch kann nun in gleicher Weise, aber jetzt unter anhaltendem Erwärmen des Palladiumrohres, zurückgeführt werden. Nachdem vollständiger Temperaturausgleich eingetreten ist, wird der Druck eingestellt und die Kontraktion bestimmt.

Beispiel:	Angewandter Gasrest	22,2 ccm
	Mit Luft bis	+ 5,3 »
	Nach der Verbrennung	13,7 »
	Kontraktion	19,0 ccm.

Es sei nun der Stand nach der Kohlenoxydbestimmung 15,0 gewesen, der Gasrest also 85,0 ccm. Würde der ganze Gasrest zur Wasserstoffbestimmung verwendet worden sein, so betrüge die Kontraktion:

$$22{,}2 : 19{,}0 = 85{,}0 : x$$
$$x = 72{,}8.$$

$^2/_3$ dieses Volumens waren Wasserstoff, $^1/_3$ der zur Verbrennung nötige Sauerstoff;

gasförmig als flüssiges Wasser abgeschieden

$$2\,H_2 + O_2 \quad \cdot \quad = \quad 2\,H_2O$$

Demnach waren in 85 ccm Gasrest, entsprechend 100 ccm des ursprünglichen Gases $^2/_3 \cdot 72{,}8 = 48{,}5$ ccm, oder 48,5% Wasserstoff.

Methan wird, wenn der Draht nicht über schwache Rotglut erhitzt wird, hierbei nicht mit verbrannt, kann jedoch zum kleinen Teil mit verbrennen, wenn der Draht zum starken Glühen kommt oder das Gasgemisch sehr langsam durch das heiße Röhrchen geleitet wird.

Zur Kontrolle wird der nach der Verbrennung übriggebliebene Sauerstoff bestimmt. Der Sauerstoffrest, von der aus der zugesetzten Luft berechneten Sauerstoffmenge abgezogen, gibt den Sauerstoffverbrauch bei der Verbrennung; derselbe muß gleich $^1/_3$ der eingetretenen Kontraktion sein.

6. Methan. Das Methan wird durch Explosion eines Teiles des Gasrestes bestimmt. 12 bis 15 ccm Gasrest werden

in der Explosionsbürette nach Einstellen des Druckes genau abgemessen, und man saugt alsdann, wie bei der Wasserstoffbestimmung, einen Überschuß an Luft dazu. Nach dem Umschütteln wird der Druck eingestellt und das Volumen abgelesen. Das noch in der Bürette befindliche Sperrwasser wird abgesaugt und sodann die Entzündung durch den elektrischen Funken mittels Tauchelements und Induktors bewirkt. Nach Einstellung des Druckes wird die durch die Verbrennung eingetretene Kontraktion abgelesen; sodann saugt man ab, läßt 1 bis 2 ccm Kalilauge einziehen, benetzt damit die Wandungen, läßt von oben unter Spülen der Wände langsam Wasser nachtreten, stellt den Druck ein und bestimmt die Gesamtkontraktion. Dieselbe setzt sich zusammen aus dem unter Wasser- und Kohlensäurebildung verbrannten Wasserstoff- und Methanvolumen und dem bei der Verbrennung verbrauchten Sauerstoff. Zieht man von der Gesamtkontraktion den auf Wasserstoff treffenden Betrag (aus der vorhergehenden Bestimmung) ab, so trifft der Rest auf Methan.

Nach der Gleichung:

$$\underset{1\ \text{Vol.}}{CH_4} + \underset{2\ \text{Vol.}}{2\,O_2} = \underset{0}{CO_2} + \underset{0}{2\,H_2O}$$

verschwinden beim Verbrennen von 1 Vol. Methan nach Absorption der Kohlensäure und Verdichtung des Wassers 3 Volumen Gas; ⅓ der Kontraktion ist demnach gleich dem vorhandenen Methan.

Beispiel einer Leuchtgasan~~lage~~alyse.

I. Absorption.

Stand	0,0	>	2,0 ccm	entspr.	2,0 % CO_2
Kali	2,0	>	4,0 »	»	4,0 % C_nH_m
Brom	6,0	>	0,4 »	»	0,4 % O_2
Pyrogallol	6,4	>	8,6 »	»	8,6 % CO
Kupferchlorür	15,0	>	85,0 »	»	85,0 % Gasrest
Rest bis	100,0				
			Summe 100,0 ccm	entspr.	100,0 % Gas

II. Wasserstoffbestimmung durch fraktionierte Verbrennung.

Stand (Gasrest)	80,0	Angewandt Gasrest	20,0 ccm	
+ Luft +	1,0	» Luft	81,0 »	
		entsprechend O_2	16,9 »	
Verbrennung	16,5	Kontraktion	17,5 »	
		für 85 ccm Gasrest	74,4 »	
		entsprechend H_2	49,6 »	od. % H_2
		Sauerstoffrest	11.1 »	
Pyrogallol	27,6	Sauerstoffverbrauch	5,8 »	

III. Methanbestimmung durch Explosion.

Stand (Gasrest)	88,0	Angewandt Gasrest	12,0 ccm	
+ Luft +	1,5	» Luft	89,5 »	
		entsprechend O_2	18,7 »	
Explosion	17,8	Kontraktion	19,3 »	
Kali	22,3	Kohlensäure	4,5 »	
		Gesamtkontraktion	23,8 »	
		für 85 ccm Gasrest	168,9 »	
		Wasserstoffkontrakt.	74,4 »	
		Methankontraktion	94,5 »	
		Methan	31,5 »	od. % CH_4
		Sauerstoffrest	6,2 »	
Pyrogallol	28,5	Sauerstoffverbrauch	12,5 »	

Zusammensetzung des Gases.

CO_2	Kohlensäure	2,0 Vol. %
C_nH_m	Schwere Kohlenwasserstoffe	4,0 » »
O_2	Sauerstoff	0,4 » »
C_0	Kohlenoxyd	8,6 » »
H_2	Wasserstoff	49,6 » »
CH_4	Methan	31,5 » »
N_2	Stickstoff (als Rest)	3,9 » »
		100,0 Vol. %

176.

Einzelbestimmungen nach besonderen Methoden.

Stickstoff: Volumetrische Bestimmung nach Jaeger, Journ. f. Gasbeleuchtung 1898, S. 764.

Sauerstoff: Titrimetrische Bestimmung nach Lubberger, Journ. f. Gasbel. 1898, S. 695.

Schwefelwasserstoff: Titrimetrische Bestimmung nach Bunte, Journ. f. Gasbel. 1888, S. 899, und 1889, S. 159.

Äthylen und Benzol: Titrimetrische Bestimmung nach Haber-Oechelhaeuser, Journ. f. Gasbel. 1896, S. 804. 1900, S. 349.

Ammoniak: Titrimetrische Bestimmung nach Tieftrunk oder Knublauch, Journ. f. Gasbel. 1878, S. 289, und 1881, S. 153.

Cyan: Titrimetrische Bestimmung nach Drehschmidt, Journ. f. Gasbel. 1892, S. 268; Feld, Journ. f. Gasbel. 1903, S. 644.

Naphthalin im Gas: Bestimmung nach der Methode von J. Rutten, modifiziert von E. Schlumberger.

[Teerdampf: Bestimmung nach Leybold, Journ. f. Gasbel. 1894, S. 551.]

Bemerkung: Azetylen kann gleich den schweren Kohlenwasserstoffen, mit denen es chemisch nahe verwandt ist, durch Bromwasser oder rauchende Schwefelsäure absorbiert werden. Es kann auch durch ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür oder ammoniakalische Lösung von Silbernitrat absorbiert werden.

Stickstoffbestimmung (volumetrisch).

100 ccm Leuchtgas werden abgemessen und durch Überleiten über glühendes Kupferoxyd verbrannt. Die Verbrennungsprodukte werden absorbiert und der zurückbleibende Stickstoff gemessen.

Zur Ausführung der Bestimmung dient die Jägersche Bürette, die in ihrem oberen Teil verengt ist, um genaue Ablesungen kleiner Volumina zu ermöglichen. Sie faßt 100 ccm und ist in Zehntelkubikzentimeter geteilt. Unten ist sie wie die Buntebürette mit einfachem Hahn und Kapillare versehen, oben hat sie einen Trichteraufsatz und einen Dreiweghahn mit seitlich angesetzter Kapillare und ⊢ Bohrung im Küken. Das untere Ende ist durch einen Schlauch mit einem Niveaugefäß verbunden wie die Bürette im Orsatapparat.

Das Kupferoxydröhrchen, zweckmäßig aus geschmolzenem Quarz hergestellt, ist etwa 15 cm lang und in seinem mittleren Teil etwa 8 mm weit. Das eine Ende ist kapillar, das andere so weit verengt, daß von dort aus noch die Füllung mit Kupferoxyd möglich ist. Der mittlere weitere Teil enthält zwischen einigen Asbestfasern eine etwa 5 cm lange Schicht von abgesiebtem Kupferoxydpulver (Korngröße wie grobes Jagdpulver).

Zur Aufnahme des Gases beim Überleiten dient eine Hempelpipette, deren Kapillare zweckmäßig mit einem Dreiweghahn mit Längsbohrung im Küken versehen ist. Die Pipette wird zur Absorption der entstehenden Kohlensäure mit Kalilauge gefüllt.

Vor der Verwendung des Apparates wird das freie Volumen des Röhrchens und der kapillaren Verbindungsstücke zwischen den Apparaten bestimmt. Das kann in der Weise geschehen, daß nach Zusammensetzen des Apparates in der Bürette ca. 5 ccm Luft genau abgemessen werden, worauf bei Hahnstellung ⊥ vom Dreiweghahn der Bürette aus Kohlensäure einige Zeit durch das Kupferoxydröhrchen geleitet wird. Darauf wird bei Hahnstellung ⊤ nach Drehung des Hahns an der Pipette um 90° die Luft in der Bürette nach der Kalipipette gedrückt und einigemal durch das Kupferoxydrohr hin und her geführt. Nach Zurücksaugen wird die durch Absorption der Kohlensäure eingetretene Volumenverminderung abgelesen. $^1/_5$ dieser Volumenverminderung ist der Sauerstoffgehalt der Luft, die beim Gebrauch des Apparates sich im Kupferoxydröhrchen und in den kapillaren Anschlußstücken befindet. Dieser Sauerstoff verschwindet bei der Stickstoffbestimmung und gibt eine Volumenverminderung, um welche die Stickstoffmenge in der Bürette zu niedrig abgelesen wird. Es muß daher dieses Volumen zu dem abgelesenen Stickstoff hinzugezählt werden.

Zur Bestimmung des Stickstoffes im Leuchtgas werden 100 ccm Gas abgemessen und durch häufiges, langsam auszuführendes Überleiten über das zum starken Glühen erhitzte Kupferoxyd verbrannt. Das Überleiten muß so lange fortgesetzt werden, bis keine weitere Volumenverminderung

eintritt. Ist das erreicht, so läßt man abkühlen, stellt den Arbeitsdruck ein und liest ab, worauf die Korrektur (s. oben) angebracht wird. Ist der Stickstoffgehalt sehr klein, so werden zum Gas einige Kubikzentimeter Luft genau hinzugemessen und am Schluß deren Stickstoff mit $^{79}/_{100}$ des zugemessenen Luftvolumens vom abgelesenen Stickstoff in Abzug gebracht.

177.

Sauerstoff. Titrimetrische Bestimmung.

Erforderliche Lösungen:

1. Jodkaliumlösung: 10 g Ätznatron, 35 g Seignettesalz (kristallisiert) und 8,5 g Jodkalium werden zu 300 ccm gelöst. Um die Ausscheidung von Jod bezw. die Bildung von jodsauren Salzen zu vermeiden, bringt man in die Vorratsflasche ein Stück blankes Silberblech.

2. 10 g Manganchlorür auf 100 ccm. Zur Vermeidung der Oxydation mit einem Tropfen Salzsäure angesäuert.

3. Natriumthiosulfatlösung ($^1/_{50}$ normal), 4,96 g Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$) zu 1000 ccm gelöst. 1 ccm entspricht 0,12 ccm Sauerstoff, feucht bei 15° und 760 mm Quecksilberdruck.

4. Luftfreies Wasser. Granuliertes Zink wird mit Wasser übergossen, dem man 1 bis 2 Tropfen Kupfervitriollösung zugesetzt hat; nach $^1/_4$ Stunde läßt man die Flüssigkeit ablaufen und wäscht mit Wasser aus Derart behandeltes Zink füllt man in eine zweifach tubulierte Woulffsche Flasche von $^1/_2$ l Inhalt. Durch den einen Tubus führt ein Rohr (*a*) bis zum Boden des Gefäßes, unten durch einen Wattebausch gegen das Eindringen von Zinkoxydflocken geschützt; oben ist das Rohr mit einem etwa 10 cm langen Gummischlauch nebst Quetschhahn versehen. Der zweite Tubus ist in doppelt durchbohrtem Stopfen mit zwei kurzen Röhren versehen, von denen die eine (*b*) etwas in die Flasche hineinragt, die andere (*c*) mit dem Stopfen glatt abschneidet und oben mit Gummischlauch und Glasstab verschlossen ist. Die Flasche wird mit Wasser gefüllt, das man zunächst mit Leuchtgas sättigt, indem man das Gas durch *a* einleitet und durch *c* mittels Saugapparats absaugt. Durch Aufstoßen der Flasche entfernt man zwischen den Zinkstückchen sitzende Gas- und Luftblasen. Man verbindet nun Rohr *b* mit dem Schlauch der zur Buntebürette gehörenden Druckflasche. Durch Lüften des Stopfens *c* läßt man die oben angesammelten Gase ent-

weichen. Nach einigen Stunden ist das Wasser in der Flasche sauerstofffrei. Zur Entnahme läßt man bei *b* Wasser eintreten und entnimmt es bei *a* durch Anschließen des vollständig mit Wasser gefüllten Schlauches an die Bürette.

Mittels des luftfreien Wassers werden 100 ccm des Gases in der Bürette abgemessen und das Sperrwasser wieder abgesaugt. Durch den oberen Hahn läßt man sodann 1 ccm Manganchlorürlösung, durch den unteren 3 ccm Jodkaliumlösung eintreten und schüttelt 5 bis 10 Minuten. Man läßt dann 1 ccm konzentrierte Salzsäure eintreten und schüttelt wiederum. Der Trichter wird mit destilliertem (luftfreies ist nicht mehr erforderlich) Wasser gefüllt und der Inhalt der Bürette vollständig in ein Becherglas gespült. Unter Zusatz von Stärkelösung wird mit $^1/_{50}$ N.-Thiosulfatlösung titriert bis zum Verschwinden der blauen Farbe. 1 ccm der verbrauchten Thiosulfatlösung entspricht 0,12 Vol.-% Sauerstoff, bei Anwendung von 100 ccm Gas.

Schwefelwasserstoff darf in dem Gas nicht enthalten sein; derselbe muß eventuell zuvor mit Bleiazetatlösung wie bei der Kohlensäurebestimmung entfernt werden.

178.

Schwefelwasserstoffbestimmung (titrimetrisch).

