

3. Untersuchungen von Kohle, Koks und Asche.

1. Probenahme
2. Immediatanalyse
 - a) Bestimmungen der groben Feuchtigkeit.
 - b) Wasserbestimmung
 - c) Aschebestimmung
 - d) Bestimmung der Koksausbeute bzw. Bestimmung der flüchtigen Bestandteile
 - e) Verkokungsprobe und Schwefelanalyse
 - f) Bestimmung des Blähgrades
3. Elementaranalyse
 - a) Schwefelbestimmung
 - b) Bestimmung von Stickstoff
 - c) Bestimmung von Kohlen-, Wasserstoff und Asche
 - b) Bestimmung des Phosphors
4. Bestimmung des Heizwertes
5. Bestimmung des spez. Gewichtes
6. Bestimmung der Porosität
7. Bestimmung des Zündpunktes.
8. Backfähigkeitsbestimmung
9. Prüfung der Kohle auf Treiben nach Koppers.
10. Bestimmung des Schmelzpunktes von Aschen.
11. Untersuchung von Asche und Schlacke
 - a) Bestimmung des Glühverlustes
 - b) Bestimmung der Kieselsäure
 - c) Bestimmung der Phosphorsäure
 - d) Bestimmung von Eisenoxyd und Tonerde
12. Bestimmung des Pechgehaltes

Untersuchung fester Brennstoffe (Kohle, Koks usw.)

Die festen Brennstoffe enthalten neben der brennbaren Substanz noch mineralische Bestandteile, die nach der Verbrennung als Asche zurückbleiben. Die brennbare Substanz besteht hauptsächlich aus folgenden 5 Elementen C, H, O, N, S.

Da der Brennstoff aus Pflanzen und Faulschlamm durch Inkohlung im Verlauf langer Zeiträume allmählich entstanden sind, ändert sich auch gleichartig, dem Alter entsprechend, die Zusammensetzung der Brennstoffe, wie folgende Tabelle zeigt:

Brennstoff	Gehalt in Prozenten an:			
Holz	C: 50	H: 6	O: 44	Koks: 15
Torf	60	6	34	30
Braunkohle	65	6	29	40
Flammkohle	75	6	19	50
Gaskohle	85	5	10	70
Kokskohle	90	4	6	80
Anthrazit	97	1	2	95

Der Gehalt an C, H, O und die Koksausbeute in der Tabelle sind auf asche- und wasserfreie Kohle bezogen. Die asche- und wasserfrei gedachte Kohle nennt man Reinkohle. Beim Erhitzen unter Luftabschuss werden die festen Brennstoffe zerlegt in:

1. feste kohlige Rückstände: Holzkohle, Koks
2. flüchtige Produkte:
 - flüssige: Teer und Wasser
 - brennbare: Gase.

In wieweit sich eine Kohle für die Gas- oder Koksherstellung eignet, wird durch besondere Analysemethoden ermittelt. Ausserdem geben diese Analysemethoden Aufschlüsse über die Art und die sonstigen Eigenschaften der Brennstoffe. Man unterscheidet hierbei zwischen der Elementaranalyse, welche die chemische elementare Zusammensetzung der Brennstoffe angibt und der Immediatanalyse, deren Ergebnisse Rückschlüsse auf die Beschaffenheit und Verwendbarkeit der Brennstoffe zulassen.

In folgendem werden die hauptsächlichsten Verfahren dieser Analysemethoden näher beschrieben.

Die Probenahme.

Von grösster Bedeutung für die Richtigkeit der Untersuchungen fester Brennstoffe ist die Probenahme.

Nur die Laborprobe kann Inhaltszahlen liefern, die der grossen Menge entsprechend zusammengesetzt ist. Es ist daher stets darauf zu achten, dass man eine gute Durchschnittsprobe zur Untersuchung erhält. Soll z.B. von einem Eisenbahnwaggon eine Probe genommen werden, so muss man beispielsweise bei Kohle von der Kleinkohle sowie von der Stückkohle anteilmässige Mengen haben. Es ist daher besonders vorteilhaft, wenn man von einer Seite des Waggons aus in die gegenüberliegenden Ecken je einen Graben gräbt und die dadurch erhaltene zur weiteren Verarbeitung verwendet. Oder aber bei Entladen eines Wagens jede 20. oder 30. Schaufel zur Seite wirft und weiterverarbeitet.

