

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1894. Heft 20.

Kohlenuntersuchungen.

Von

Ferd. Fischer.

(Fortsetzung von S. 20.)

Veranlassung zu dieser Untersuchung war der Umstand, dass Stein (Steinkohlen Sachsen 1857) bei der Untersuchung einzelner Stücke einer Kohlenprobe, obgleich dieselben dem äusseren Ansehen nach die mittlere Beschaffenheit der Kohlenprobe darstellten, gewaltige Unterschiede fand; z. B.

	Kohlenstoff		Wasserstoff	
	aschen-haltig	aschen-frei	aschen-haltig	aschen-frei
I	61,97	69,00	2,83	3,16
II	74,48	78,58	4,32	4,56
III	76,03	78,70	4,35	4,50
IV	78,74	79,37	4,57	4,61
V	83,39	87,73	5,14	5,41

Andererseits wird angegeben, dass die Kohlen einer Grube selbst jahrelang dieselbe Zusammensetzung (aschenfrei) hatten. Um nun die in gewöhnlichen Kohlengruben vorkommenden Schwankungen festzustellen, bat ich Herrn Hofmann, Schalke, um freundliche Vermittlung bei Beschaffung von Proben aus verschiedenen Schichten einer Grube.

Der Herr Director der Zeche „Unser Fritz“ war so freundlich, entsprechende Proben selbst an Ort und Stelle zu nehmen, welche mir dann, in Gläsern verpackt, zugeschickt wurden.

Um einen Anhaltspunkt für den Grad der Gleichartigkeit der Proben zu bekommen, wurde eine Probe (etwa 1,5 k) in zwei Theile getheilt, jede gesondert gepulvert und untersucht. Die eine Probe untersuchte ich selbst, die andere Herr stud. Guericke, der auch die übrigen Elementaranalysen in meinem Laboratorium ausgeführt hat:

	I	II
Kohlenstoff	77,49	78,01
Wasserstoff	4,65	4,85
Stickstoff	1,08	1,24
Sauerstoff	11,39	10,96
Schwefel	0,95	0,91
Asche	4,44	4,03

Die übrigen Proben wurden ganz gepulvert, gut gemischt und davon die Proben zur Analyse genommen. Der Schwefel wurde, wie bereits S. 20 bemerkt, durch Verbrennen im Sauerstoffstrom bestimmt.

Zur Bestimmung des Stickstoffs wurde etwa 1 g der Probe mit 20 cc Schwefelsäure unter Zusatz von 8 bis 10 g kryst. Kaliumsulfat in bekannter Weise gekocht. Nach etwa 2 Stunden ist die Zersetzung beendet, so dass nach Zusatz von Natronlauge das gebildete Ammoniak abdestillirt werden konnte.

Folgende Tabellen zeigen das Ergebniss der Analysen. Der Kohlenstoffgehalt der aus Schacht I geförderten Kohle schwankt daher von 76,3 (Anal. 9) bis 83,2 Proc. (Anal. 14), der aus Schacht II von 74,5 (Anal. 19) bis 83,1 Proc. (Anal. 20), berechnet auf wasserfreie Kohle.

			Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	Schwefel	Asche
1	II. Flötz K. IV, Westen. II. Sohle, Oberbank		80,12 80,14	4,99 4,97	1,35 —	— —	0,83 —	2,08 2,20
		Durchschn.	80,13	4,98	1,35	10,57	0,83	2,14
2	Il. Flötz K. III, Osten. II. Sohle, Unterbank		78,06 77,95	4,89 4,81	1,26 —	— —	0,91 —	3,99 4,07
			78,01	4,85	1,26	10,94	0,91	4,03
3	II. Flötz Q. III, Osten. II. Sohle, Oberbank		80,01 80,05	4,81 5,10	1,59 —	— —	0,98 —	2,84 2,49
			80,03	4,96	1,59	9,77	0,98	2,67
4	Desgl.	Unterbank	77,81 77,58	4,70 4,64	1,34 —	— —	1,86 —	3,33 3,16
			77,70	4,67	1,34	11,18	1,86	3,25

		Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	Schwefel	Asche
5	II. Flötz Q. IV, Westen. II. Sohle, Oberbank	80,20 80,07 80,14	4,83 4,79 4,81	1,15 — 1,15	— — 11,23	0,62 — 0,62	2,08 2,01 2,05
6	Desgl. Unterbank	77,48 77,65 77,57	4,80 4,69 4,75	1,24 — 1,24	— — 12,57	0,70 — 0,70	3,21 3,12 3,17
7	II. Flötz 14. V, Osten. II. Sohle, Oberbank	81,75 82,00 81,74 81,83	4,83 4,99 4,83 4,88	1,48 — — 1,48	— — — 9,80	0,91 — 0,91 0,91	1,20 1,06 1,07 1,10
8	Desgl. Unterbank	81,51 81,36 81,44	4,83 4,93 4,88	1,42 — 1,42	— — 8,54	0,85 — 0,85	2,88 2,91 2,87
9	I. Flötz 14. V, Westen. II. Sohle, Oberbank	76,24 76,35 76,30	4,29 4,49 4,39	1,69 — 1,69	— — 8,15	1,42 — 1,42	8,02 8,08 8,05
10	Desgl. Unterbank	79,55 79,56 79,67 79,59	4,71 4,81 4,70 4,74	1,58 — — 1,58	— — — 8,49	0,69 — — 0,69	5,16 4,62 4,96 4,91
11	I. Flötz 13. V, Westen. II. Sohle, Oberbank	82,82 82,66 82,74	4,88 4,74 4,81	1,68 — 1,68	— — 8,17	0,54 — 0,54	2,06 2,06 2,06
12	Desgl. Unterbank	81,20 81,47 81,34	4,95 4,76 4,86	1,56 — 1,56	— — 8,95	0,88 0,83 0,86	2,29 2,56 2,43
13	I. Flötz 12. II, Westen. III. Sohle, Oberbank	83,02 83,16 83,09	4,68 4,67 4,68	1,43 — 1,43	— — 9,14	0,51 — 0,51	1,18 1,13 1,15
14	Desgl. Mittelbank	83,12 83,17	4,83 4,85	1,32 —	— —	0,42 —	1,54 1,53
15	Desgl. Unterbank	83,15	4,84	1,32	8,74	0,42	1,53
16	I. Flötz 12. V, Westen. II. Sohle, Oberbank	78,83 78,93 78,88	4,67 4,72 4,70	1,27 — 1,27	— — 8,80	1,98 — 1,98	4,36 4,39 4,37
17	Desgl. Mittelbank	81,58 81,76 81,67	4,46 4,47 4,47	1,30 — 1,30	— — 8,57	0,83 — 0,83	3,19 3,13 3,16
18	Desgl. Unterbank	80,50 80,64 80,57	4,92 4,95 4,94	1,65 — 1,65	— — 8,77	1,08 — 1,08	3,01 2,97 2,99
19	II. Flötz 12. VI, Osten. II. Sohle, Oberbank	79,16 78,93 79,05	4,90 4,73 4,82	1,38 — 1,38	— — 7,39	1,63 — 1,63	5,64 5,82 5,73
20	Desgl. Mittelbank	74,39 74,54 74,47	4,33 4,41 4,37	1,22 — 1,22	— — 8,77	3,29 — 3,29	7,77 7,98 7,88
21	Desgl. Unterbank	83,07 83,09 83,08	4,95 4,95 4,95	1,48 — 1,48	— — 7,97	0,77 — 0,77	1,81 1,68 1,76
		81,30 81,09	5,00 5,06	1,34 —	— —	0,98 —	2,14 2,17
		81,20	5,03	1,34	9,29	0,98	2,16

			Kohlenstoff	Wasserstoff	Schwefel	Sauerstoff	Schwefel	Asche
22	I. Flötz 12. I,	II. Sohle, Oberbank	81,40 81,63	4,62 4,73	1,29	—	0,60 0,64	2,58 2,70
			81,52	4,68	1,29	9,25	0,62	2,64
23	Desgl.	Mittelbank	81,72 81,72	4,79 4,76	1,33	—	0,42 —	2,05 2,04
24	Desgl.	Unterbank	80,57 80,70	4,46 4,60	1,35	—	1,15 —	3,16 3,04
			80,64	4,53	1,35	9,23	1,15	3,10

Folgende Tabelle zeigt den Gehalt der Rohkohle an Asche und Schwefel (flüchtigen), die übrigen Bestandtheile auf Reinkohle berechnet. Obgleich ein Theil dieses Schwefels zweifellos organisch gebunden, somit Bestandtheil der Reinkohle ist, wurde der Schwefel hier nicht mitgerechnet, da die Menge des organisch gebundenen Schwefels

	Reinkohle	I		II	
		Asche	1,2 bis 8,0 Proc.	Schwefel	0,6 - 3,3
	Kohlenstoff	88,8 - 85,3		Wasserstoff	80,7 - 85,2
	Wasserstoff	4,7 - 5,2		Stickstoff	4,9 - 5,2
	Stickstoff	1,3 - 1,9		Sauerstoff	1,3 - 1,7
	Sauerstoff	8,0 - 10,0			8,2 - 13,1