Das auf Schwefelwasserstoff zu prüfende Gas wird in eine vollkommen t r o c k e n e Bürette mittels Saugballs oder Aspirators eingezogen. Ein Teil des Gases wird mit der Saugflasche entfernt, so daß in der Bürette Unterdruck entsteht. Man läßt nun $^1/_{100}$N-Jodlösung in die Bürette einsteigen, bis die untere Kapillare einschließlich der Hahnbohrung gefüllt ist. Hierauf wird Stärkelösung eingesogen bis genau zum untersten Teilstrich. Unter wiederholtem Umschütteln läßt man darauf so lange Jodlösung eintreten, bis die Flüssigkeit eben blau erscheint. Die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Jodlösung liest man an der Teilung ab und mißt das zurückbleibende Gasvolumen, nachdem man in üblicher Weise den Druck eingestellt hat. Aus der verbrauchten Jodlösung und dem Volumen des Gasrestes ergibt sich der Gehalt an H_2S.

Anstatt die Titration in der Bürette vorzunehmen, kann überschüssige $^1/_{100}$ N-Jodlösung in dieselbe gebracht und der Überschuß nach dem Ausspülen der Bürette mit $^1/_{100}$ N-Thiosulfat zurücktitriert werden.

Die Jodlösung wird dargestellt durch Auflösen von 1,27 g Jod in Jodkalium auf 1 l. 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,12 ccm feuchtem Schwefelwasserstoff von 15° und 760 mm Quecksilberdruck.

Beispiel:

Stand der Stärkelösung . . .	ccm +9,9	9,9 ccm — 2,8 »	
Nach Zugabe der Jodlösung . .	+2,8	Verbrauchte Jodlösung 7,1 ccm	H_2S . = 0,85 ccm
Stand nach Einstellung des Druckes . .	2,6		Gas ohne H_2S = 97,4 »

Angewandtes Gasvolumen = 98,25 ccm

Daraus Prozentgehalt des Gases an Schwefelwasserstoff:

$$98{,}25 : 0{,}85 = 100 : x$$
$$x = \underline{0{,}87\%\ H_2S.}$$

179.

Bestimmung von Äthylen neben Benzol im Leuchtgas.

Die Bestimmung beruht auf der Ermittlung des Gehaltes an Benzol + Äthylen durch Absorption mittels Broms und der Bestimmung des Äthylens aus dem Bromverbrauch, woraus sich durch Subtraktion der Benzolgehalt ergibt.

In einer Probe des Gases (100 ccm) wird zunächst nach der in Nr. 175 Ziffer 1 u. 2 angegebenen Methode das Volumen von Äthylen- und Benzoldampf zusammen ermittelt.

Gleichzeitig werden in einer zweiten Bürette ca. 90 ccm des zu untersuchenden Gases in der üblichen Weise genau abgemessen. Hierauf wird die Bürette bis zum Hahn leergesaugt und nach einigen Minuten, nachdem das Wasser

zusammengeflossen, dasselbe abermals bis zum Hahn abgenutscht. Alsdann werden ca. 35 ccm halbgesättigtes Bromwasser aus der Flasche in ein Porzellannäpfchen gegossen, 10 bis 15 ccm in der Bürette eingesogen und der Stand abgelesen; nach erfolgter Ablesung wird von unten her etwas Wasser nachgesogen, welches das in der unteren Kapillare noch vorhandene Bromwasser noch in die Bürette spült. Die Bürette wird nun etwa 2 Minuten geschüttelt. Nach dem Umschütteln muß noch ein reichlicher Überschuß von Brom in der Bürette sein. Nach 2 bis 3 Minuten läßt man starke Jodkaliumlösung eintreten und schüttelt kräftig durch. Der ganze Inhalt der Bürette wird nun mit destilliertem Wasser quantitativ in ein Becherglas gespült und der Gehalt an freiem Jod mit $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat zurücktitriert.

Darauf verfährt man mit dem gleichen Bromwasser (frische Probe aus derselben Flasche) und derselben Bürette ohne Leuchtgas ebenso und erfährt so die dem angewandten Brom entsprechende Menge Thiosulfat. Die Differenz der bei beiden Versuchen verbrauchten Kubikzentimeter Thiosulfat entspricht dann Äthylen. 1 ccm Thiosulfat = 1,2 ccm feuchtem Äthylen von 15° und 760 mm Quecksilberdruck.

Beispiel:

In Probe I gefunden: Äthylen + Benzol = 4,1 Vol.-%.

Probe II: Gas,

Stand bei Beginn . . . . . 8,0 Angew. Gas 92,0 ccm
Nach Einsaugen von Bromwasser + 3,6
Nach Zugeben von Jodkalium. ca. 8,3
Zur Titration verbraucht = 11,35 ccm $^1/_{10}$ N-Thiosulfat

Probe III: Luft.

Zur Titration verbraucht = 13,85 » $^1/_{10}$ » »

Differenz = 2,50 ccm $^1/_{10}$ N-Thiosulfat

entsprechend 2,50 · 1,2 = 3,0 ccm Äthylen in 92 ccm Gas,

auf 100 ccm Gas also $\frac{3{,}0 \cdot 100}{92}$ % Äthylen = 3,27 Vol.-%

daher Benzoldampf = 0,83 Vol.-%

180.

Bestimmung des Ammoniaks.

Der 20 l fassende Aspirator hat eine Teilung in Liter, welche an dem seitlich angebrachten Wasserstandsglas abgelesen werden. Es wird so lange Gas durch 25 ccm der mit Rosolsäure versetzten Schwefelsäure hindurchgeleitet, bis diese rosarot gefärbt wird. Die Säure wird in zwei verschiedenen Konzentrationen verwendet. Die stärkere, vor den Kondensatoren und Skrubbern gebrauchte, wird dargestellt durch Verdünnen von 100 ccm $^1/_1$ N.-Schwefelsäure auf 4,25 l. Der Ammoniakgehalt des Gases berechnet sich dann nach der Formel $\frac{1000}{V} = g\ NH_3$ pro 100 cbm Gas, wenn V die Anzahl Liter des zur Probe gebrauchten Gases bezeichnet. Die zweite, schwächere Säure, welche nach den Skrubbern verwendet wird, stellt man aus der oben erwähnten stärkeren Säure dar durch Verdünnen derselben auf das 100 fache Volumen, z. B. von 50 ccm auf 5 l. Die Formel zur Berechnung des Ammoniaks ist dann $\frac{10}{V} = g\ NH_3$ in 100 cbm Gas.

Sollte die Säure schon nach einem geringen Gasverbrauch, z. B. 3 bis 4 l, gefärbt werden, so wendet man zur Erhöhung der Genauigkeit der Bestimmung statt 25 ccm 50 ccm Säure an; die Formeln zur Berechnung sind dann $\frac{2000}{V}$ bezw. $\frac{20}{V} = g\ NH_3$ in 100 cbm Gas. Genügen 20 l Gas nicht, um die Farbenreaktion hervorzurufen, so füllt man den Aspirator von neuem und saugt noch mehr Gas ab.

Vor Beginn des Versuches saugt man das Gas, welches sich in den kurzen Verbindungsröhren zwischen den Betriebsapparaten und der Absorptionsflasche befindet, mittels des Aspirators ab.

181.

Bestimmung des Cyans.

a) Nach Drehschmidt. Die Versuchsanordnung zur Absorption des Cyans besteht aus zwei hintereinander geschalteten Absorptionszylindern von besonderer Gestalt mit dahinter angeschlossener Gasuhr. Wenn der Gasdruck allein zur Überwindung der Widerstände nicht genügt, so wird das Gas mittels Wasserstrahlpumpe durchgesaugt. In den ersten Zylinder bringt man 15 ccm Ferrosulfatlösung (1 : 10) und 15 ccm Kalilauge (1 : 3), in den zweiten 5 ccm Ferrosulfat, 5 ccm Kalilauge und 20 ccm Wasser. Das zu untersuchende Gas wird mit einer Geschwindigkeit von etwa 70 l in der Stunde durchgeleitet; im ganzen verwendet man 100 l zur Absorption. Der Inhalt der beiden Zylinder wird nun in einen 250 ccm-Kolben gespült, bis zur Marke aufgefüllt, gut durchgeschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. Von dem Filtrat gibt man 200 ccm in einen 300 ccm-Kolben und neutralisiert die Flüssigkeit durch verdünnte Schwefelsäure, indem man ein den vorhandenen $20 \cdot \frac{200}{250} = 16$ ccm Kalilauge entsprechendes, ungefähr gleich großes, durch einen besonderen Versuch zuvor ermitteltes Volumen Säure zugibt. Man fügt noch 2 g Ammoniumsulfat hinzu, sowie 15 g Quecksilberoxyd und einige Tropfen Ammoniak und erhitzt $\frac{1}{4}$ Stunde lang zum gelinden Sieden. Nach dem Erkalten füllt man zur Marke auf, setzt noch 1,3 ccm Wasser zu, entsprechend dem Volumen des Quecksilberoxydes, und filtriert durch ein trockenes Filter. 250 ccm des Filtrats werden in einen 300 ccm-Kolben gegeben, mit 6 bis 10 ccm Ammoniak von 0,91 spez. Gew. und 7 g Zinkstaub versetzt und gut durchgeschüttelt. Man gibt dann 2 ccm Kalilauge (1 : 3) hinzu, füllt auf 301 ccm auf, schüttelt um und filtriert durch ein doppeltes Faltenfilter. Von dem Filtrat werden 200 ccm in einem $\frac{1}{2}$ l-Kolben mit 35 bis 40 ccm $^1/_{10}$ N.-Silberlösung versetzt, um alles Cyan zu binden; nach dem Versetzen mit verdünnter Salpetersäure fällt das Cyansilber aus, und man mißt nun den Überschuß der verwendeten Silberlösung zurück. Man füllt hierzu zunächst bis zur Marke auf und

filtriert nach dem Durchschütteln durch ein trockenes Filter. In 250 ccm des Filtrats (der Hälfte) titriert man das überschüssig angewandte Silber mittels $^1/_{10}$ N.-Rhodanammoniumlösung nach der Volhardschen Methode zurück, indem man 5 ccm einer konzentrierten Eisenalaunlösung hinzufügt und so lange Rhodan zugibt, bis bleibende Rotfärbung eintritt.

Die zur Bindung des Cyans erforderliche Menge $^1/_{10}$ N.-Silberlösung (n) ergibt sich aus der Differenz des angewandten Volumens Silberlösung und der als Überschuß zurückgemessenen ($2 \times$ ccm $^1/_{10}$-N Rhodanlösung).

Die Menge des im Gas vorhandenen Cyans berechnet sich dann nach der Formel:

$$n \cdot 2{,}6 \cdot \frac{9}{4} \text{ g Cyan in 100 cbm Gas.}$$

b) Nach Feld. Als Absorptionsflüssigkeit werden 20 ccm 8 n. NaOH (320 g/l), 8 ccm 2 n. $FeSO_4$ (278 g/l) und ca. 40 ccm Wasser im Zehnkugelrohr angewendet. Mittels Aspirators werden mindestens 20 l Gas durchgesaugt und das Gasvolumen genau gemessen. Die Absorptionsflüssigkeit wird mit wenig Wasser in den zur Destillation bestimmten ca. ½ l fassenden Erlenmeyerkolben gespült und mit Salzsäure oder Schwefelsäure ungefähr neutralisiert. Hierauf setzt man 5 ccm 8 n. NaOH und 30 ccm 6 n. $MgCl_2$ (610 g/l) zu und hält etwa ¼ Stunde im Kochen. Zur kochenden Flüssigkeit gibt man nun 100 ccm einer kochenden Lösung $^1/_4$ n. $HgCl_2$ (27 g/l) und läßt noch 10 bis 25 Minuten kochen. Der Kolben wird hierauf, mit Tropfenfänger und Tropftrichter versehen, an den Destillationsapparat angeschlossen. Durch den Trichter werden 30 bis 35 ccm 8 n. H_2SO_4 (400 g/l) zugesetzt und eine halbe Stunde in eine Vorlage destilliert, welche 20 ccm 2 n. NaOH (80 g/l) enthält. Das Dextillat wird mit $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$ titriert unter Zusatz von 5 ccm ¼ n. JK.

182.

Bestimmung des Gesamtschwefels.

Zur Bestimmung des Gesamtschwefels ist die von Drehschmidt ausgearbeitete Methode zu empfehlen. Dieselbe beruht auf der Verbrennung einer mittels Gasuhr gemessenen Gasmenge in geschlossenem Raume, welchem gereinigte Luft zugeführt wird, während die Verbrennungsprodukte durch Waschflaschen (Zehnkugelröhren) hindurchgesaugt werden. Als Absorptionsflüssigkeit in den Waschflaschen dienen etwa 20 ccm einer Kaliumhypobromidlösung, die aus einer 10prozentigen Pottaschelösung durch Zusatz von Brom hergestellt wird. In der Absorptionsflüssigkeit wird der zu Schwefelsäure oxydierte Schwefel als Bariumsulfat bestimmt. Anstatt der Bromlauge kann auch Wasserstoffsuperoxyd vorgelegt werden, das mit Kalilauge und Methylorange als Indikator genau neutralisiert wurde. Nach der Absorption wird die aufgenommene Schwefelsäure mit $^1/_{10}$ N.-Kalilauge und Methylorange titriert. 1 ccm $^1/_{10}$ N.-Lauge entspricht 1,6 mg Schwefel.

183.

Naphthalinbestimmung.

Man befreit das gereinigte Leuchtgas von Ammoniak mittels kaltgesättigter Zitronensäurelösung, leitet es durch das Naphthalinabsorptionsgefäß und mißt es in der Gasuhr.

Jede Berührung des Gases von der Entnahmestelle bis zur Naphthalinabsorption mit Gummischlauch oder -stopfen ist streng zu vermeiden.

Als Naphthalinabsorptionsgefäß verwendet man zweckmäßig ein Zehnkugelrohr.

Erforderliche Reagentien.

a) Pikrinsäure.
b) $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat.
c) Jodid-Jodatlösung (400 ccm H_2O, 150 g KJ, 30 g KJO_3).
d) Stärkelösung.

Oder statt b und c und d $^1/_{10}$ N.-Na OH und Phenolphthaleïn.

Titerstellung der Pikrinsäure.

Man lößt genau 2,7 g Pikrinsäure zu 250 ccm, entnimmt davon genau 100 ccm und versetzt mit genau 25 ccm Jodid-Jodatlösung, das ausgeschiedene Jod wird mittels $^1/_{10}$ N.-Thiosulfat und Stärkelösung als Indikator titriert. Die Pikrinsäure wirkt als freie einbasische Säure auf das KJ-KJO_3-Gemisch ein und macht eine äquivalente Jodmenge frei; oder man titriert 100 ccm der Pikrinsäure mit $^1/_{10}$ N.-NaOH und Phenolphthalein als Indikator; der Farbenumschlag ist nicht so auffallend wie beim Jod, läßt sich aber mittels Vergleichsproben leicht erkennen.

Ausführung einer Naphthalinbestimmung.