Die so erhaltene Menge wird zunächst auf walnussgrösse kleingestampft in einer 8 - 10 cm hohen Schicht im Quadrat ausgebreitet und durch Ziehen der 2 Diagonalen in 4 gleiche Teile geteilt. Die Kohlen- oder Koksmenge von 2 gegenüberliegenden Ecken werden nun beseitigt (zum Waggon zurück) der Rest noch weiter zerkleinert (auf etwa Haselnussgrösse), gemischt und abermals zu einem abermals zu einem Quadrat ausgebreitet, das in gleicher Weise behandelt wird. So fährt man fort, bis eine nötige Menge von etwa 5 kg übrigbleibt. Dann werden 2 kg der erhaltenen Durchschnittsprobe in einer Mühle fein gemahlen und durch ein Drahtsieb (40 Maschen pro Zoll = 900 Maschen/cm²) restlos gesiebt. Etwa auf dem Sieb verbleibende Kohlenteile werden im Mörser fein zerrieben und der Hauptmenge zugegeben, die dann für weitere Untersuchungen im Laboratorium in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt wird.

Die Immediatanalyse.

Die Immediatanalyse gliedert sich in die bereits erwähnten Bestimmungen:

Bestimmung der groben Feuchtigkeit,
Bestimmung der "hygroskopischen Feuchtigkeit",
Aschebestimmung,
Verkokungsprobe,
Schwolanalyse, usw.

Bestimmung der groben Feuchtigkeit:

Eine grössere ^{Menge} des gemahlten und gesiebten Materials oder auch der auf Erbsengrösse zerklüfteten Probe (0,5 - 2kg) werden nach genauer Wägung auf einer glatten Unterlage in einer dünnen Schicht in einem trockenen Zimmer ausgebreitet und 1-2 Tage liegen lassen, bis kein Gewichtsverlust mehr eintritt (mehrfache Wägung). Der Gewichtsverlust wird in Prozent als grobe Feuchtigkeit angegeben. Alle weiteren Untersuchungen werden ausschliesslich mit dieser lufttrockenen Kohle vorgenommen!

Beispiel:

Es wurde eine erbsengrosse Kokschnittprobe (Koks aus einem überdeckten Schuppen) von 1604 g auf einer Aluminiumschale ausgebreitet.

Gewicht nach erreichter Gewichtskonstanz: 1596g

Gewichtsverlust: 8,0 g

$$\text{grobe Feuchtigkeit} = 0,5 \%$$

Bestimmung des Wassergehaltes ("hygroskopische" Feuchtigkeit)

1. Im Trockenschrank:

Etwa 5 g der luftgetrockneten Probe werden in einem flachen Wäageglas gewogen und im Trockenschrank bei 105°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Zum Erkalten wird das Wäageglas mit dem eingeschliffenen Stopfen verschlossen in einen Exsikkator gesetzt und vor dem Wägen der Stopfen kurz gelüftet.

Gewichtsprozent Verlust = "hygroskopische" Feuchtigkeit.

Hygroskopische Feuchtigkeit, weil die Probe beim Stehen an der Luft die im Trockenschrank abgegebene Feuchtigkeit wieder aufnimmt.

Beispiel: Lignitische Braunkohle.

getrocknete Einwaage:	—	40,0 g
Gewichtsverlust:	—	1,5 g
"Hygroskopische" Feuchtigkeit	—	3,8 %

2. Wasserbestimmung nach der Xylolmethode:

Etwa 50 g der feingemahlten Probe werden in Erlenmeyerkolben von 500 ccm Inhalt mit 200 ccm Xylol übergossen und auf einem "Babo"-Trichter oder in Spezialgeräten gekocht. Das aus dem senkrecht stehenden Kühler abtropfende Destillat wird in einer graduierten Messröhre aufgefangen, in welcher sich das Wasser von dem Xylol (spez. Gewicht = 0,866) wieder scheidet. Falls die Trennung von Wasser und Xylol nicht ganz klar erfolgt, stellt man die Messröhre in warmes Wasser. Man destilliert solange, bis das Destillat völlig klar abtropft. Nach vollständigen Erkalten des Destillates liest man die ccm Wasser (unten) ab und bezieht auf Einwaage.

Die Gesamtfeuchtigkeit.

Die Gesamtfeuchtigkeit ist die Summe aus grober und hygroskopische Feuchtigkeit und kann so errechnet werden.

Zur experimentellen Bestimmung werden 300 - 1000 g der auf Erbsengröße zerkleinerten oder gemahlten Probe in einer Metallschale eingewogen und bis zur Gewichtskonstanz bei 105°C im Trockenschrank getrocknet. Oder man ^{wägt} der gemahlten Probe in ein flaches Wäageglas ein und verfährt wie bei der Bestimmung der hydr. Feuchtigkeit. Der Wassergehalt wird in % angegeben.

Bestimmung des Aschengehaltes.

Etwa 1 g der zu untersuchenden Probe werden in feinst gepulvertem Zustande in ein gewogenes Porzellankästchen eingewogen, in einen kalten Muffelofen eingesetzt und nach langsamem Anheizen bei Rotglut ca. 3 Stunden gelüht. Hierauf wird im Exsikkator erkaltet lassen und gewogen.