Selbst die Kohlensubstanz desselben Flötzes ist nicht gleich zusammengesetzt

Laufende No.	Schacht	Flöz	Asche	Schwefel	Asche- und schwefelfreie Kohle							
					Proc. Zusammensetzung				Auf 100 Atome C kommen Atome			
					Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	H	N		
1	II	K IV	O	2,14	0,83	82,58	5,13	1,39	10,90	74,6	1,4	9,9
2	II	K III	U	4,03	0,91	82,08	5,10	1,33	11,49	74,6	1,4	10,5
3	II	Q III	O	2,67	0,98	83,06	5,15	1,65	10,14	74,4	1,7	9,2
4		U	3,25	1,86	81,88	4,92	1,41	11,79	72,1	1,5	10,8	
5	II	Q IV	O	2,05	0,62	82,34	4,94	1,18	11,54	72,0	1,2	10,5
6		U	3,17	0,70	80,69	4,94	1,29	13,08	73,5	1,4	12,2	
7	II	14	O	1,10	0,91	83,52	4,98	1,51	9,99	71,6	1,6	9,0
8		U	2,87	0,85	84,59	5,07	1,47	8,87	71,9	1,5	7,9	
9	I	14	O	8,02	1,42	84,28	4,85	1,87	9,00	69,0	1,9	8,0
10		U	4,91	0,69	84,31	5,02	1,67	9,00	71,5	1,7	8,0	
11	I	13	O	2,06	0,54	84,95	4,94	1,72	8,39	69,8	1,7	7,4
12		U	2,43	0,86	84,11	5,03	1,61	9,25	71,7	1,6	8,3	
13	I	12 II	O	1,15	0,51	84,50	4,76	1,45	9,29	67,6	1,5	8,2
14		M	1,53	0,42	84,81	4,94	1,35	8,90	69,8	1,4	7,9	
15		U	4,37	1,98	84,24	5,02	1,36	9,38	71,5	1,4	8,4	
16	I	12 V	O	3,16	0,83	85,06	4,66	1,35	8,93	65,7	1,4	7,9
17		M	2,99	1,08	83,99	5,15	1,72	9,14	73,6	1,8	8,2	
18		U	5,73	1,63	85,33	5,20	1,49	7,98	73,2	1,5	7,0	
19	II	12 VI	O	7,88	3,29	83,83	4,92	1,37	9,88	70,4	1,4	8,8
20		M	1,75	0,77	85,23	5,08	1,52	8,17	71,5	1,5	7,2	
21		U	2,16	0,98	83,83	5,19	1,38	9,60	74,3	1,4	8,6	
22	I	12 I	O	2,64	0,62	84,27	4,84	1,33	9,56	68,9	1,4	8,5
23		M	2,05	0,42	83,79	4,90	1,36	9,95	70,2	1,4	8,9	
24		U	3,10	1,15	84,22	4,73	1,41	9,64	67,4	1,4	8,6	

noch nicht genau zu bestimmen ist. Die von den meisten Analytikern ausschliessliche Bestimmung des Gesamtschwefels (nach Eschka u. s. w.) führt zu falschen Schlüssen, da durch Nichtberücksichtigung des in der Asche bleibenden Schwefels die Zahlen für Sauerstoff zu niedrig erscheinen (vgl. d. Z. 1893, 677).

Für beide Schächte ergeben sich daher folgende Grenzwerte:

(z. B. Anal. 17 und 18); solche gewaltige Schwankungen, wie sie Stein beobachtete, werden aber wohl selten vorkommen. Jedenfalls ist häufigere Untersuchung der für Fabriken gelieferten Kohlen wünschenswerth¹⁾.

¹⁾ Vgl. Ferd. Fischer: Taschenbuch für Feuerungstechniker 2. Aufl. (Stuttgart Cotta).

Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe (Braunschweig, Vieweg), im Druck.

Zum Vergleich wurde auch eine Steinkohle von Bantorf, Deister und eine Braunkohle von Webau untersucht:

Steinkohle.

	I	II	Mittel
Kohlenstoff	67,42	67,39	67,41
Wasserstoff	4,39	4,35	4,37
Stickstoff	1,36	—	1,36
Sauerstoff	—	—	8,28
Schwefel, fl.	2,34	—	2,34
Asche	16,14	16,34	16,24

Braunkohle.

	I	II	Mittel
Kohlenstoff	61,25	61,51	61,38
Wasserstoff	6,09	5,96	6,03
Stickstoff	0,50	—	0,50
Sauerstoff	—	—	13,41
Schwefel, fl.	0,37	—	0,37
Asche	8,26	8,35	8,31

[Schluss folgt.]