Man wägt genau 2,7 g derselben Pikrinsäure in das 10 Kugelrohr ein und setzt im Ganzen etwa 100 ccm Wasser zu. Es bleibt dann eine reichliche Menge Pikrinsäure ungelöst als Bodenkörper. Nun schaltet man das 10 Kugelrohr zwischen die Waschflasche mit Zitronensäurelösung und die Gasuhr und leitet 300 bis 400 l Gas hindurch. Die Geschwindigkeit soll 20 bis 30 l pro Stunde betragen. Nach Beendigung des Versuches spühlt man die Pikrinsäure und den Niederschlag quantitativ in einen 250 ccm Kolben und füllt mit destilliertem Wasser bis zur Marke auf. Nun erwärmt man den Kolben, der mit Glasstopfen verschlossen sein muß, im Wasserbad ½ Stunde lang auf 40° unter häufigem Umschütteln. Man kühlt wieder auf Zimmertemperatur ab, filtriert die Lösung durch einen mit Asbest verstopften Platinkonus mittels Saugflasche und bestimmt in einem aliquoten Teil (100 ccm) des Filtrats wie vorhin die Pikrinsäure. Die Differenz ergibt die an Naphthalin gebundene Pikrinsäure, mithin das Naphthalin selbst. Das Volumen des Pikrats wird vernachlässigt. 1 Mol. Naphthalin wird gebunden von 1 Mol. Pikrinsäure.

Beispiel: Durchgeleitete Gasmenge 265 l; Gasgeschwindigkeit 25 l/Std.

100 ccm des Filtrates und 25 ccm Jodid-Jodadlösug verbrauchten .	44,85 ccm	$^1/_{10}$ Thiosulfat
100 ccm der Pikrinsäurelösung (2,7 g auf 250 ccm) und 25 ccm Jodid-Jodatlösung verbrauchten . .	46,50 »	»
Differenz	1,65 ccm	»
auf 250 ccm Filtrat berechnet	4,12 »	»

4,12 ccm entsprechen der an Naphthalin gebundenen Pikrinsäure; d. h. gebundenes Naphthalin 0,0513 g.

Berechnet auf 100 cbm Gas 19,4 g Naphthalin.

184.

Bestimmung des spezifischen Gewichtes des Gases.

Die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Leuchtgas geschieht gewöhnlich mit dem Bunsen-Schillingschen Apparat. Die Grundlage des Apparates bildet das Gesetz, daß sich die spezifischen Gewichte zweier Gase verhalten wie die Quadrate der Ausströmungszeiten, wenn die Gase unter gleichen Bedingungen aus einer engen Öffnung in dünner Platte ausströmen. Für die Versuche wird der Apparat bei offenem seitlichen Hahn bis zur Marke am äußeren Gefäß mit Wasser von der Temperatur des Beobachtungsraumes gefüllt. Der innere Zylinder wird durch Anheben mit Luft gefüllt, der seitliche Hahn geschlossen und der Zylinder wieder eingesenkt. Der obere Hahn wird nun geöffnet, so daß die Luft durch die obere feine Öffnung ausströmt. Durch Beobachtung an der Sekundenuhr wird die Zeit zwischen dem Passieren des Wasserspiegels im Zylinder an der unteren und oberen Marke bestimmt. Der Apparat wird nun gründlich mit Leuchtgas durchgespült und mit demselben gefüllt. Die Ausströmungszeit wird dann wie bei Luft ermittelt.

Ist Z_1 die Anzahl Sekunden für die Ausströmung der Luft, Z_2 für die des Gases, so ist das spezifische Gewicht des Gases

$$s = \frac{Z_2^2}{Z_1^2}.$$

Die Temperatur des Wassers muß während des ganzen Versuches konstant sein.

Andere Apparate zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes sind die Luxsche Gaswage und der Krellsche Apparat.

185.

Bestimmung der Heizkraft des Gases
mittels des Junkersschen Kalorimeters.

Die Bestimmung der Heizkraft des Gases geschieht am zweckmäßigsten mit Hilfe des Junkersschen Kalorimeters. Das hierbei einzuhaltende Verfahren ist folgendes:

Man trägt durch Anzünden einiger Flammen zuerst Sorge, daß die betreffende Gasleitung sicher mit dem frisch hinzutretenden Gase ausgespült ist, ebenso daß der verwendete Druckregler und Gasmesser dasselbe Gas enthält, indem man die Flamme am Bunsenbrenner 10 Minuten brennen läßt. Das Kalorimeter wird aus der Wasserleitung mit Wasser gefüllt und dies einige Zeit laufen gelassen, bis ziemlich konstante Temperatur am Eingangsthermometer erreicht ist, was stets etwa 5 Minuten in Anspruch nimmt.

Nachdem gleichmäßige Temperatur erreicht ist, wird der mit etwa 110 l Konsum gespeiste Brenner eingeschoben und unter das Ablaufröhrchen einstweilen ein Becherglas zum Eintropfen des Kondenswassers gestellt. Durch Verschieben des Regulierhahns wird der Wasserzulauf so reguliert, daß die Differenz der Temperaturen des eintretenden und austretenden Wassers 12 bis 13° C beträgt. Sobald aus dem Ablaufröhrchen nun regelmäßig Kondenswasser austropft, wird unter Ablesen des Gasmessers ein gewogenes 250 ccm-Fläschchen mit Trichter oder ein enger Meßzylinder untergestellt.

Nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde, während welcher Zeit am Wasserzulauf noch kleinere Änderungen vorgenommen werden können, wird die Temperatur des austretenden Wassers beobachtet. Bleibt diese nahezu konstant, so kann mit den Messungen in der Dauer von 10 Minuten begonnen werden. Bei einer ganzen Zahl des Gasmessers wird die Sekundenuhr in Tätigkeit gesetzt und zugleich eine gewogene Glasflasche von 10 bis 11 l Inhalt unter den Wasserablauf gesetzt. Zu Anfang und jede

halbe Minute werden die beiden Thermometer am Wassereinlauf und -ablauf abgelesen und die Stände notiert. Nach genau 10 Minuten werden die Ablesungen eingestellt und bei der nächsten ganzen Zahl des Gasmessers der Wasserablauf aus der Flasche genommen. Die Flasche mit Kühlwasser wird auf der Dezimalwage abermals gewogen. Die Ablesungen können nun wiederholt und auch ein drittes Mal vorgenommen werden.

Nachdem etwa 100 bis 110 l Gas verbrannt sind, wird das Fläschchen oder der Zylinder mit dem Kondenswasser unter Ablesen des Gasmessers entfernt und abermals auf der Zentigrammwage gewogen.

Ein ganzer Versuch mit Kohlengas verläuft z. B. folgendermaßen:

Kondenswasser:

5 Uhr 20 Min.	Gasmesserstand	4 l
6 Uhr 17 Min.	»	113 l
	verbraucht	109 l Gas

Temperatur des Gasmessers	22° C
Dampfdruck des Wassers bei 22° C . . .	19,6 mm
Barometerstand	749,5 »
Glas mit Kondenswasser	199,30 g
Glas	101,80 »
Kondenswasser	97,50 g

Ausrechnung: $109 : 97{,}5 = 1000 : x$

$x = 894{,}5$ g Wasser auf 1 cbm Gas.

Verdampfungswärme: $0{,}6 \cdot 894{,}5 = 537$ Kalorien auf 1 cbm Gas.

Ablesungen:

Zeit Minuten	Gasmesser	Wassertemperatur Eingang	Wassertemperatur Ausgang
0	84	16,65	29,25
—	—	»	29,3
1	—	»	29,3
—	—	»	29,2
2	—	»	29,1
—	—	16,7	29,1
3	—	»	29,15
—	—	»	29,05
4	—	»	29,0
—	—	»	29,05
5	—	»	29,0
—	—	»	29,1
6	—	»	29,1
—	—	»	29,1
7	—	»	29,1
—	—	»	29,2
8	—	»	29,2
—	—	16,75	29,15
9	—	16,7	29,1
—	—	»	29,2
10	103	16,75	29,1

Ausrechnung: Verbrauch 19 l Gas.

Differenz der Temperaturen	12,44° C
Glasflasche mit Kühlwasser	15,799 kg
Glasflasche	7,379 »
Kühlwasser.	8,420 kg.

$$\frac{8{,}420 \times 12{,}44 \times 1000}{19{,}0} = 5514 \text{ Kalorien.}$$

$5514 - 537 = 4977$ Kalorien pro cbm.

Reduktion auf Normalvolumen (0° und 760 mm).

1 cbm Gas von 22° bei 749,5 mm Druck, feucht gemessen, gibt reduziert

$$\frac{1 \times 273 \times (749{,}5 - 19{,}6)}{(273 + 22) \times 760} = 0{,}8887 \text{ cbm.}$$

$0{,}8887 : \cancel{4987} = 1 : x$

$\cancel{4977}x = 5600$ Kalorien pro cbm (unterer Heizw.).

C. Untersuchung der Nebenprodukte.

186.

Cyanbestimmung im Cyanschlamm und in der Reinigungsmasse.

a) Nach Bueb. (Nur für Cyanschlamm.) 50 g einer Durchschnittsprobe des rohen Cyanschlammes oder 20 g des Preßgutes aus solchem werden mit 100 ccm Kalilauge von 30° Bé (28% KOH) unter Zusatz von 200 ccm destilliertem Wasser eine halbe Stunde lang im Kochen erhalten und auf 1010 ccm aufgefüllt (10 ccm = Volumen der Trockensubstanz). Der gut durchgeschüttelte Kolbeninhalt wird durch ein trockenes Faltenfilter filtriert. Vom Filtrate werden 25 ccm unter Zugabe von 50 ccm destilliertem Wasser mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (100 Teile Säure vom spez. Gew. 1,84 auf 1 l) angesäuert und mit Zinklösung austitriert. Die Menge des titrierten Ferrocyankaliums ergibt sich aus dem Wirkungswert der Zinklösung. Zur Umrechnung auf Berlinerblau $[Fe_7(CN)_{18}]$ ist mit $\frac{859}{\cancel{1177}\ 1268} = \cancel{0{,}7298}\ 0{,}6775$ zu multiplizieren.

Bereitung und Einstellung der Zinklösung.

10,2 g reines Zinksulfat ($ZnSO_4 + 7$ aq.) werden mit 10 ccm Schwefelsäure von 60° Bé angesäuert (der geringe Säurezusatz macht die Titerlösung des Zinksulfates haltbarer) und zu 1 l gelöst. Die Lösung wird auf eine frisch bereitete Lösung von Ferrocyankalium eingestellt, welche 10 g $K_4Fe(CN)_6 + 3$ aq im Liter enthält. Zur Einstellung werden 25 ccm der Blutlaugensalzlösung unter Zusatz von 50 ccm destil-

liertem Wasser und 10 ccm verdünnter Schwefelsäure austitriert. Die Endreaktion wird mittels der Tüpfelmethode bestimmt. Als Tüpfelpapier wird zweckmäßig das Papier Nr. 590 von Schleicher & Schüll neben 1 proz. Eisenchloridlösung oder besser mit H_2SO_4 angesäuerter 2 prozentiger Lösung von Ammoniumeisenalaun benutzt.

b) Nach Feld. Das Prinzip der Methode besteht darin, das Cyan in Gestalt von Blausäure aus seinen verschiedenen Verbindungen durch Destillation auszutreiben, in Natronlauge aufzufangen und das erhaltene Cyannatrium mit $^1/_{10}$ n Silbernitratlösung direkt zu bestimmen.

Zur Aufnahme der zu destillierenden Lösung dient ein runder Schottscher Kolben von 700 ccm Inhalt. Ein doppelt durchbohrter Gummistopfen nimmt einerseits einen mit dem Liebigschen Kühler verbundenen Tropfenfänger, anderseits einen Trichter mit Glashahn zur Einführung der Säure auf. Der Kühler mündet in einen vorgelegten Erlenmeyerkolben mit doppelt durchbohrtem Stopfen, an den sich noch zur Sicherheit ein wie der Erlenmeyerkolben mit Natronlauge beschicktes Dreikugelrohr anschließt. Letzteres wird anderseits mit einem Aspirator verbunden, der in dem ganzen Apparat dauernd einen Unterdruck von ca. $^1/_2$ m Wassersäule erzeugt.

Die Ausführung der Bestimmung des Blaugehaltes in Reinigungsmassen oder Cyanschlamm gestaltet sich schließlich mit genauer Angabe der vorteilhaftesten Reaktionsverhältnisse folgendermaßen.

Zu 2 g Masse (oder ca. 0,5 g Cyanschlamm) gibt man in einer Reibschale 1 ccm 6 n. $MgCl_2$ Lösung (610 g Magnesiumchlorid im Liter) und 2 ccm Wasser. Nach fünf Minuten langem Verreiben wird auf dem Wasserbade bis zum Eintrocknen erwärmt. Nach dem Erkalten wird die Masse mit 5 ccm 8 n. NaOH (320 g im Liter) zu einem feinen Brei zerrieben, unter fortwährendem Umrühren langsam mit etwa 10 ccm 6 n. $MgCl_2$ versetzt und die ganze Masse mit so viel heißem Wasser in den Destillationskolben gespült, daß das Flüssigkeitsvolumen etwa 200 ccm beträgt. Nach etwa fünf Minuten langem Kochen werden 100 ccm kochende $^1/_5$ n. $HgCl_2$-Lösung

(27,1 g Sublimat im Liter) in die kochende Flüssigkeit gegossen. Darauf wird wieder etwa zehn Minuten lang gekocht, dann der Kolben mit dem Destillationsapparat verbunden, 30 ccm 8 n H_2SO_4 (392 g H_2SO_4 im Liter) zugegeben und etwa 20 bis 30 Minuten destilliert. Die Vorlage wird mit 20 ccm 2 n. NaOH (80 g im Liter) beschickt. Bei getrübtem Destillat wird dasselbe mit etwa 0,5 g Bleikarbonat versetzt, auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt, durch ein trockenes Filter filtriert und ein aliquoter Teil titriert. Die Titration erfolgt unter Zusatz von 5 ccm $\frac{1}{4}$ n. KJ-Lösung (41,5 g Jodkalium im Liter). Das Auftreten einer gelblichmilchigen Trübung zeigt den Endpunkt der Titration an. 1 ccm $^1/_{10}$ n. $AgNO_3$-Lösung (17,0 g $AgNO_3$ im Liter) entspricht 0,00955 g Berlinerblau $[Fe_7(CN)_{18}]$.

Soll der Gesamtcyangehalt einschließlich der Cyanalkalien bestimmt werden, so werden die 0,5 bis 2 g Masse zunächst mit 1 ccm 2 n. $FeSO_4$-Lösung (278 g Eisenvitriol im Liter) und 5 ccm 8 n. NaOH in der Reibschale verrieben, unter fortwährendem Umrühren langsam mit 10 ccm 6 n. $MgCl_2$ versetzt, mit heißem Wasser in den Destillationskolben gespült und dann genau so wie oben angegeben weiter behandelt.

Die ganze Analyse inkl. Abwiegen der Substanz und Titration mit voraufgegangener Klärung durch Bleikarbonat läßt sich bequem in $1\frac{1}{4}$ bis $1\frac{1}{2}$ Stunden ausführen.

187.

Bestimmung des Schwefels in der Reinigungsmasse.

Die Bestimmung des Schwefels in der Reinigungsmasse erfolgt durch Ausziehen lufttrockener Masse mittels Schwefelkohlenstoffs. 15 g des Pulvers werden in das Filter des Soxhlet-Apparates gebracht, der mittels eines gut schließenden durchbohrten Korkstopfens auf einem 200 ccm fassenden tarierten Rundkolben befestigt ist, in welchem sich etwa 100 ccm frisch destillierter Schwefelkohlenstoff befinden. Man destilliert auf dem Wasserbade und verdichtet die aufsteigenden Dämpfe durch einen aufgesetzten Kugelkühler. 20 Extraktionen genügen zur Auslaugung der Masse. Der Schwefelkohlenstoff wird auf dem Wasserbade abdestilliert und der

Kolben noch einige Zeit offen auf dem Wasserbade erhitzt; zum Schluß leitet man noch einen Luftstrom durch den erwärmten Kolben, um die Schwefelkohlenstoffdämpfe vollständig zu entfernen. Die Gewichtszunahme des Kölbchens entspricht dem Schwefelgehalt von 15 g Masse. Wegen der Feuergefährlichkeit des Schwefelkohlenstoffs ist größte Vorsicht geboten!