Der Aschengehalt wird in % angegeben.

Beispiel: Einwaage: 1,0000 g
 Kästchen mit Einwaage nach dem Gl. 12,2390 g
 Kästchen leer: 12,1618 g
 Asche 0,0772 g

$$\text{Aschengehalt} = \frac{0,0772}{1,000} \times 100 = 7,72\%$$

Die so gefundenen Werte fallen meist etwas niedriger aus als der Aschengehalt aus der Elementaranalyse (niedrigere Oxydationsstufe des Eisens usw.)

Zu beachten ist hierbei:

Die Muffel darf niemals so heiss sein, dass die Kohle beim Einsetzen gleich aufflammt, da hierdurch sehr leicht Verluste entstehen können. Ist man im Zweifel, ob die Kohle ganz verbrannt ist, so giesst man einige Tropfen Alkohol darauf und rührt um. Unverbrannte Kohleteilchen schwimmen dann deutlich sichtbar auf dem Alkohol. Die Temperatur der Muffel soll nicht höher als 850° sein, um die Verflüchtigung mineralischer Bestandteile zu vermeiden. Die Dauer der Erhitzung bei 850° ist für Kohle 2 1/2 Stunden, für Koks dagegen länger. Ferner muss darauf geachtet werden, dass der Koks für diese Bestimmung besonders fein gepulvert ist.

Da die Schälchen immer ihr Gewicht verändern, müssen sie nach der Veraschung zurückgewogen werden.

Die Aschenbestimmungen nach diesen Gesichtspunkten liefern gut reproduzierbare Werte.

Die Bestimmung der Koksausbeute und Bestimmung der flüchtigen Bestandteile.

Die Bestimmung der Koksausbeute ist für Kokereien sehr wesentlich, denn die Koke der Kohlen sind sehr verschieden. So ist z.B. bekannt, dass die Anthrazitkohle eine schlechte, die Fettkohle dagegen eine gute Koks-kohle ist. Um dieses vorher festzustellen, macht man eine Bestimmung der flüchtigen Bestandteile bzw. Koksausbeute, die nach mehreren Methoden erfolgen kann.

Die bekanntesten Methoden sind:

- Finknersche Probe,
- Mucksche Probe
- Böcher Probe
- Lessingsche Probe
- Amerikanische Probe

Von diesen Proben ist die meist angewandte die Bochumer oder Bläh-Probe, deren Ausführung unten beschrieben ist.

Ausführung:

Man erhitzt etwa 1 g lufttrockene, feinvermahlene Kohle in einem mindestens 30 mm hohen vorher gewogenen Tiegel mit gut schliessendem Deckel über der nicht unter 18 cm hohen Flamme eines Bunsenbrenners so lange, bis keine brennbaren Gase zwischen Tiegelrand und Deckel entweichen. Dann lässt man im Exsikkator erkalten und wägt den Gewichtsverlust.

Gewichtsverlust = Flüchtige Bestandteile + Wasser der lufttrockenen Kohle.

Dabei ist folgendes zu beachten:

1. Die angegebene Flammhöhe darf überschritten, aber nicht niedriger gewählt werden. Der Innenkegel der Flamme darf nicht den Boden des Tiegels berühren. Der Tiegelboden muss sich 6 cm über der Brennermündung befinden.
2. Der Bunsenbrenner muss einen Schornstein haben.
3. Der Platintiegel soll 30 mm hoch, die Tiegelwandung 0,25 mm dick und mit einem gut schliessendem Deckel versehen sein.
4. Das Tiegeldreieck besteht vorteilhafterweise aus dünnem Platin-draht, welcher wenig Wärme absorbiert.
5. Das Erhitzen des Tiegels hat direkt mit voller Flamme und nicht allmählich zu geschehen, da sonst die flüchtigen Bestandteile zu niedrig gefunden werden.

Beispiel:

angewandt 1,0000 g lufttrockene Kohle mit 1,40 % Wasser
 Tiegel + 1g Kohle = 32,1642 g
 nach dem Erhitzen = 31,9042 g
 Gewichtsverlust = 0,2600 g
 = 26,0% flüchtige Bestandteile + Wasser/lufttr. Kohle
 =====
 oder 24,6% flüchtige Bestandteile ohne Wasser.
 =====

Die flüchtigen Bestandteile werden vielfach auf wasserfreie Kohle bezogen. Es muss daher immer der Wassergehalt bestimmt werden. Das Kohlensyndikat hat einen besonderen Tiegel vorgeschrieben, welcher in der Mitte des Tiegeldeckels ein kleines Loch aufweist. Der Raum zwischen Brennermündung und Tiegel soll 6 - 9 cm betragen. Es wird solange erhitzt, bis die russende Flamme, die in diesem Loch brennt, erloschen ist.