Über die Zerstörung der Salpetersäure bei der Concentration der Schwefelsäure durch Ammoniumsulfat.

Von

G. Lunge und W. Abenius.

Die Stickstoffsäuren können in der Schwefelsäure entweder als Nitrosylschwefelsäure (bei verdünnter Säure auch theilweise als freie salpetrige Säure), oder als Salpetersäure vorhanden sein. Sie werden bekanntlich durch Kochen mit Ammoniumsulfat zerstört, obwohl es schwierig ist, dies bis auf die letzten Spuren zu bewerkstelligen¹⁾.

Hierbei verhalten sich die salpetrige Säure (worunter wir auch die Nitrosylschwefelsäure mit verstanden wissen wollen) und die Salpetersäure verschieden.

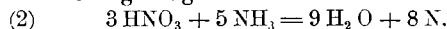
Die salpetrige Säure wird sehr leicht und schnell zerstört nach der Gleichung:



Eine Reihe von uns angestellter Versuche zeigte, dass selbst in Schwefelsäure vom Volumgewicht 1,71 ein Zusatz von gerade so viel Ammoniumsulfat, als der eben gegebenen Gleichung entspricht, und fünf Minuten langes Kochen genügt, um die salpetrige Säure so weit zu entfernen, dass im Nitrometer keine bemerkbaren Mengen von Gas mehr erhalten werden. Es scheint unnöthig, hier die Einzelheiten dieser Versuche anzuführen.

¹⁾ Im Folgenden ist auf die nur durch Diphenylamin, Brucin u. dgl. nachweisbaren Spuren keine Rücksicht genommen, und ist „vollständige Zerstörung“ angenommen, wenn im Nitrometer kein Gas mehr wahrzunehmen ist.

Die Salpetersäure wird dagegen viel langsamer zerstört und sind dabei drei Fälle denkbar. Erstens ist es möglich, dass die Salpetersäure mit Ammoniak unter Stickstoffentwicklung reagirt:



Zweitens könnte dabei Stickoxydul entstehen:



Drittens könnte die Salpetersäure, die bekanntlich beim Kochen mit Schwefelsäure Sauerstoff abgibt, überhaupt nur dann mit Ammoniak reagiren, wenn sie in salpetrige Säure übergegangen ist.

Welcher von diesen drei Fällen eintritt, ist noch nicht mit Sicherheit bekannt, auch ist noch nicht bekannt, was für eine Verschiedenheit in dieser Beziehung zwischen concentrirter und etwas verdünnter Schwefelsäure besteht. Wir brauchen hierbei in der Praxis nur zwei Fälle zu berücksichtigen, nämlich Säure vom Volumgewicht 1,84 (66°B.), wie sie aus den Platinkesseln u. s. w. herauskommt, und solche von 1,71 (60°B.), d. h. der in Bleipfannen erreichten Stärke.

A. Versuche
mit 66 grädiger Schwefelsäure.

Je 100 cc reine Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,84 wurden mit so viel Salpetersäure versetzt, dass dies 0,1925 g bis 0,4613 g Stickstoff entsprach und zunächst für sich, ohne Zusatz von Ammoniumsulfat, gekocht, wobei durch einen Rückflusskühler möglichst viel der unverändert verdampfenden Salpetersäure wieder verdichtet wurde.

Bei 5 Minuten langem Kochen verlor man durch Verdampfung 8,02 Proc. des Stickstoffs; im Rückstande fand sich 16,24 bis 16,97 Proc. des Stickstoffs als HNO_3 , der Rest als SO_5NH (Nitrosylschwefelsäure).

Bei 15 Minuten langem Kochen betrug der Verdampfungsverlust 8,15 Proc.; vom Rückstande war nur noch 2,60 Proc. als HNO_3 , 97,40 Proc. als SO_5NH vorhanden.

Nach zweistündigem Kochen betrug der Stickstoffverlust durch Verdampfung 7,32 Proc.; im Rückstande war 1,15 Proc. N als HNO_3 , 98,49 Proc. als SO_5NH .

Bei den nun folgenden Versuchen mit Zusatz von Ammoniumsulfat war der Verlust durch Verdampfung viel geringer, augenscheinlich, weil das NH_3 so schnell einwirkte, dass viel weniger Salpetersäure Zeit fand, unverändert zu entweichen. Dies zeigte sich übrigens schon durch das baldige Aufhören der rothen Dämpfe. Zuerst nahmen wir 0,1925 g N auf 100 cc Schwefelsäure und so viel Ammoniumsulfat, dass auf 3 HNO_3 je 5 NH_3 kamen (nach Gleichung 2) und