188.

Bestimmung des Gesamtammoniaks im Gaswasser.

Der Ammoniakgehalt von Gaswässern wird am geeignetsten bestimmt durch Auskochen des Ammoniaks aus einer kleinen Probe des mit NaOH versetzten Wassers, Auffangen der Ammoniakdämpfe in titrierter Schwefelsäure und Zurückmessen des Überschusses der letzteren. Je nach Gehalt des zu untersuchenden Gaswassers gibt man 10 bis 25 ccm desselben in einem ½ l-Kolben zu etwa 200 bis 300 ccm Wasser, fügt 2 bis 3 ccm konzentrierte Natronlauge zu und verbindet den Kolben durch einen Tropfenfänger mit einem Kühlrohr. Das Kühlrohr taucht mit seinem unteren Ende in die in einem Kolben vorgelegten 50 ccm N.-Schwefelsäure (umschütteln). Das Kochen muß so lange fortgesetzt werden, bis etwa drei Viertel der Flüssigkeit überdestilliert ist. Nach Abkühlen der Vorlage wird der Überschuß an Schwefelsäure mit N.-Kalilauge und Methylorange als Indikator zurücktitriert. 1 ccm N.-Schwefelsäure entspricht 0,01703 g Ammoniak. Wurden z. B. 20 ccm Ammoniakwasser destilliert und 18,7 ccm zurücktitriert, so sind durch das abgetriebene Ammoniak 50 — 18,7 = 31,3 ccm n. H_2SO_4 neutralisiert worden. Der Gahalt des Gaswassers betrug also $\frac{31{,}3 \cdot 0{,}01703 \cdot 1000}{20} = 26{,}65$ g in 1 l.

Bei konzentriertem Gaswasser ist das spezifische Gewicht zu bestimmen und der Ammoniakgehalt auf 100 Gewichtsteile zu beziehen.

V. Photometrie.

189.

Werden an einem Punkte im Raum Ätherschwingungen erzeugt, so entstehen Ätherwellen, die sich senkrecht zur Schwingungsrichtung der Ätherteilchen fortpflanzen (Transversalwellen) und sich im Raume nach allen Richtungen ausbreiten. Ist die Umgebung des Punktes in allen Richtungen gleich beschaffen (homogen), so durchlaufen die Wellen nach allen Richtungen in gleichen Zeiten gleiche Wege, breiten sich also auf Kugelflächen aus, deren Mittelpunkt der Ausgangspunkt der Schwingungen ist (Kugelwellen). Die Kugel, deren Radius gleich der Längeneinheit ist (1 m), heißt »Einheitskugel«. Die Geraden, auf denen sich die Wellen im homogenen Medium fortpflanzen, die Radien der Kugelwellen, heißen Strahlen; der Punkt, von dem die Wellenbewegung ausgeht, ist ein strahlender Punkt.

190.

Je nach der Wellenlänge und Schwingungsdauer hat die Wellenbewegung den Charakter von Elektrizität oder Wärme oder Licht. Lichtwellen sind solche, die vom Organismus mit den Sehorganen aufgenommen und durch Vermittelung der Sehnerven als Lichteindrücke empfunden werden. Die Wellenlänge des für den Menschen sichtbaren Lichtes reicht etwa von 0,8 bis 0,4 Tausendstel Millimeter

$$\left(\mu = \frac{1}{1000}\,\text{mm},\ \mu\mu = \frac{1}{1000000}\,\text{mm}\right).$$

Die Schwingungszahl beträgt etwa 375 bis 750 Billionen in der Sekunde und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit rund 300 000 km pro Sekunde.

Lichtwellen verschiedener Wellenlänge erzeugen die Eindrücke verschiedener Farben (Zerlegung des Lichtes durch Brechung, Spektrum). Lichtstrahlen mit kürzerer Wellenlänge sind brechbarer (Blau, Violett) als solche mit größerer Wellenlänge (Gelb und Rot).

Wellenlänge in $\mu\mu$	Charakter der Strahlung resp. Farbe
$>$ 800	Nicht sichtbar, ultrarot
700	Rot
615	Orange
559	Gelb
512	Grün
473	Blaugrün
493	Blau
410	Violett
$<$ 350	Nicht sichtbar, ultraviolett.

191.

Leuchtet ein Körper infolge hoher Temperatur, so sendet er Wärme- und Lichtstrahlen aus, er ist »thermaktin«, sein Leuchten ist »Temperaturleuchten«. Leuchtet ein Körper infolge anderweitiger Erregung von Ätherschwingungen, so ist er »allaktin«, sein Leuchten ist »Lumineszenz«. Das Leuchten unserer im praktischen Gebrauch befindlichen Lichtquellen beruht fast ausschließlich auf Temperaturleuchten, nur bei der Quecksilberdampflampe und dem Moorelicht ist der größte Teil der Lichtstrahlung Lumineszenz.

192.

Gehen von einem Punkte Lichtstrahlen aus, so ist die Stärke der Lichtstrahlung, die »Lichtstärke«, proportional der Intensität der Ätherschwingungen am Ausgangspunkt (proportional dem Quadrat der Amplituden). Die Lichtstärke wird mit J bezeichnet. Als Einheit der Lichtstärke gilt für die Messung die Lichtstärke der vereinbarten »Lichteinheit«, in Deutschland die »Hefnerkerze« HK (ausnahmsweise noch die »Vereinskerze« VK), in anderen Ländern andere Lichtein-

heiten (englische Kerze, Pentaneinheit, Carcel, Standardkerze SK). Über das Verhältnis der Größe dieser Lichteinheiten vgl. Nr. 65.

Definition der Hefnerkerze.

»Nach v. Hefner-Alteneck ist die Lichteinheit die Lichtstärke einer in ruhiger, reiner Luft frei brennenden Flamme, welche aus dem Querschnitt eines massiven, mit Amylacetat gesättigten Dochtes aufsteigt, der ein kreisrundes Dochtröhrchen aus Neusilber von 8 mm innerem und 8,3 mm äußerem Durchmesser und 25 mm frei stehender Länge vollkommen ausfüllt, bei einer Flammenhöhe von 40 mm vom Rande des Dochtröhrchens aus und frühestens zehn Minuten nach dem Anzünden gemessen.«

Die Lichtstärke der Flamme ist sehr wesentlich von den Dimensionen der mit ihr in nächster Beziehung stehenden Lampenteile, vor allem des Dochtröhrchens, abhängig. Beglaubigung durch die Physikalisch-Technische Reichsanstalt, Kontrolle durch Lehren.

Eine Änderung der Flammenhöhe um 1 mm bewirkt in der Nähe der normalen Flammenhöhe von 40 mm eine Änderung der Lichtstärke um 2,7%.

Einfluß auf die Lichtstärke der Flamme hat auch der Wasserdampfgehalt, der Kohlensäuregehalt und der Druck der Luft (Barometerstand). Der mittlere Wasserdampfgehalt der Luft beträgt auf 1 cbm trockene Luft 8,8 l Wasserdampf von gleicher Temperatur, der Kohlensäuregehalt 0,75 l und der normale Druck 760 mm Quecksilbersäule.

Die Hefnerlampe gibt die Lichteinheit 1 HK, wenn sie bei richtigen Dimensionen und richtiger Flammenhöhe in einer Luft brennt, die auf 1 cbm trockene kohlensäurefreie Luft berechnet 8,8 l Wasserdampf und 0,75 l Kohlensäure enthält bei 760 mm Barometerstand.

Erhöht sich der Wasserdampfgehalt der Luft um 1 l, so nimmt die Lichtstärke um 0,55% ab, steigt der Kohlensäuregehalt der Luft um 1 l, so nimmt die Lichtstärke um 0,7% ab. Eine Abnahme des Luftdrucks um 1 mm Quecksilberdruck bewirkt nur eine Abnahme der Lichtstärke um 0,01%.

Ist x der Wasserdampfgehalt der Luft in Litern, x' der Kohlensäuregehalt der Luft in Litern und b der Barometerstand, so ist die Lichtstärke y der Hefnerlampe in HK

$$y = 1{,}049 - 0{,}0055\,x - 0{,}0072 \cdot (x' - 0{,}75) + 0{,}00011\,(b - 760).$$

Die Änderung des Barometerstandes ist daher praktisch zu vernachlässigen. Dagegen muß dafür gesorgt werden, daß nicht im Photometerraum durch Verbrennungs- und Atmungsprozesse der Wasserdampf- und Kohlensäuregehalt der Luft wesentlich über den von reiner Luft erhöht wird (Lüftung des Raumes).

Das zur Speisung der Hefnerlampe dienende Amylacetat soll folgende Eigenschaften haben:

1. Spez. Gewicht bei 15° C zwischen 0,872 und 0,876.
2. Unter einem Druck von 760 mm sollen 95% zwischen 139° und 145° überdestillieren (für je 10 mm Abweichung im Barometerstand sind 0,4° Abweichung der Destillationstemperatur zu rechnen).
3. Gleiche Volumina Amylacetat und Schwefelkohlenstoff oder Benzin sollen sich ohne Trübung mischen.
4. 1 ccm Amylacetat mit Wasser geschüttelt soll durch 1 Tropfen $^1/_{10}$ N. Natronlauge alkalisch werden.

Geprüftes und beglaubigtes Amylacetat wird von der Großh. Bad. Chemisch-technischen Prüfungs- und Versuchsanstalt in Karlsruhe abgegeben.

193.

Die Gesamtheit aller von einem leuchtenden Punkt ausgehenden Lichtstrahlen, welche die Summe 4π aller um den Punkt gelegenen räumlichen Winkel erfüllen, heißt »Gesamtlichtstrom«. Ein aliquoter Teil desselben, der einen räumlichen Winkel ω erfüllt, heißt kurzweg »Lichtstrom«. Die Stärke des Lichtstroms Φ ist proportional der Lichtstärke J und der Größe des räumlichen Winkels ω, den er erfüllt.

$$\Phi = J \cdot \omega.$$

Da die Summe aller um den leuchtenden Punkt gelegenen räumlichen Winkel gleich 4π ist, gleich dem Quotienten aus der Oberfläche einer mit dem Radius r um den leuchtenden

Punkt beschriebenen Kugel und dem Quadrat des Radius, $\frac{4\pi r^2}{r^2}$, so ist der räumliche Winkel ω gleich dem Quotienten aus einem dem Winkel entsprechenden Flächenstück s der Kugeloberfläche und dem Quadrat des Radius. Daher ist

$$\Phi = J \cdot \frac{s}{r^2}.$$

Ist das Flächenstück s gleich dem Quadrat des Radius, so ist der dem Quotienten $\frac{s}{r^2}$ entsprechende räumliche Winkel ω gleich 1. Daraus folgt:

Der Lichtstrom erfüllt den räumlichen Winkel 1, wenn er durch 1 qm Oberfläche der Einheitskugel geht.

Als Einheit des Lichtstromes gilt der Lichtstrom, welcher mit der Einheit der Lichtstärke die Einheit des räumlichen Winkels erfüllt (der Lichtstrom, welcher die Lichtstärke 1 HK besitzt und durch 1 qm Oberfläche der Einheitskugel geht). Die Einheit des Lichtstromes heißt Lumen, ihr Zeichen ist Lm.

194.

Ein Lichtstrom, welcher eine Zeitlang besteht, stellt eine »Lichtabgabe« dar, die der Stärke des Lichtstroms und der Dauer seines Bestehens proportional ist.

Die Einheit der »Lichtabgabe« ist der über die Dauer einer Stunde bestehende Lichtstrom von der Stärke 1 Lm. Sie heißt die Lumenstunde.

195.

Fällt ein Lichtstrom auf eine Fläche, so beleuchtet er dieselbe. Die Stärke der Beleuchtung E ist bei senkrechtem Einfall der Strahlen proportional der Stärke des Lichtstromes und umgekehrt proportional der Größe s der beleuchteten Fläche, also

$$E = \frac{\Phi}{s},$$

d. h. die Beleuchtungsstärke ist bei senkrechter Inzidenz gleich der Stärke des auf die Flächeneinheit der beleuchteten Fläche auffallenden Lichtstromes.

Wenn für Φ dessen Wert $J \cdot \frac{s}{r^2}$ gesetzt wird, so folgt:

$$E = \frac{J}{r^2}.$$

Die auf einer senkrecht bestrahlten Fläche in der Entfernung r von einer Lichtquelle erzeugte Beleuchtungsstärke ist proportional der Lichtstärke und umgekehrt proportional dem Quadrate der Entfernung.

Lamberts Entfernungsgesetz: Die Beleuchtung einer Fläche ist umgekehrt proportional dem Quadrate ihrer Entfernung von der Lichtquelle.

Als Einheit der Beleuchtungsstärke gilt die Beleuchtung, welche von einer Lichtquelle mit der Lichtstärke 1 (1 HK) in 1 m Entfernung auf einem senkrecht bestrahlten Flächenstück erzeugt wird. Sie wird Lux genannt, ihr Zeichen ist Lx. (Der für 1 Lux früher gebrauchte Ausdruck 1 Meterkerze ist nicht ganz richtig gewählt und daher besser zu vermeiden.) Liegt die beleuchtete Fläche schief zur Strahlenrichtung und bilden die einfallenden Strahlen mit dem Einfallslot den Einfallswinkel i, so ist die beleuchtete Fläche $\frac{1}{\cos i}$ mal so groß, als der senkrechte Querschnitt des auf die beleuchtete Fläche treffenden Lichtstromes. Auf die Flächeneinheit der schiefen Fläche trifft daher $\cos i$ mal so viel Licht als auf die Flächeneinheit des senkrechten Querschnitts, und daher ist die Beleuchtungsstärke

$$E = \frac{J}{r^2} \cdot \cos i.$$

Lamberts cos-i-Gesetz: Die Beleuchtung ist proportional dem Cosinus des Einfallswinkels.

196.

Gehen von einer Fläche Lichtstrahlen aus, wobei es gleichgültig ist, ob die Fläche ein Selbstleuchter ist oder ob sie auffallendes Licht diffus reflektiert, so erscheint die Fläche hell, sie besitzt eine gewisse »Flächenhelle«. Dieselbe ist gleich,

der Lichtstärke, welche von der Flächeneinheit der leuchtenden Fläche ausgeht.

$$e = \frac{J}{s}.$$

Die Flächeneinheit ist hier ein Quadratzentimeter, während sonst allgemein in der praktischen Photometrie das Meter als Längeneinheit, das Quadratmeter als Flächeneinheit gilt. Danach ist die Flächenhelle die Lichtstärke pro 1 qcm, ihre Einheit 1 HK pro 1 qcm, ihr Zeichen HK/qcm.

197.

Der Ausdruck »Helligkeit« bezieht sich auf die in unserm Auge entstehenden Bilder beleuchtender Flächen. Flächenhelle und Helligkeit dürfen daher nicht verwechselt werden.