Bestimmung der Koksausbeute:

Koksausbeute und flüchtige Bestandteile ist eine Bestimmung. Koks- ausbeute ist der unverbrannte Tiegelrest, welcher bei Glüchen zurück- bleibt.

Wurden z.B. 26,0% flüchtige Bestandteile gefunden, so ist die Koks- ausbeute = $100 - 26,0 = 74,0\%$ bezogen auf lufttr.Kohle
 =====

Umrechnung der flüchtigen Bestandteile:

a) auf lufttr.Kohle:

$$\frac{(26,0 - 1,4) \times 100}{(100 - 1,4)} = \underline{\underline{24,25\%}}$$

b) von lufttr. auf nasse Kohle:

Wasser der lufttr.Kohle:	1,40%
fl.Bestandteile u. H ₂ O	26,0 %
H ₂ O der ursprüngl. Kohle:	7,40%

$$\frac{24,6 \times (100 - 7,4)}{(100 - 1,4)} = 23,10\% \text{ flüchtige Bestandteile} \\ + 7,40\% \text{ Wasser}$$

insges. 30,50% fl.Bestandteile +
 Wasser.
 =====

c) auf aschefreie Kohle (lufttr.):

Flüchtige Bestandteile: 26,0%

Asche: 8,0%

Flüchtige Bestandteile + Wasser = $\frac{26 \times 100}{(100 - 8)} = 28,26\%$ (aschefrei)Flüchtige Bestandteile ohne Wasser = $\frac{24,6 \times 100}{(100 - 8)} = \underline{\underline{26,74\%}}$ d) auf asche- und wasserfreie Kohle:

Flüchtige Bestandteile: 24,6%

Wasser: 1,4%

Asche: 8,0% Wasser + Asche: 9,4%

$$\frac{24,6 \times 100}{(100 - 9,4)} = \underline{\underline{27,15\%}} \text{ flüchtige Bestandteile der}$$

asche- und wasserfreien Kohle.

Die Bestimmung des Blähgrades im Lambrisofer.

Die Bestimmung dient zur Festlegung des spez. Gewichtes der Kokse sowie der Backfähigkeit der Kohle, denn wie bereits erwähnt, geben die Kohlen sehr verschiedene Kokse.

Will man eine Schwelanalyse durchführen, so ist es vorteilhaft, wenn man vorher eine Bestimmung im Lambrisofer oder aber wenigstens eine Verkokung im Platintiegel macht, um festzustellen, ob die Kohle bläht oder nicht, damit man einen entsprechend grossen Schwelapparat verwendet. Zur Ausführung der Bestimmung ist ein besonders konstruierter Apparat notwendig, der elektrisch beheizt wird. Die Temperatur, die während der 1. Minute und 30 Sekunden dauernden Verkokung 900°C betragen muss, wird mittels eines Thermoelements aus Pt/Pt-Rh und eines Millivoltmeters kontrolliert und gemessen.

Die Ausführung der Bestimmung.

In einen ausgeglühten Platintiegel ohne Deckel werden 0,7 g Kieselsäure eingeworfen, die wahrscheinlich katalytisch wirkt, und mit einem Glasstempel festgedrückt. Dann wägt man auf diese Kieselsäureschicht 1,0 g der fein gepulverten Kohle, die leicht glatt gestrichen wird. Der Tiegel wird mittels eines Drahtdreiecks in den auf 900°C erwärmten Ofen eingelassen, nachdem die Temperatur konstant und das Thermoelement vorsichtig aus dem Ofen genommen ist. Nachdem die Kohle 1 Minute und 30 Sekunden verkokst worden ist, wird der Tiegel mit dem Koks vorsichtig aus dem Ofen gehoben, in Exsikkator erkalten lassen, mit einem Pinsel von der anhaftenden Kieselsäure befreit und auf der analytischen Waage gewogen. Ist das Gewicht des Koks festgestellt, so erwärmt man ein für diesen Zweck besonders hergestelltes Gemisch von Paraffinöl und Hartparaffin auf $60-65^{\circ}\text{C}$ und legt den betr. Koks da hinein, dreht ihn einige Male herum, sodass er sich ganz mit Paraffin überzieht, tupft ihn zur Beseitigung überschüssigen Paraffins mit Filterpapier ab und lässt ihn mit Paraffin erkalten. Es hat sich eine dünne Paraffinschicht gebildet, die das Eindringen von Wasser in das Innere des Koks verhindert. Nun erfolgt erst die eigentliche Bestimmung des spez. Gewichtes und somit des Volumen des Koks.

Die Bestimmung des spez. Gewichtes.

Das spez. Gewicht wird wie bei allen festen Körpern bestimmt, indem man das Gewicht und das Volumen feststellt.