198.

Eine selbstleuchtende Fläche, deren Strahlung in der auf ihr senkrechten Richtung die Lichtstärke J besitzt, strahlt unter dem Winkel ε mit der Lichtstärke

$$J \cdot \cos \varepsilon,$$

wobei ε der Winkel zwischen dem Lot und dem Strahl, der sog. »Emissionswinkel« ist. Auch für diffus reflektierende Körper trifft dieses Gesetz annähernd zu. (Lamberts cos ε-Gesetz.) Da dem Auge die unter dem Emissionswinkel ε betrachtete Fläche auch nur cos ε mal so groß erscheint, als sie in Wirklichkeit ist, so gelangt von dem Quadratzentimeter scheinbarer Oberfläche stets die gleiche Menge Licht in das Auge, unter welchem Winkel auch die Fläche angesehen wird.

Daraus folgt der wichtige Satz:

Eine leuchtende Fläche erscheint unter allen Winkeln, unter denen sie betrachtet wird, gleich hell. Für diffus reflektierende Flächen gilt das gleiche mit genügender Annäherung bei mäßigen Emissionswinkeln.

In ähnlicher Weise ergibt sich ein weiterer für die praktische Photometrie ebenso wichtiger Satz.

Eine leuchtende oder diffus reflektierende Fläche erscheint aus allen Entfernungen gleich hell.

Dieser Satz folgt aus der Überlegung, daß eine leuchtende oder diffus reflektierende Fläche als ein System leuchtender Punkte aufgefaßt werden kann, für welche das Lambertsche Entfernungsgesetz gilt (vgl. S. 136). Die Lichtwirkung jedes einzelnen Punktes auf die Netzhaut des betrachtenden Auges nimmt also mit dem Quadrate der Entfernung ab. Dagegen wächst mit dem Quadrate der Entfernung die Zahl der unter dem gleichen Strahlenwinkel in das beobachtende Auge einstrahlenden Punkte, so daß die Helligkeit des Bildes auf der Netzhaut bei Änderungen der Entfernung unverändert bleibt.

199.

Die im vorstehenden angeführten Beziehungen zwischen Lichtstärke, Lichtstrom und Beleuchtung gelten zunächst streng nur für punktförmige Lichtquellen und unendlich kleine Flächenelemente. Sie gelten indessen mit einer allen praktischen Anforderungen genügenden Genauigkeit auch für Lichtquellen und beleuchtete Flächen von endlicher Größe, wenn ihre Abstände voneinander groß sind im Verhältnis zu ihren Dimensionen.

200.

Die Netzhaut des Auges besitzt zwei verschiedene Organe für die Vermittlung von Lichteindrücken, die »Stäbchen« und die »Zapfen«. Die Stäbchen sind die lichtempfindlicheren Organe, sie sind aber nicht farbenempfindlich und vermitteln daher nur Helligkeitseindrücke. Die Zapfen sind weniger lichtempfindlich, dafür aber farbenempfindlich (Kriessche Theorie). Auf der Fovea centralis, derjenigen Stelle der Netzhaut, auf deren Reaktion man beim Fixieren eines Gegenstandes die Aufmerksamkeit richtet, sind nur Zapfen vorhanden, während auf den peripherischen Teilen der Netzhaut Stäbchen und Zapfen gemischt vorhanden sind.

Bei geringer Helligkeit werden zuerst die Stäbchen erregt (farbloses Sehen, Grauglut bei schwach erhitzten Körpern, Unsichtbarwerden eines sehr schwach leuchtenden Körpers beim Fixieren, wenn sein Bild auf der Netzhaut des Auges nicht über die Fovea centralis hinausreicht, und Wiedererscheinen desselben, wenn beim Wegsehen sein Bild auf peripherische Teile der Netzhaut fällt [Lummer]). Bei größerer Helligkeit wird auch die Reizschwelle der Zapfen überschritten, und es tritt Farbensehen auf. Bei geringer Helligkeit überwiegt das »Stäbchensehen«, bei großer Helligkeit das »Zapfensehen«. Die Empfindlichkeit des Auges für die verschiedenen Farben ist verschieden groß. Das Maximum der Empfindlichkeit bei mäßiger Helligkeit liegt im Blaugrün, bei gesteigerter Helligkeit im Gelbgrün.

Bei geringer Flächenhelle ist der Helligkeitseindruck verschiedenfarbiger, strahlender Flächen nicht proportional der Beleuchtungsstärke (Purkinjesches Phänomen). Annähernde Proportionalität tritt erst bei größerer Flächenhelle auf (Brodhun). Daraus ergeben sich für die praktische Photometrie die Forderungen:

Die in ihrer Flächenhelle zu vergleichenden Gesichtsfelder sollen groß sein.

Die Flächenhelle der zu vergleichenden Flächen soll namentlich bei verschiedenfarbigem Licht nicht wesentlich unter 10 Lux betragen, aber diesen Betrag auch nicht allzusehr überschreiten.

201.

Die hier in Betracht kommenden Aufgaben der praktischen Photometrie umfassen die Messung der Lichtstärke, der Beleuchtungsstärke und zuweilen auch der Flächenhelle. Meist dient die Betrachtung von Lichtströmen und Flächenhellen nur als Mittel zur Messung von Lichtstärken und Beleuchtungsstärken.

202.

Die Messung von Lichtstärken durch direkte Vergleichung der Lichtquellen ist unmöglich (Täuschung durch die Flächenhelle, den »Glanz« der Lichtquelle). Man vergleicht daher die

Wirkung der Lichtquellen auf zwei gleichbeschaffene, diffus reflektierende Flächen (Photometerschirm), d. h. deren Beleuchtung bzw. deren Flächenhelle. Das Auge erkennt dann noch sehr geringe Unterschiede in der Größe der Flächenhelle, vermag aber die Größe des Unterschieds nicht numerisch festzustellen. Es wird deshalb stets durch Schwächung der Wirkung der stärkeren Lichtquelle (Änderung der Beleuchtungsstärke), die durch diese erzeugte Flächenhelle der von der schwächeren Lichtquelle erzeugten gleich gemacht und aus dem hierzu erforderlichen Schwächungsverhältnis auf das Verhältnis der Lichtstärken geschlossen. Die Mittel zur systematischen Änderung der Beleuchtungsstärke sind mannigfach: Änderung der Entfernung (Entfernungsgesetz) oder des Einfallswinkels (cos-i-Gesetz), Abblendung durch rotierende Sektorenscheiben, Polarisation u. a.

203.

Am häufigsten findet die Methode der Entfernungsänderung Anwendung, durchgängig bei den Photometerbänken. Dabei kann nach zwei Verfahren gemessen werden:

1. Die zu vergleichenden Lichtquellen sind in konstanter Entfernung voneinander an den beiden Enden der Photometerbank angebracht, und zwischen ihnen wird der Schlitten mit dem Photometerschirm verschoben, bis beide Seiten desselben gleiche Flächenhelle zeigen. Dann herrscht auf beiden Seiten gleiche Beleuchtungsstärke. Sind die Lichtstärken der beiden Lichtquellen J und J_1, die Entfernungen vom Photometerschirm nach Erzielung gleicher Beleuchtungen auf den beiden Seiten desselben a und b, dann sind diese Beleuchtungen

$$\frac{J}{a^2} = \frac{J_1}{b^2}$$

und es ist

$$J = J_1 \frac{a^2}{b^2}.$$

Ist $a + b$ die Meßlänge auf der Photomerbank, so ist b gegeben, wenn a bestimmt ist, und es kann für alle Längen a

der zugehörige Wert $\frac{a^2}{b^2}$ ein für allemal ausgerechnet werden. Ist J_1 die Einheit der Lichtstärke (1 HK), so gibt der Bruch $\frac{a^2}{b^2}$ direkt die Lichtstärke der zu messenden Lichtquelle in Einheiten (Hefnerkerzen).

Bei den gebräuchlichen Photometerbänken sind für alle Werte von $\frac{a^2}{b^2}$ von 1 bis 100 die Längen a berechnet und ihre Endpunkte auf der Schiene mit dem zugehörigen Wert von $\frac{a^2}{b^2}$ verzeichnet: Kerzenteilung (meist neben Zentimeter- bzw. Millimeter-Teilung). Vorteil dieses Verfahrens: unbewegliche erschütterungsfreie Aufstellung der Lichtquellen; Nachteile: Verschiedene, oft ungünstige Beleuchtungsstärken auf dem Schirm, Werte unter 10 und über 40 unzuverlässig (Notbehelf für größere Lichtstärken: Zwischenlichtquelle).

2. Die zu messende Lichtquelle ist an einem Ende der Photometerbank angebracht, die Vergleichslichtquelle auf dem Schlitten, so daß sie beim Verschieben des Schlittens gleichen Abstand vom Photometerschirm behält. Der Abstand wird, wie bei den Photometern des Chemisch-Technischen Instituts der Technischen Hochschule in Karlsruhe, so gewählt, daß die Beleuchtung auf dem Schirm 10 Lx beträgt (Abstand der Achse der Hefnerlampe $\frac{1}{\sqrt{10}}$ m = 31,6 cm). In diesem Falle ist bei Einstellung des Schirmes auf beiderseits gleiche Flächenhelle bzw. Beleuchtung

$$J = a^2 \cdot 10.$$

Man hat also nur die in Metern gemessene Entfernung der zu prüfenden Lichtquelle vom Schirm zu quadrieren und mit 10 zu multiplizieren, um die Lichtstärke J unmittelbar in Kerzen zu finden.

Vorteil des Verfahrens: Stets gleiche günstigste Beleuchtung auf dem Schirm und Möglichkeit, mit dieser jede Licht-

stärke, bis zu den stärksten, zu messen (Verlängerung bzw. Verschiebung der Photometerbank).

Nachteil: Flackern der Hefnerlampe beim Verschieben. Es wird daher hier zweckmäßig an Stelle der Hefnerlampe eine elektrische Glühlampe benutzt, die bei schwacher (unternormaler) Beanspruchung auf dem Schirm 10 Lx erzeugt. Die Lampe wird aus besonderer kleiner Akkumulatorenbatterie gespeist, die keinen Strom für andere Zwecke zu liefern hat und somit sehr konstante Spannung liefert. Die Stromstärke wird durch einen Widerstand mit kleiner Temperaturkonstante reguliert und auf mindestens $^2/_{10}$% genau gemessen (Präzisions-Milliamperemeter mit Nebenschluß). Einer Änderung der Stromstärke um 0,2% entspricht eine Änderung der Lichtstärke um 0,8 bis 1,0%. Die Messung der Klemmenspannung an Stelle der Stromstärke schließt grobe Fehler nicht aus und ist daher nicht zu empfehlen. Die Lichtstärke der Glühlampe ist bei gleich bleibender Stromstärke sehr konstant. Sie kann leicht mit der Hefnerlampe kontrolliert und eingestellt werden. Das ist indessen erst jeweils nach 100 Brennstunden nötig.

204.

Unterschiede in der Flächenhelle der beiden Seiten des Photometerschirmes werden am besten erkannt, wenn sich die Bilder der zu vergleichenden Flächen auf der Netzhaut des Auges unmittelbar berühren (ohne Trennungslinie oder sog. optischen Balken). Dieser Forderung entsprechen die modernen Photometeraufsätze von Lummer und Brodhun und von Martens. Auch das Fettfleckphotometer bei der Bunsenschen Substitutionsmethode erfüllt die Forderung, doch erhalten hier die beiden Gesichtsfelder Licht von beiden Lichtquellen zugleich, was die Empfindlichkeit beeinträchtigt. Die einfacheren Photometeraufsätze (Photometerköpfe) haben die störende Trennung der Flächenbilder (Ritchie, Foucault, Elstersches Fettfleckphotometer u. a.).

Beschreibung und Demonstration. Photometer für Gleichheit und Kontrast. Vorteile des Kontrastprinzips bei gleichfarbigem Licht.

205.

Auf ganz anderem Prinzip beruht das Flimmerphotometer. Wird das Gesichtsfeld eines Photometeraufsatzes abwechselnd von der einen und von der andern Lichtquelle beleuchtet, ohne daß dabei Unterbrechungen in der Beleuchtung eintreten (hin und her gehende Verschiebung der scharfen Grenze zweier ohne optischen Balken aneinanderstoßenden Bilder der beiden Seiten des Photometerschirmes über das ganze Gesichtsfeld), so wird bei gleicher Färbung des Lichtes der beiden Lichtquellen ein Flimmern des Gesichtsfeldes eintreten, wenn nicht die beiden beleuchteten Felder in gleicher Helligkeit erscheinen, also gleich stark beleuchtet sind. Bei ungleicher Beleuchtung ist das Flimmern selbst bei raschem Wechsel der beleuchteten Flächen im Gesichtsfelde noch wahrnehmbar, weil die Stäbchen auf der Netzhaut (die Organe für die Vermittelung der Helligkeitseindrücke ohne Farbenempfindung) selbst sehr kurze und rasch aufeinanderfolgende Eindrücke verschiedener Helligkeit noch voneinander getrennt aufzunehmen und zur Perzeption zu bringen vermögen. Erst bei sehr raschem Wechsel vermögen die Stäbchen nicht mehr zu folgen, und das Flimmern hört auf.

Sind dagegen die beiden Felder gleich stark beleuchtet, aber verschieden gefärbt (infolge der verschiedenen Lichtfarbe der zu vergleichenden Lichtquellen), so vermitteln die Zapfen auf der Netzhaut des Auges den Farbeneindruck, und bei mäßig raschem Wechseln der Felder tritt auch hier der Eindruck des Flimmerns auf. Da aber die Zapfen viel träger reagieren, als die Stäbchen, und nicht nur weniger lichtempfindlich sind, sondern auch weniger fähig, kurzdauernde, rasch aufeinanderfolgende Farbeneindrücke zur getrennten Perzeption zu bringen, so hört das Flimmern, welches lediglich durch die Verschiedenheit der Färbungen hervorgebracht wurde, schon bei einigermaßen raschem Wechsel der Felder auf, das Gesichtsfeld erscheint ruhig, und zwar in der Mischfarbe aus den beiden Lichtfarben.

Es ist nun leicht, die Einzelfelder im Gesichtsfelde mit solcher Geschwindigkeit wechseln zu lassen, daß selbst die gröbsten Farbenkontraste kein Flimmern mehr bedingen

können, während selbst kleine Helligkeitsunterschiede sich noch durch ein Flimmern bzw. eine Unruhe im Gesichtsfelde verraten.

Das Kriterium der Helligkeitsgleichheit auf beiden Seiten des Photometerschirmes ist also hier die Ruhe im Gesichtsfeld. Das Flimmerphotometer gestattet, ohne Mühe die Lichtstärken verschiedenfarbigen Lichtes miteinander zu vergleichen, was mit dem gewöhnlichen Photometer nur schwer und häufig nur unvollkommen gelingt.

206.

Ungleichheit des Photometeraufsatzes in optischer Beziehung beeinträchtigt die Genauigkeit der Messungen. Beseitigung des Fehlers durch Drehung des Aufsatzes um 180° und Vereinigung der vor und nach der Drehung erhaltenen gleichen Zahl von Meßergebnissen zu einem Mittelwert (arithmetisches Mittel der abgelesenen Lichtstärken). Rasche Einstellung des Photometerschlittens nach mehrmaligem Hin- und Herschieben desselben. Lange Beobachtungsdauer beeinträchtigt die Sicherheit der Einstellung.

207.

Beim Photometrieren ist vor allem darauf zu achten, daß kein von den Wänden des Photometerzimmers, den Apparaten und Einrichtungen reflektiertes oder sonstiges fremdes Licht auf den Photometerschirm fällt. Es empfiehlt sich daher die Anwendung von »Blenden« zwischen Photometerschirm und den Lichtquellen. Die Blenden dürfen aber nicht die von den Lichtquellen zu dem Photometerschirm gehenden Lichtströme beeinträchtigen.

208.

Beim Photometrieren ist bei Gaslampen außer der Lichtstärke auch der Gasverbrauch des Brenners und der Gasdruck unmittelbar vor dem Brenner festzustellen, bei elektrischen Lampen Stromstärke und Spannung, bei Petroleumlampen der Petroleumverbrauch usw.

209.

Allgemeine Vorschriften für das Photometrieren.

Zusammengestellt von der Lichtmeßkommission des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern.

a) Der Photometerraum muß gut gelüftet, darf aber beim Photometrieren nicht durch Tageslicht erhellt sein.

b) Die Temperatur des Photometerraumes soll möglichst $17\frac{1}{2}^0$ C sein. Größere Abweichungen sind zu vermeiden.

Temperatur, Luftdruck und Wasserdampftension werden bei den gewöhnlichen Messungen nicht berücksichtigt. Bei wissenschaftlichen Messungen ist das Gasvolumen unter Berücksichtigung der Wasserdampftension auf die Normalumstände (0^0 und 760 mm Druck) nach der Formel:

$$Vn = \frac{V \cdot (b - w)}{760\left(1 + \frac{t}{273}\right)}$$

zu reduzieren.

c) Der Experimentiergasmesser soll mindestens einmal wöchentlich nach richtigem Einstellen mittels Stellschraube und Libelle bei offenem Ein- und Ausgangsrohr aufgefüllt werden. Der Ablauf der Füllungsflüssigkeit soll ohne Druck im Gasmesser wenigstens 5 Minuten dauern.

d) Die Zeiger des Experimentiergasmessers sollen sich vollständig gleichmäßig bewegen. Läutewerke, welche stets den regelmäßigen Gang beeinflussen, sind zu vermeiden.

e) Der verlangte Konsum des Brenners soll genau eingestellt werden. Umrechnungen von geringerem oder größerem Konsum auf den Normalverbrauch sind nicht gestattet.

f) Bei Aufbesserung des Gases mittels flüssiger Aufbesserungsstoffe soll für aufgebessertes und nicht aufgebessertes Gas je ein eigener Gasmesser verwendet werden.

g) Die Sekundenuhr soll wenigstens jährlich einmal auf ihre Genauigkeit geprüft werden.

h) Der Druckregler, vor der Gasuhr eingeschaltet, soll weder vollständig in die Höhe gepreßt sein, noch untätig festliegen, sondern richtig schwingen, so daß er Unterschiede im Druck wirklich ausgleicht. Bei sehr hohem Druck ist schon vor dem Regler der Gashahn teilweise zu schließen, bis der Regler schwingt.

i) Der benutzte Normalbrenner soll rein und sauber sein und eine reine Flamme ohne Spitzen und rußende Ecken ergeben, er muß jährlich durch einen neuen ersetzt werden.

k) Wird ein Brenner mit Glaszylinder benutzt, so müssen stets Glaszylinder von der gleichen Höhe verwendet und vor jeder Lichtmessung gereinigt werden.

l) Leitung und Apparate sollen vollkommen dicht sein und kein Leuchtgas entweichen lassen.

m) Vor Beginn der Lichtmessung soll das Gas die Leitung und die Apparate bei voll brennender Flamme wenigstens eine Viertelstunde lang durchstreichen, so daß beide vollkommen von Luft befreit sind.

n) Die Photometerbank soll wagerecht aufgestellt sein in bequemer Höhe für den Beobachter; der Schlitten sei leicht und ohne Klemmen beweglich.

o) Die mittlere Höhe der Normalflamme soll in einer horizontalen Ebene mit der Mitte des Photometerkopfes und der Mitte der Flamme der Hefnerlampe liegen.

p) Der Lummer-Brodhunsche Photometerkopf soll ein vollkommen klares und deutliches Bild zeigen.

q) Die Hefnerlampe soll von Zeit zu Zeit mittels der Lehre auf das Vorhandensein der richtigen Justierung geprüft werden.

r) Bildet sich Grünspan in der Hefnerlampe, so muß die Verzinnung des Inneren der Lampe erneuert werden.

s) Das Amylacetat darf blaues Lackmuspapier nicht stark rot färben.

t) Jede amtliche Messung soll erhalten werden durch das arithmetische Mittel aus wenigstens zehn Einzelmessungen, angestellt in Zwischenräumen von je einer Minute.

Für Betriebskontrollen genügen vier Messungen kurz hintereinander.

u) Nach je fünf bzw. zwei Messungen ist der Photometerkopf zu drehen und dieses durch einen Strich in den Aufschreibungen anzudeuten.

v) Das Auge des Beobachters muß durch einen dunklen Schirm gegen die direkten Strahlen der beiden Flammen geschützt werden. Dieser Schirm wird an den Photometerkopf befestigt.

w) Der Photometerkopf muß gegen die von der weißen Scheibe des Experimentiergasmessers reflektierten Strahlen geschützt werden, am besten durch Anbringung eines Streifens schwarzen Tuches oder schwarzer Pappe seitlich am Gasmesser.

x) Es empfiehlt sich, zwischen die Lichtquelle und dem Photometerkopf »Blenden« (mit Samt überzogene Schirme mit Ausschnitten in Höhe der Lichtquelle) einzuschalten, um seitliches Licht vom Photometerschirm abzuhalten. Bei der Messung starker Lichtquellen (Auerbrenner etc.) ist die Verwendung der Blenden unerläßlich.

210.

Photometrische Untersuchung von Gasglühlichtbrennern.

a) Beschaffenheit der Brenner.

Da die Art des Brenners von erheblichem Einfluß auf die Leuchtkraft der Glühkörper sein kann, so sind zu vergleichenden Prüfungen von Glühkörpern immer Brenner der gleichen Konstruktion zu verwenden. Brenner verschiedener Konstruktion und Zylinder verschiedener Art und Länge geben

keine untereinander vergleichbaren Resultate in bezug auf die Leistungen der Glühkörper.

Die zu verwendenden Brenner sind ohne Glühkörper auf gleichmäßiges und regelmäßiges Brennen zu prüfen; besonders der grünblaue Kern der Flamme muß eine gleichmäßige Form haben.

Vor jeder Prüfung ist der Brenner durch Ausblasen von Staub und Schmutz zu befreien.

Der Tragstift soll so hoch sein, daß der Abstand zwischen dem oberen Rande des Glühkörpers und der Oberkante des Brenners den für den Brenner geltenden Vorschriften entspricht.

Zum Beispiel ist für Normal-Auerbrenner (C-Brenner) die Aufhängehöhe 75—80 mm und der Cylinder ein gerader glatter Glaszylinder von 25 cm Länge.

b) Das Einregulieren der Düsen.

Zur Untersuchung der Brenner sind die zu dem Brenner gehörigen Düsen zu verwenden.

Die Brennerrohre sollen gleich große Luftzutrittsöffnungen haben und die Düsen so einreguliert werden, daß bei einem Gasdruck von 35 bis 40 mm volles Glühen des ganzen Glühkörpers erzielt wird. Die Luftzutrittsöffnungen sind dabei so einzuregulieren, daß die größte erreichbare Lichtstärke erhalten wird. Bei Auerbrennern ist dieser Vorteil nicht gegeben.

Die Einregulierung der Düsen geschieht so, daß man die Düsenöffnungen allmählich erweitert, bis bei einem gleichbleibenden, zwischen 35 und 40 mm liegenden Drucke und normalem Konsum die größte Lichtwirkung erreicht ist. Zum Beispiel ist für einen stehenden Auerbrenner (C-Brenner) der normale Stundenverbrauch ca. 140 l bei Zimmertemperatur gemessen. Zur Kontrolle der richtigen Regulierung ermäßigt man den Druck mittels der Mikrometerschraube des Experimentiergasmessers um etwa 5 mm und überzeugt sich, daß dadurch ein Zurückgehen der Lichtstärke hervorgerufen wird. Hierauf stellt man den richtigen Druck wieder her.

c) Photometrische Prüfung der Glühkörper.

Um ein Urteil über die Leuchtkraft einer Glühkörpersorte zu gewinnen, sind mindestens vier Glühkörper dieser Sorte zu photometrieren.

Das Photometrieren geschieht bei demselben Druck, für welchen die Düsen einreguliert worden sind, nämlich 35 bis 40 mm, und bei dem für den Brenner bestimmten Konsum.

Bevor mit der Lichtmessung begonnen wird, soll der Glühkörper mindestens zehn Minuten gebrannt haben, damit der ganze Brenner gleichmäßig erwärmt ist.

Es genügt nicht, die Lichtstärke der Glühkörper nur in einer einzigen Richtung zu bestimmen, es ist vielmehr die Messung nach mindestens ~~drei~~ verschiedenen Richtungen der Horizontalebene auszuführen.

Zu diesem Zwecke muß nicht nur der Brennerkopf mit dem Glühkörper, sondern die Düse mit Brennerkopf und Glühkörper gedreht werden. Man bedient sich zweckmäßig hierbei eines kleinen, drehbaren Aufsatzes, dessen Konstruktion aus Journ. f. Gasbel. Bd. 47 (1899) S. 559 ersichtlich ist.

211.

Bei der Ausführung von Dauerbrandversuchen muß jeder Brenner mit der zugehörigen Düse gebrannt und gemessen werden. Die Brenner sind auch bei den späteren Messungen stets mit annähernd demselben Druck, aber genau demselben Konsum (auf Normalumstände berechnet) zu messen, der bei der ersten Messung angewandt war.

212.

Soll die horizontale Lichtstärke von Lampen, Brennern u. dgl. festgestellt werden, die eine vertikale Symmetrieachse haben, so wird die Lichtstärke nach 10 um 36° verschiedenen Richtungen der durch die Mitte der Lichtquelle gelegten Horizontalebene gemessen, worauf die Ergebnisse zum arithmetischen Mittel vereinigt werden. Dieser Mittelwert ist die »mittlere horizontale Lichtstärke J_{m}«.

213.

Die Lichtstärke von Lichtquellen mit einer Symmetrieachse ist unter verschiedenen Winkeln gegen die Symmetrie-

achse fast immer verschieden. Die räumliche Verteilung der Lichtstärke ist für die Ausnutzung des Lichtes in der Praxis von hoher Bedeutung (Anwendung von Glocken, Reflektoren u. dgl.).

214.

Zur Ermittlung der räumlichen Verteilung der Lichtstärke wird die Lichtquelle so aufgestellt, daß die Symmetrieachse vertikal steht. Dann wird in einer durch die Symmetrieachse gelegten vertikalen Ebene die Lichtstärke unter verschiedenen Neigungswinkeln ϑ gegen die Symmetrieachse gemessen. Der Winkel der abwärts gerichteten Vertikalen wird mit 0^0, der Winkel, der durch die Mitte der Lichtquelle gelegten Horizontalen mit 90^0, derjenige der aufwärts gerichteten Vertikalen mit 180^0 bezeichnet. Wäre die Lichtquelle genau symmetrisch in bezug auf die praktische Symmetrieachse, so würde die Messung in einer einzigen Symmetrieebene auf einer Seite der Symmetrieachse stets genügen. Das trifft fast nie vollständig zu, doch ist die Annäherung häufig für den praktischen Zweck der Messung genügend. Zeigen sich in den verschiedenen Symmetrieebenen unter demselben Neigungswinkel erhebliche Abweichungen in den gefundenen Werten der Lichtstärken J_ϑ, so muß jeweils die mittlere Lichtstärke $J_{\vartheta m}$ in derselben Weise festgestellt werden, wie das für die mittlere horizontale Lichtstärke in Nr. 209 beschrieben ist. Um ein anschauliches Bild von der räumlichen Verteilung der Lichtstärke zu erhalten, werden in einem Polarkoordinatensystem die unter den verschiedenen Winkeln ϑ (ϑ_1, ϑ_2, ϑ_3 . . . .) gefundenen Lichtstärken auf den entsprechenden Strahlen durch entsprechende Längen in einem geeigneten Maß (z. B. 1 HK $\sim$ 1 mm) aufgetragen und die Endpunkte durch eine Kurve verbunden. Diese Kurve beschreibt bei der Rotation um die Symmetrieachse die Oberfläche eines Rotationskörpers, die nach allen Richtungen im Raume die der Lichtstärke entsprechende Strahlenlänge begrenzt.

215.

Die Lichtstärke unter verschiedenen Winkeln wird entweder direkt gemessen oder mit Hilfe von Spiegeln.

In ersterem Falle wird die zu messende Lichtquelle in einer geeignet gewählten Höhe h senkrecht über dem Null-

punkt der optischen Achse der Photometerbank aufgehängt und der Photometeraufsatz so gestellt, daß der von der Lichtquelle unter dem Neigungswinkel ϑ (gemessen gegen die Vertikale) ausgehende Strahl die Mitte des Photometerschirmes trifft. Dazu muß der Photometerschirm den Abstand l vom Nullpunkt der Teilung erhalten, welche sich leicht berechnen läßt, da $l = h \cdot \operatorname{tg} \vartheta$. Der Photometerschirm wird dann so gedreht, daß das von der zu untersuchenden Lichtquelle kommende Licht einerseits und das von der Vergleichslichtquelle (Hefnerlampe oder Zwischenlichtquelle) kommende anderseits den Schirm unter gleichem Einfallswinkel treffen, wozu der Schirm um den Winkel $\frac{90 - \vartheta}{2}$ gegen die Senkrechte gedreht werden muß. (Besondere Einrichtung des Photometerkopfes. Abnehmbarer Gehäuseteil beim Schirm und Gradbogen.) In dieser Stellung wird der Schirm auf der Photometerbank befestigt. Dann wird durch Verschieben der Vergleichslichtquelle auf beiden Seiten des Schirmes gleiche Beleuchtung hergestellt und die Entfernung b der Vergleichslichtquelle von der Schirmmitte abgelesen. Ist dann a der Abstand der zu untersuchenden Lichtquelle vom Schirm ($a^2 = h^2 + l^2$), so ist die Lichtstärke

$$J_\vartheta = J \cdot \frac{a^2}{b^2}.$$

worin J die Lichtstärke der Vergleichslampe darstellt. Diese Einrichtung (Winkelphotometer von Elster u. a.) ist nur für Messungen in der unteren Hemisphäre geeignet.

Direkt, wenn auch nicht in bequemer Weise, kann die Lichtstärke J_ϑ auch mit Hilfe des Straßenphotometers von Krüß, und zwar sowohl in der unteren, als auch in der oberen Hemisphäre, festgestellt werden.