Volumenbestimmung:

Der Koks wird in einen Meßzylinder mit Wasser getaucht und das verdrängte Wasser gemessen. Da das Gewicht des Kokes bereits anfangs festgestellt wurde, so lässt sich aus diesen Werten leicht das spez. Gewicht errechnen.

Scheinbares spez. Gewicht = Blähgrad.

Für normale Koke etwa 0,07
====

Bestimmung des Schwefelgehaltes in Kohle und Koks.

In der Kohle ist der Schwefel, dessen Mengen je nach der Kohlenart grossen Schwankungen unterworfen sind, hauptsächlich als Schwefelkies vorhanden; ausserdem tritt er in der Kohle als organisch gebundener Schwefel und Sulfatschwefel auf. Allgemein unterscheidet man flüchtigen (verbrennlichen) und nichtflüchtigen Schwefel. Für Kohle- und Koksfeuerungen interessiert meist nur der Gehalt an flüchtigem Schwefel für den Hochofenbetrieb dagegen ist es wichtig, den Gesamtschwefelgehalt, also den flüchtigen und nichtflüchtigen, zu kennen.

Der flüchtige Schwefel tritt bei der Verbrennung als SO_2 auf, das bald zur Schwefelsäure oxydiert wird und als solche in Gegenwart von genügend Wasser die Züge eines Kessels empfindlich angreift. Bei der Verkokung der Kohle geht das Eisendisulfid in Eisensulfid über, während der Sulfatschwefel teilweise zu Sulfidschwefel reduziert wird.

Bestimmung des nichtflüchtigen Schwefels.

Zur Bestimmung des nichtflüchtigen Schwefels verascht man etwa 20 g Kohle oder Koks in einer Platinschale und bestimmt in der Asche den Schwefelgehalt nach Eschka (siehe unten) oder Aufschliessen mit Kalium-Natrium-Karbonat. Es genügt aber auch, wenn man die Asche längere Zeit im Becherglas mit verdünnter Salzsäure kocht.

Beispiel:

Aschegehalt der Kohle:	7,89%
Schwefelgeh. d. Asche:	0,75%

Gehalt an nichtflüchtigen Schwefel: $\frac{0,75 \times 7,89}{100} = 0,059\%$

Gesamtschwefel z.B. 1,140%

nichtflüchtiger Schwefel: 0,059%

flüchtiger Schwefel: 1,081%

Der flüchtige oder verbrennliche Schwefel:

wird also erhalten, indem man von dem Gesamtschwefel den Schwefelgehalt der Asche abzieht, der in der angegebenen Weise oder durch Bromsalzsäure (siehe S.-Bestimmung in Kontakt) bestimmt wird. Bei Durchführung einer Heizwertbestimmung kann man auch den Schwefelgehalt, der sich aus der gebildeten Schwefelsäuremenge errechnet, einsetzen.

Bestimmung des Gesamtschwefels nach Eschka.

Aufschlussmischung nach Eschka:

2 Teile gebrannte Magnesia

1 Teil wasserfreie Soda.

Etwa 1 g der fein-gemahlene Kohle wird mit rd. 3 g Eschkamischung im Platintiegel verrührt, mit einer 10 mm hohen Eschka-schicht bedeckt und 5 - 6 Stunden bei 820° aufgeschlossen. Der Aufschluss wird in ein Escherglas übergespült, mit 5 cm Bromwasser oxydiert, 3 Stunden bei 40° digeriert und abfiltriert. Der Rückstand wird 10 mal mit heissem Wasser gewaschen, das Filtrat mit etwa 10 ccm siedender Bariumchlorid-lösung gefällt und aufgekocht. Die Bariumsulfatfällung, die sich klar abgesetzt hat, wird nach mehrstündigem Stehen durch ein Blaubandfilter filtriert. Der Niederschlag wird im Porzellantiegel verascht.
Auswaage = BaSO_4 .

Vermutet man eine Reduktion des Bariumsulfates durch Filterkohle, so gibt man 1 Tropfen Salpetersäure 1:1 in dem Tiegel, verdampft die Säure und glüht wieder.

Von der Eschkamischung muss vor dem Gebrauch eine Blindprobe gemacht werden.

Beispiel: (siehe Schwefelbestimmung in Gasen und F.R.M.)

Einwaage: 0,9863 g Kohle

gefunden: 0,0610 g BaSO_4

Blindprobe: 0,0040 g BaSO_4

0,0570 g BaSO_4

$$\frac{0,0570 \times 0,1373}{0,9863} \times 100 = 0,795\% \text{ Gesamtschwefel.}$$

Benutzt man statt Tiegelöfchen eine elektrische Muffel, so ist darauf zu achten, dass nicht zu gleicher Zeit in derselben Muffel auch Veraschungen vorgenommen werden, da sonst die hierbei entstehenden SO_2 -Gase von der Eschkamischung absorbiert werden. Ist man gezwungen, über freier Flamme zu glühen, so gibt man dem Tiegel eine schiefe Lage. Zweckmässig nimmt man eine Asbestplatte mit einer Öffnung in der Mitte zum Einstellen des Tiegels.