Meist wird der indirekten Methode, der Messung der Lichtstärke unter Benutzung von Spiegeln, wegen ihrer Bequemlichkeit der Vorzug gegeben. Einrichtung mit einem um die optische Achse der Photometerbank drehbaren und gegen diese um 45° geneigten Spiegel mit veränderlicher seitlicher Befestigung der zu messenden Lichtquelle (Krüß). Einrichtung mit zwei Spiegeln in einem System, das sich

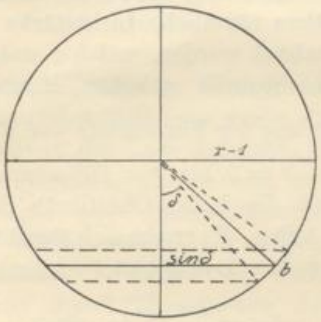
um die optische Achse der Photometerbank drehen läßt. Die zu messende Lichtquelle bleibt dabei in der Verlängerung der optischen Achse stehen. Der eine der beiden Spiegel bewegt sich um die Lichtquelle stets in gleich bleibendem Abstand und reflektiert das Licht nach dem zweiten Spiegel; dieser wirft dasselbe in die Achse der Photometerbank (Brodhun). Einrichtung mit drei Spiegeln (Krüß, Herschkowitsch). Bei allen Spiegelmethoden werden die direkten Strahlen vom Photometerschirm abgeblendet. Der Reflexionskoeffizient, der Spiegel muß bestimmt und von Zeit zu Zeit kontrolliert werden. (Änderung durch Blindwerden der Spiegel usw.) Vor allem ist darauf zu achten, daß vom Photometerschirm aus stets das ganze Bild der Lichtquelle in den Spiegeln sichtbar ist, und daß nicht durch Reflexion an den Fassungen der Spiegel und am Spiegelgehäuse falsches Licht auf den Photometerschirm gelangt.

216.

Die gesamte Lichtleistung einer Lichtquelle ist wesentlich von der räumlichen Verteilung der Lichtstärke abhängig. Die mittlere räumliche Lichtstärke ist aber nicht das arithmetische Mittel aus den Einzelwerten der Lichtstärken unter verschiedenen Winkeln, weil die Lichtquelle mit diesen Lichtstärken verschiedengroße Flächenstücke auf der um sie gelegten Einheitskugel zu beleuchten hat, also den einzelnen Werten verschiedenes »Gewicht« zukommt.

Es seien die Lichtstärken J_{ϑ_1}, J_{ϑ_2}, J_{ϑ_3} usf. einer Lichtquelle gemessen unter den verschiedenen Winkeln ϑ_1, ϑ_2, ϑ_3 usf., deren Differenzen gleich sind (die um gleiche Beträge wachsen). Dann kann unter der Voraussetzung, daß die Winkelabstände der Meßrichtungen klein sind (z. B. je 15^0), jedes J_ϑ als die mittlere Lichtstärke für einen Winkelbezirk von der Größe der gewählten Winkelabstände angesehen werden, der je zur Hälfte beiderseits der betrachteten Meßrichtung liegt (z. B. für $\vartheta = 45^0$ von $37{,}5^0$ bis $52{,}5^0$ reicht). Der von der Lichtquelle unter dem Winkel ϑ ausgehende Lichtstrom Φ_ϑ beleuchtet daher auf der Einheitskugel eine Kugelzone, deren Größe gleich ist dem Produkt aus dem Umfang des mittleren

Schnittkreises mit dem Radius $\sin \vartheta$ und dem Bogenstück b, welches auf dem Einheitskreis dem gewählten Winkelabstand der Meßrichtungen entspricht. Ist dieser Winkelabstand der $n$te Teil des gesamten Flächenwinkels der durch die Symmetrieachse der Lichtquelle gelegten Ebene, so ist b der n te Teil des Umfanges des Einheitskreises, also für alle Meß-



richtungen $b = \frac{2\pi}{n}$. Die Oberfläche der vom Lichtstrom $\Phi\vartheta$ getroffenen Kugelzone ist daher $2\pi \cdot \sin\vartheta \cdot \frac{2\pi}{n}$ und der Lichtstrom selbst $J_\vartheta \cdot 2\pi \cdot \sin\vartheta \cdot \frac{2\pi}{n}$. Die Summe aller von der Lichtquelle ausgehenden Lichtströme ist daher

$$\Sigma\, \Phi_\vartheta = \frac{4\pi^2}{n}\, \Sigma\, J_\vartheta \cdot \sin\vartheta.$$

Diese Lichtströme treffen die ganze Oberfläche 4π der Einheitskugel. Durch die Flächeneinheit derselben geht daher der 4π te Teil, also der Lichtstrom

$$\Phi = \frac{\pi}{n}\, \Sigma\, J_\vartheta \cdot \sin\vartheta.$$

Da aber nach der Definition der Stärke eines Lichtstromes $\Phi = J\,\omega$ ist, worin der räumliche Winkel $\omega = 1$ wird, wenn der Lichtstrom durch die Flächeneinheit der Einheitskugel geht, so ist auch

$$J = \frac{\pi}{n}\, \Sigma\, J_\vartheta \sin\vartheta.$$

Hier ist J die mittlere räumliche Lichtstärke, mit welcher die Lichtquelle gleichmäßig nach allen Richtungen des Raumes leuchten müßte, um im ganzen ebenso viel Licht auszusenden, als sie tatsächlich bei der verschiedenen räumlichen Verteilung der Lichtstärke aussendet.

Die mittlere räumliche Lichtstärke wird mit J_s bezeichnet und vielfach auch (mittlere) sphärische Lichtstärke genannt.

Soll die mittlere räumliche Lichtstärke nur für den Teil des Raumes berechnet werden, welcher unterhalb der durch die Mitte der Lichtquelle gelegten Horizontalebene liegt, so ist die Summierung der Einzelwerte von $J_\vartheta \cdot 2\pi \cdot \sin\vartheta \cdot \frac{2\pi}{n}$ natürlich nur von $\vartheta = 0$ bis $\vartheta = 90^0$ auszuführen und diese Summe nur durch die halbe Oberfläche der Einheitskugel, also durch 2π zu teilen. Es ergibt sich somit für die »untere hemisphärische Lichtstärke«

$$J_{su} = \frac{2\pi}{n} \sum_{\vartheta=0}^{\vartheta=90} J_\vartheta \cdot \sin\vartheta$$

und ganz entsprechend für die »obere hemisphärische Lichtstärke«

$$J_{so} = \frac{2\pi}{n} \sum_{\vartheta=90}^{\vartheta=180} J_\vartheta \cdot \sin\vartheta.$$

Für die meisten Fälle der Praxis genügt es, die Lichtstärken in Winkelabständen von je 15^0 zu messen, also unter den Winkeln 15^0, 30^0, 45^0, 60^0 usw.; dann ist der Winkelabstand der 24. Teil von vier Rechten und $n = 24$. Die sphärische Lichtstärke ist daher

$$J_s = \frac{\pi}{24} (J_{15} \cdot \sin 15 + J_{30} \sin 30 + \ldots\ldots + J_{165} \cdot \sin_{165})$$

(die Glieder für die Winkel 0^0 und 180^0 verschwinden, da $\sin 0 = 0 = \sin 180$. Die dadurch entstehende kleine Ungenauigkeit ist zu vernachlässigen).

Die untere hemisphärische Lichtstärke ist

$$J_{su} = \frac{\pi}{12} (J_{15} \sin 15 + J_{30} \sin 30 + \ldots\ldots + J_{75} \sin 75 + \tfrac{1}{2} J_{90})$$

(von dem letzten Wert $J_{90} \cdot \sin 90$ gehört nur die Hälfte zur

unteren, die andere Hälfte zur oberen Hemisphäre; außerdem ist $\sin 90 = 1$; daher ist das letzte Glied der Summe $\frac{1}{2} J_{90}$).

Die obere hemisphärische Lichtstärke ist

$$J_{so} = \frac{\pi}{12} (\tfrac{1}{2} J_{90} + J_{105} \sin 105 + J_{120} \sin 120 + \ldots + J_{165} \sin 165)$$

(Dabei ist $\sin 105 = \sin 75$, $\sin 120 = \sin 60$ usw.)

217.

Die Beleuchtungsstärke wird gemessen, indem man an der zu untersuchenden Stelle eine weiße, diffus reflektierende Fläche (Gipsplatte) in der Lage anbringt, für welche die Beleuchtungsstärke gemessen werden soll, und deren Flächenhelle mit derjenigen einer gleichartigen Fläche vergleicht, die von der Hefnerlampe oder einer anderen Lichtquelle mit gemessener Lichtstärke beleuchtet ist, und auf der man die Beleuchtungsstärke durch Verschieben der Vergleichslichtquelle längs eines Maßstabes in meßbarer Weise verändern kann. Erscheinen beide Flächen gleich hell, so ist auf beiden die Beleuchtung die gleiche, und es braucht nur die von der Vergleichslichtquelle erzeugte abgelesen werden. Es ist dabei die Entfernung, aus welcher, und der Winkel, unter welchem die beleuchtete Fläche anvisiert wird, nicht von Belang (vgl. Nr. 198). Straßenphotometer von Krüß, Beleuchtungsmesser von Martens. Kontrolle der Angaben der Apparate durch Messung bestimmter Beleuchtungsstärken, die durch Lichtquellen von bekannter Lichtstärke hergestellt werden.

Bei dem Weberschen Straßenphotometer wird die Flächenhelle eines Kartons mit derjenigen einer Milchglasplatte im Apparat verglichen. Da hier die Flächenhelle wesentlich von der Beschaffenheit des Kartons abhängt und diese nicht gleich bleibt, so muß jeweils für den verwendeten Karton eine Konstante ermittelt werden, mit der die Angaben des Instrumentes zu multiplizieren sind, um die Beleuchtungsstärke in *Lx* zu erhalten. In diese Konstante geht auch die Lichtstärke der verwendeten Vergleichslampe (Benzinlämpchen) und der Durchlässigkeitskoeffizient der Milchglasplatte ein. Die Konstante wird ermittelt, indem man den Karton aus

1 m Entfernung mit der Hefnerlampe beleuchtet und durch Verschieben der Milchglasplatte Helligkeitsgleichheit herstellt. Ist dann c eine von den gewählten Dimensionen abhängige Konstante, λ die Lichtstärke der Benzinlampe bei normaler Flammenhöhe (20 mm), k der Durchlässigkeitskoeffizient der Milchglasplatte und r der in Zentimetern ($^1/_{10}$, der Längeneinheit) gemessene Abstand derselben von der Benzinflamme, so ist die Flächenhelle der Milchglasplatte $\frac{c \cdot \lambda \cdot k \cdot 10\,000}{r^2}$ gleich der Flächenhelle, welche durch die Beleuchtungsstärke 1 Lux auf dem Karton erzielt wird und die gleich $c_1 \times 1$ Lux ist, wenn c_1 eine von der Beschaffenheit des Kartons und den gewählten Dimensionen abhängige Konstante darstellt.

$$\frac{c \cdot \lambda \cdot k \cdot 10\,000}{c_1 \cdot r^2} = 1$$

und die Konstante $C = \frac{c \cdot \lambda \cdot k}{c_1} = \frac{r^2}{10\,000}$.

Ebenso ist bei Benutzung des Apparates $\frac{c \cdot \lambda \cdot k \cdot 10000}{c_1 \cdot r_1^2} = E$, worin E die gesuchte Beleuchtung und r_1 den zur Erzielung der Helligkeitsgleichheit auf den Vergleichsflächen eingestellten und in Zentimeter gemessenen Abstand zwischen der Milchglasplatte und der Benzinlampe darstellt.

Die gesuchte Beleuchtungsstärke ist also

$$E = \frac{10\,000 \cdot C}{r_1^2}.$$

218.

Die Beleuchtungsstärke auf der Horizontalebene heißt »horizontale Beleuchtung« und wird mit E_h bezeichnet, diejenige auf der vertikalen Ebene heißt »vertikale Beleuchtung« und hat das Zeichen E_v. Ist die beleuchtete Fläche senkrecht zum einfallenden Strahl, so hat sie die »maximale Beleuchtung« E_n. Meist handelt es sich in der Praxis (Zimmerbeleuchtung, Straßenbeleuchtung) um die Messung der horizontalen Beleuchtung E_h.

219.

Um die »mittlere horizontale Beleuchtung« eines Raumes z. B. in Tischhöhe festzustellen, wird der Grundriß des Raumes in Felder von solcher Form und Größe eingeteilt, daß einerseits deren Flächeninhalt leicht berechnet werden kann, anderseits die Messung der horizontalen Beleuchtung an den verschiedenen Stellen eines Feldes nur kleine Unterschiede ergibt, so daß man ohne wesentlichen Fehler das arithmetische Mittel dieser Messungen oder den in der Mitte des Feldes gemessenen Wert als mittlere Beleuchtung des Feldes betrachten kann. Wird dann der Flächeninhalt jedes Feldes mit der zugehörigen mittleren Beleuchtung multipliziert und die Summe aller so erhaltenen Produkte durch den Flächeninhalt des Grundrisses dividiert, so erhält man die mittlere horizontale Beleuchtung des Raumes für die Fläche, in deren Höhe man die Messungen ausgeführt hat.

220.

Bei der Messung der Beleuchtung von Straßen werden am besten die Punkte gleicher Beleuchtung aufgesucht und auf der Grundrißzeichnung durch Kurven verbunden.

221.

Die Flächenhelle wird gemessen, indem man die Lichtstärke des von einem begrenzten (kleinen) Stück der Fläche von gemessener Größe ausgehenden Lichtes mit dem Photometer in derselben Weise feststellt, wie das bei der Messung von Lichtstärken geschieht. Der gefundene Wert ist durch den in Quadratzentimetern gemessenen Flächeninhalt des benutzten Flächenstückes zu dividieren und in HK/qcm anzugeben.

222.

Im vorstehenden sind nur die wichtigsten Aufgaben und Hilfsmittel der praktischen Photometrie erwähnt. Zum weiteren Studium ist zu empfehlen das Buch »Praktische Photometrie« von Dr. Emil Liebenthal.

VI. Zur Wasseruntersuchung.

223.

Untersuchung von Kesselspeisewasser.

Härte, bleibende und vorübergehende		quantitativ.
Abdampfrückstand, leicht und schwer löslicher Teil		
Chlor		
Salpetersäure		
CaO, MgO, SO_3	genügt meist qualitativ	bei eingehenderen Untersuchungen quantitativ.
N_2O_3, NH_3	qualitativ.	
Organische Stoffe (bei Trinkwasser!)		nur in besonderen Fällen nötig.
Eisen		

224.

Trinkwassernormen.

Die Beschaffenheit des Wassers ist nach den örtlichen Verhältnissen verschieden und danach zu beurteilen. Allgemeingültige Normen können daher nicht aufgestellt werden. Unter normalen Verhältnissen darf ein brauchbares Trinkwasser enthalten:

auf 1 l höchstens:

5—15 mg N_2O_5 (ausnahmsweise auch bis zu 40 mg).
20—30 mg Cl.
80—100 mg SO_3.
Keine oder nicht bestimmbare Spuren von NH_3 und N_2O_3.
6—8—10 mg $KMnO_4$-Verbrauch.
500 mg festen Rückstand.
18—20 deutsche Härtegrade.

225.

Härtebestimmung.

Die Härte des Wassers wird mittels Seifenlösung bestimmt, deren Wirkungswert mit Chlorbarium festgestellt ist.

Deutsche Härtegrade bezeichnen die Milligramme CaO in 100 g Wasser, französische die Milligramme $CaCO_3$ in 100 g Wasser und englische die Grains $CaCO_3$ in 1 Gallon Wasser.