Bestimmung des Sulfatschwefels.

Soll bestimmt werden, wieviel Schwefel in der Kohle als Sulfat (zrösstenteils CaSO_4) enthalten ist, so kocht man 10 g der fein gepulverten Substanz 24 Stunden in einer Lösung von 10 g Na_2CO_3 in Wasser, filtriert, wäscht mit heissem Wasser aus, säuert mit Salzsäure an, kocht kurz auf und fällt mit heissem Bariumchlorid.

Trennung von Sulfid-, Sulfat-, und organischem Schwefel.

Etwa 5 g fein gepulvertes Material werden in einem Kolben (R.W.-Kolben kann verwandt werden) mit 100 ccm Salzsäure (10% HCl, spez. Gewicht 1,05) versetzt und eine Stunde lang in gelindem Sieden gehalten. Dabei wird ein langsamer Strom von CO_2 durchgeleitet, welcher den frei gewordenen Schwefelwasserstoff mit fort durch die vorgelagerte Cadmiumacetatlösung leitet.

Nach etwa 1 Stunde ist aller H_2S in CdS übergeführt und alles Sulfat gelöst. Die Cadmiumsulfidlösung im Zehnkugellohr wird nun in bekannter Weise (siehe H_2S -Bestimmung im Gas) nach Ansäuern mit HCl mit n/100 Jodlösung versetzt und mit Thiosulfatlösung zurücktitriert.

$$\frac{\text{ccm n/100 Jodlsg.} \times 100 \times 0,00032}{\text{Einwaage (5,0 g)}} = \% \text{ Sulfidschwefel.}$$

Die salzsaure Lösung des Reduktionswertkolbens wird nun durch ein Filter in ein 1/2 Liter Becherglas dekantiert, das Kohlepulver im Kolben etwa 5 mal mit je 40 ccm Wasser und 10 ccm 10%iger Salzsäure aufgekocht und die Lösung nach dem Absetzen ebenfalls auf das Filter gegeben. Der Rückstand auf dem Filter wird mit heissem Wasser ausgewaschen und die gesamten Filtrate auf dem Wasserbade etwas eingedampft. Die Lösung wird dann mit Ammoniak abgestumpft, bis ein eben bleibender Niederschlag entsteht und der Niederschlag in 20 ccm 10%iger Salzsäure gelöst. Dann wird in siedender Lösung mit heisser Bariumchloridlösung gefällt, der BaSO_4 -Niederschlag nach mehrstündigem Stehen filtriert und gewogen.

$$\frac{\text{gefunden } \text{BaSO}_4 \times 0,1373 \times 100}{\text{Einwaage (5,0 g)}} = \% \text{ Sulfatschwefel}$$

=====

Wenn nun der Gesamtschwefel nach Eschka vorliegt, so ergibt sich der Gehalt des organischen Schwefels aus der Differenz.

$$\text{Gesamtschwefel} - \text{Sulfidschwefel} - \text{Sulfatschwefel} = \% \text{ organischer Schwefel}$$

Bestimmung des Stickstoffgehaltes in Kohle und Koks.

Erforderliche Reagenzien:

Metallisches Quecksilber,
 Kaliumsulfat,
 Schwefel-Phosphorsäure,
 Natronlauge spez. Gew. 1,32
 Zink-pulverisiert,
 Schwefelsäure n/10
 Natronlauge-n/10
 Methylorange oder Methylrot.

Ausführung:

1 g pulverisierte Kohle, wenig met. Quecksilber (bei Koks doppelte Menge) 10 g Kaliumsulfat und 20 ccm Schwefelphosphorsäure werden im Jenaer Erlenmeyer- oder Rundkolben zusammengegeben und auf dem Drehtnetz erhitzt (besser in Kjeldahlkolben). Der Aufschluss ist beendet, wenn die Kohle zersetzt ist (Lösung muss weiss geworden sein). Nach kurzem Abkühlen wird mit destilliertem Wasser verdünnt, in einen Destillationskolben gespült, 1 g Zinkpulver zugegeben, in eine Destillationsvorrichtung geschaltet, 25 ccm n/10 H_2SO_4 -Überschuss mit n/10 Natronlauge zurücktitriert unter Verwendung von Methylrot und Methylorange als Indikator. Zur Prüfung der Reagenzien auf Stickstoff muss eine Blindbestimmung durchgeführt werden und der erhaltene Wert gegebenenfalls in Abzug gebracht werden.

Beispiel:

	1 ccm n/10 Lösung = 0,0014 g N
vorgelegte n/10 H_2SO_4	25 ccm = 24,8 ccm n/10 NaOH
Blindbestimmung	24,5 ccm " "
Angewandt:	1,0000 g Kohle
Blinder:	24,5 ccm n/10 NaOH
Übersch. H_2SO_4 titr.	15,5 ccm " "
Verbrauch:	9,0 ccm n/10 H_2SO_4

$$\frac{9,0 \times 0,0014 \times 100}{1,0000} = 1,26 \text{ \% Stickstoff.}$$

=====

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl.

In einem Aufschlusskolben nach Kjeldahl wird etwa 1 g der fein gepulverten Probe eingewogen und nach Zugabe von 20 g konzentrierter Schwefelsäure und 1 g metallischem Quecksilber auf dem Drahtnetz langsam erhitzt. Dabei wird der Kolbenhals durch einen Birnenförmigen Aufsatz lose verschlossen. Die durch den fein verteilten Kohlenstoff zunächst schwarz gefärbte Schwefelsäure nimmt innerhalb weniger Stunden eine braune, dann gelbe Farbe an. Der Aufschluss ist beendet, wenn die Schwefelsäure wieder farblos geworden und die zurückbleibende Asche weiss bis dunkelgrau gefärbt ist. Der Aufschluss geht umso schneller, je feiner die Probe vermahlen ist. Ist der Aufschluss fertig, so lässt man abkühlen und verdünnt mit etwa 150 ccm Wasser, dann werden 100 ccm Natronlauge (30%ig) und 30 ccm Kaliumsulfidlösung (4%ig) zugegeben und der Kolben nach Zugabe von Siedesteinchen zur Vermeidung von Ammoniakverlusten schnell an eine Destillationsapparatur angeschlossen. Das Ende des Kühlers ragt etwa 1 mm in die vorgelegte n/10 Schwefelsäure, die mit Methylorange als Indikator versetzt ist. Man destilliert etwa den halben Kolbeninhalt über, wobei die Vorlage dem Zufluss an Kondensat entsprechend gesenkt wird.

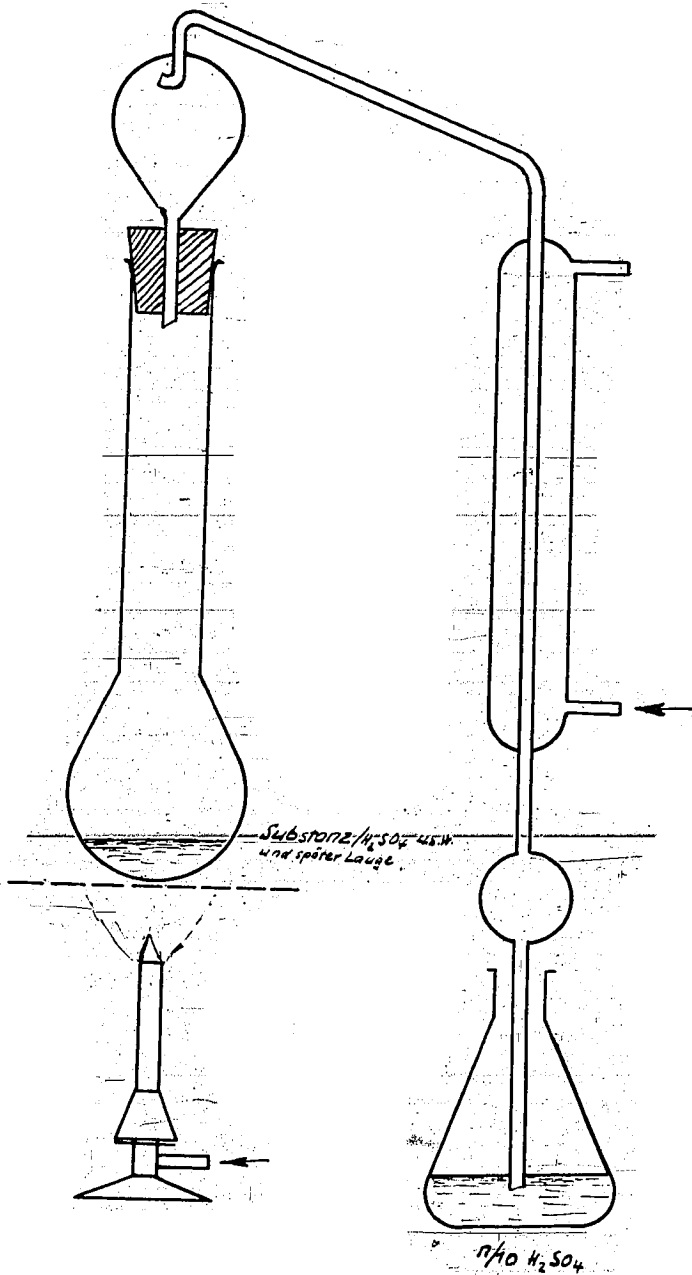
Die vorgelegte Säure wird nach beendigtem Übertreiben mit n/10 Lauge zurücktitriert und der Verbrauch an Schwefelsäure auf Stickstoff umgerechnet.