Härtegrade:

Deutsche	franz.	engl.
1	1,79	1,25
0,8	1,43	1
0,56	1	0,7

Die Härtegrade sind der verbrauchten Seifenlösung nicht genau proportional. Man bedarf deshalb folgender Tabelle. (Faißt und Knauß.)

Tabelle zur Härtebestimmung des Wassers.

1 Härtegrad entspricht 10 Milligramm CaO (Kalk) in 1 Liter Wasser. (1 Teil CaO in 100000 Teilen Wasser.)

Verbrauchte Seifenlösung	Härtegrad	Verbrauchte Seifenlösung	Härtegrad
3,4 ccm	0,5°	28,0 ccm	7,0°
5,4 »	1,0°	29,8 »	7,5°
7,4 »	1,5°	31,6 »	8,0°
9,4 »	2,0°	**1 ccm Seifenlösung = 0,277°**	
1 ccm Seifenlösung = 0,25°		33,3 ccm	8,5°
11,3 ccm	2,5°	35,0 »	9,0°
13,2 »	3,0°	36,7 »	9,5°
15,1 »	3,5°	38,4 »	10,0°
17,0 »	4,0°	40,1 »	10,5°
18,9 »	4,5°	41,8 »	11,0°
20,8 »	5,0°	**1 ccm Seifenlösung = 0,294°**	
1 ccm Seifenlösung = 0,26°		43,4 ccm	11,5°
22,6 ccm	5,5°	45,0 »	12,0°
24,4 »	6,0°	**1 ccm Seifenlösung = 0,31°**	
26,2 »	6,5°		

Ist die Härte des Wassers größer als zwölf deutsche Härtegrade, so muß dasselbe mit destilliertem Wasser verdünnt werden. Die ursprüngliche Härte ist dann nach dem Verdünnungsverhältnis aus der gefundenen zu berechnen.

Weiches Wasser 0^0 bis 8^0, mittelhartes 8^0 bis 16^0, hartes 16^0 bis 24^0, sehr hartes bei mehr als 24^0.

Man bestimmt 1. den Grad der Gesamthärte und 2. die bleibende Härte, nachdem das Wasser ¾ Stunden unter häufigem Ersatz des verdampften Wassers durch Zugabe von destilliertem Wasser gekocht und auf das ursprüngliche Volumen mit destilliertem Wasser aufgefüllt, abgekühlt und filtriert worden ist. Gesamthärte vermindert um die bleibende Härte ist die vorübergehende Härte.

226.

Wasseruntersuchung.

a) Abdampfrückstand. Man verdampft auf dem Wasserbade bei hartem Wasser 250, bei mittelhartem 500 und bei weichem Wasser bis 1000 ccm in gewogener Platinschale und trocknet bei 110^0 bis zum konstanten Gewicht.

b) Leichtlösliche Bestandteile. Man übergießt den Trockenrückstand mit 5 ccm kaltem Wasser, rührt mit einem Glasstabe gut durch und filtriert die Lösung durch ein ganz kleines Filterchen in ein gewogenes Platinschälchen. Schale und Filter werden mit weiteren 5 ccm Wasser nachgewaschen. Die Lösung wird abgedampft und der Rückstand bei 110^0 getrocknet und gewogen, dann auf SO_3, CaO und MgO geprüft. Zu beachten ist, daß nicht mehr als 10 ccm Wasser verwendet werden. Der Abdampfrückstand soll nicht mehr als 300, höchstens 400 mg betragen, da sonst möglicherweise nicht alles Leichtlösliche aufgelöst wird.

c) Schwefelsäure. Aus 500 ccm wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Eindampfen auf ca. 100 ccm in der Platinschale mittels Chlorbarium die Schwefelsäure gefällt und als $BaSO_4$ gewogen. 1 g $BaSO_4$ = 0,3429 g SO_3.

d) Das Chlor wird in 500 ccm volumetrisch mittels $^1/_{10}$ N.-Silbernitratlösung bestimmt. Als Indikator dient Kaliumchromat. Von der verbrauchten Anzahl ccm Silberlösung sind 0,2 ccm in Abzug zu bringen, die zur Erzeugung der Endreaktion erforderlich waren. Der Rest entspricht dem Chlor im Wasser.

1 ccm $^1/_{10}$ N.-Silberlösung = 3,55 mg Cl.

e) Salpetersäure. Bestimmung nach Marx-Trommsdorff. 25 ccm Wasser werden schnell mit 50 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure in einem Kölbchen gemischt. In dieses heiße Gemisch läßt man so lange verdünnte Indigolösung einlaufen, bis die Flüssigkeit grün erscheint. Man wiederholt den Versuch und läßt die beim ersten Versuch verbrauchte Indigomenge auf einmal zufließen, worauf man durch vorsichtiges weiteres Zutropfen von Indigo bis zur Grünfärbung austitriert. Das Resultat des zweiten Versuchs ist das maßgebende; eventuell ist ein dritter Versuch daran anzuschließen.

Der Wirkungswert der Indigolösung wird in gleicher Weise mit einer Salpeterlösung von bekanntem Gehalt ermittelt. Die Lösung enthält in 25 ccm 1 mg N_2O_5 = 0,0749 g KNO_3 pro Liter. Sind in den 25 ccm Wasser mehr als 3 mg Salpetersäure enthalten, so muß das Wasser entsprechend verdünnt werden. (Die Indigolösung ist fertig zu beziehen von Merck in Darmstadt.)

Enthält ein Wasser viel organische Substanz, so ist dieselbe erst durch Kaliumpermanganat zu zerstören. (Siehe Best. der org. Substanz.)

f) Salpetrige Säure. 100 ccm Wasser werden mit 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:3), etwas Jodkalium und Stärkelösung versetzt. Tritt sofort Blaufärbung ein, so ist salpetrige Säure zugegen. Setzt das Wasser beim Stehen Eisenoxyd ab, so muß es vor der Prüfung filtriert werden.

g) Ammoniak. 200 ccm Wasser werden mit 1 ccm reiner Natronlauge und 1 ccm Natriumkarbonatlösung versetzt zur Fällung der Erdalkalien und Bindung der Kohlen-

säure. Nach Absitzen des Niederschlages wird zu 100 ccm des klaren Wassers 1 ccm Neßlers Reagens zugefügt. Bei Gegenwart von Ammoniak entsteht eine gelbe bis braune Färbung.

h) Organische Stoffe. 100 ccm des zu prüfenden Wassers werden in einem Kolben von ca. 300 ccm Inhalt mit 5 ccm verdünnter H_2SO_4 (1:3) und mit $^1/_{100}$ N.-Kaliumpermanganatlösung in solcher Menge (10 ccm) versetzt, daß die Flüssigkeit auch bei dem nun folgenden Kochen rot erscheint. Man läßt fünf Minuten sieden, setzt 10 ccm $^1/_{100}$ N.-Oxalsäurelösung zu und titriert den Überschuß der letzteren mit Permanganatlösung zurück. Nach Abzug des für die Oxalsäure verbrauchten $KMnO_4$ berechnet man die Menge $KMnO_4$ oder hieraus die Menge Sauerstoff, welche zur Oxydation der organischen Stoffe in 100 ccm Wasser erforderlich sind. 1 ccm $^1/_{100}$ N.-$KMnO_4$ entspricht 0,316 mg $KMnO_4$ oder 0,08 mg Sauerstoff.

i) Das Eisen wird nach der Oxydation durch Kochen mit Salpetersäure kolorimetrisch mittels Rhodanammonium bestimmt. 100 ccm des zu untersuchenden Wassers werden mit 1 ccm konz. HNO_3 zwei bis drei Minuten gekocht, wodurch sämtliche Eisenoxydulverbindungen in Eisenoxydsalze übergeführt werden. Zur Titration benutzt man zwei Kolorimetergefäße, deren Inhalt 110 bis 120 ccm beträgt, und in welchen die Flüssigkeit eine Schichthöhe von ca. 8 cm hat. In das eine Gefäß bringt man 100 ccm des zu untersuchenden Wassers, das man durch Kochen mit 1 ccm HNO_3 oxydiert und wieder abgekühlt hat. Dazu setzt man 5 ccm einer 10 proz. Rhodanammonlösung. In dem anderen Gefäß wird destilliertes Wasser, das gleichfalls mit 1 ccm konz. Salpetersäure gekocht war und abgekühlt ist, mit 5 ccm Rhodanammonlösung versetzt. Hierauf läßt man in dieses letztere aus einer in $^1/_{10}$ ccm geteilten Bürette so lange Eisenoxydsalzlösung von bekanntem Gehalt zufließen, bis in beiden Gefäßen Färbungsgleichheit eingetreten ist. Die Eisenoxydsalzlösung wird hergestellt durch Lösen von 7 g Eisenoxydulammonsulfat (Mohrsches Salz), entsprechend 1 g Fe auf 1 l Wasser; 10 ccm dieser Lösung werden mit 10 ccm konz.

HNO_3 durch Kochen oxydiert und auf 1 l verdünnt. 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,01 mg Eisen, woraus der Gehalt des zu titrierenden Wassers leicht zu ersehen ist. Wasser mit einem höheren Gehalt als 0,8 bis 1 mg Fe pro l ist entsprechend zu verdünnen, so daß der Gehalt 0,2 bis 0,6 mg Fe pro l beträgt.

k) Sauerstoff. Erforderlich ist eine Pipette (Romyn) mit zwei Hähnen, oben ein Ansatzrohr mit 1 ccm-Marke. Die Pipette wird mit Wasser gefüllt, wobei vermieden werden muß, daß das Wasser mit Luft in Berührung kommt (längeres Durchfließenlassen oder vorheriges Füllen der Pipette mit Kohlensäure). Man schleudert die Meßröhre aus und füllt dieselbe bis zur Marke mit 1 ccm einer Lösung, die 12 g Manganchlorür in 100 ccm enthält. Durch Öffnen der Hähne läßt man die Flüssigkeit in die Pipette hineinfließen, mit besonderer Vorsicht, daß keine Luft in die Pipette kommt, mischt durch Umschütteln und fügt dann auf dieselbe Weise nacheinander je 1 ccm kalt gesättigte Seignettesalzlösung und 1 ccm einer Lösung von 8,5 g Jodkalium in 100 ccm Natronlauge (1:3) hinzu. Die gemischte Flüssigkeit überläßt man zehn Minuten der Ruhe. Inzwischen reinigt man das Ansatzrohr mit etwas Salzsäure und Wasser und säuert dann durch Einbringen von 1 ccm konzentrierter Salzsäure an. Dadurch wird die dem Sauerstoff äquivalente Menge Jod freigemacht, die man nach dem Ausfließenlassen des Reaktionsgemisches aus der Pipette in ein Becherglas mit $^1/_{50}$ N.-Thiosulfat titriert. Von der angewandten Wassermenge sind 4 ccm abzuziehen. 1 ccm Thiosulfat entspricht 0,16 mg = 0,12 ccm Sauerstoff.

l) Die Kohlensäure wird nach der Methode von Trillich (freie CO_2) mittels Soda und Phenolphthaleïn als Indikator titriert oder nach Pettenkofer (freie und halbgebundene) durch Fällung mittels eines Gemisches von $BaCl_2 + NH_4Cl + NH_3$, dessen Alkalinität bestimmt ist. Man läßt 24 Stunden absitzen und titriert einen mit der Pipette entnommenen bestimmten Teil des Ganzen mit $^1/_{10}$ N.-Salzsäure und Methylorange als Indikator zurück.

227.

Reinigungsversuch.

Der Reinigungsversuch ist nur bei Wassern mit mehr als 8 Härtegraden erforderlich.

a) Bestimmung der Sodamenge. 500 ccm Wasser werden mit 10 ccm $^1/_{10}$ N.-Sodalösung versetzt und vollständig zur Trockenheit verdampft. Der Rückstand wird mit wenig Wasser digeriert und abfiltriert, das Filter (klein!) mit wenig Wasser gründlich nachgewaschen. Im Filtrat wird die nicht verbrauchte Soda nach Zusatz von wenig Methylorange als Indikator mit $^1/_{10}$ N.-Salzsäure zurücktitriert. Ist fast alle Soda verbraucht, so wird der Versuch mit 20 ccm Sodalösung wiederholt. Durch Abzug der nicht verbrauchten Soda von der zugesetzten erhält man die verbrauchte Soda, die auf 1 l berechnet wird.

b) Bestimmung des CaO-Verbrauches. Man filtriert gesättigtes Kalkwasser und stellt durch Titrieren von 100 ccm desselben mit $^1/_{10}$ N.-HCl und Phenolphthaleïn als Indikator den Gehalt an CaO fest. 500 ccm Wasser (bei hartem Wasser bloß 200 ccm) werden in einem Literkolben mit 100 ccm dieses Kalkwassers versetzt und gut zugedeckt im Wasserbade $^3/_4$ Stunden auf 70 bis 80° erwärmt, unter sorgfältiger Vermeidung des Eindringens von CO_2. Man kühlt ab, filtriert rasch 500 ccm ($^5/_6$) durch ein Faltenfilter und titriert den nicht verbrauchten Kalk nach Zusatz von Phenolphthaleïn mit $^1/_{10}$ N.-HCl zurück. Durch Multiplizieren mit $^6/_5$ erhält man den von den angewandten 500 ccm Wasser nicht verbrauchten Kalk, der von dem zugesetzten abgezogen, den verbrauchten Kalk ergibt. Der Kalkverbrauch wird auf 1 l berechnet.

c) Definitiver Reinigungsversuch. Man berechnet nach den in den Versuchen gefundenen Zusatzmengen die Anzahl ccm $^1/_{10}$ N.-Sodalösung und des Kalkwassers, die für ½ l des zu reinigenden Wassers erforderlich sind. Diese Mengen werden zu 500 ccm Wasser zugesetzt. Dasselbe wird $^3/_4$ Stunden auf 70 bis 80° erwärmt (zur Abscheidung der Karbonate), dann abgekühlt und filtriert.

d) Kontrolle. Man bestimmt die Härte (2,5 bis 3,5°), ermittelt den Abdampfrückstand, der auf das unverdünnte Wasser umgerechnet wird, und bestimmt die Alkalinität (100 ccm dürfen mit Phenolphthaleïn nur 0,5 ccm, mit Methylorange nur noch weitere 0,5 bis 0,7 ccm $^1/_{10}$ N.-HCl verbrauchen).

Der schwerlösliche Teil des Abdampfrückstandes gibt die Menge der im Wasser verbliebenen Kesselsteinbildner. Zieht man diese von dem ursprünglich vorhandenen ab, so erfährt man die Menge der durch den Reinigungsversuch entfernten Kesselsteinbildner, die etwa 70 bis 85% der ursprünglich vorhandenen betragen sollen.

228.

Beispiel einer Wasserreinigung.

1 l Rohwasser enthält:	mg	
Abdampfrückstand	368	
Davon leichtlöslich	73	= 20%
Schwerlöslich (Kesselstein) . .	295	= 80%
CaO	110	
MgO	20	
SO_3	18	
Cl	12	
Gesamthärte (deutsch)	14,1°	
Bleibende Härte	3,9°	
Vorübergehende Härte	10,2°	

Zur Reinigung sind erforderlich pro 1 cbm Wasser:

192 g CaO und 25 g Na_2CO_3.

Die Härte nach der Reinigung beträgt noch 3,0°.

Register.