Der Vorgang, welcher dieser Bestimmung zugrunde liegt, ist ungefähr folgender:

Kocht man stickstoffhaltige organische Substanzen, so wird durch Sauerstoffabgabe der Schwefelsäure der Kohlenstoff langsam zu CO_2 oxydiert. Dabei wird die Schwefelsäure zu SO_2 reduziert und der Stickstoff in Ammonsulfat überführt. Kleine Mengen Quecksilbersalz beschleunigen diese Umsetzung wahrscheinlich katalytisch. Nach beendigtem Aufschluss wird durch Laugenzusatz das Ammoniak in Freiheit gesetzt. Hierbei muss Kaliumsulfid zugefügt werden, um eine Quecksilber-Ammon-Komplexsalzbildung zu vermeiden.

Beispiel:	Einwäge:	1,0000 g	
	vorgelegt:	100 ccm n/10 Schwefelsäure	
	zurücktitriert:	63,8 " " "	
	verbraucht:	36,2 " " "	
	$\frac{14}{10000} \times 36,2 \times 100$		5,08 % Stickstoff

=====



Betr. Lab.
Nr. 133

Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl

Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes nach Dumas.

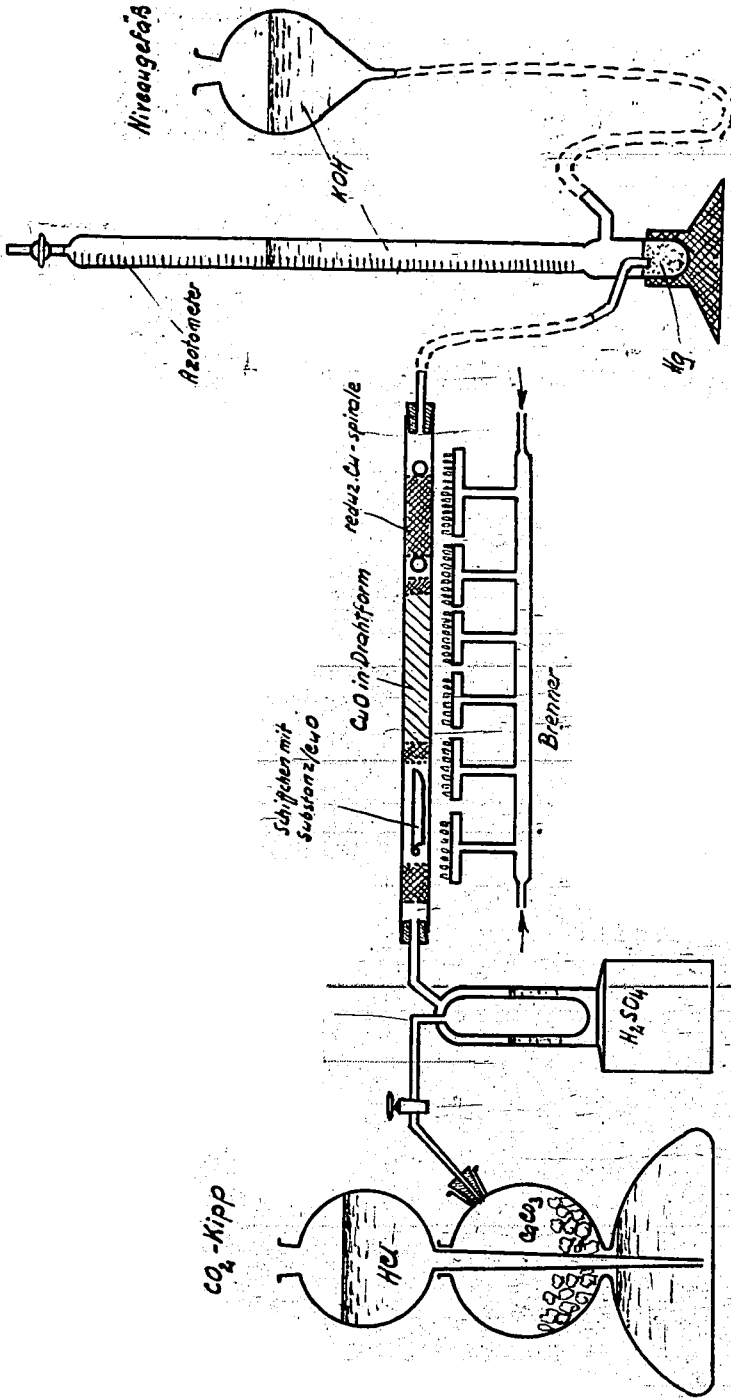
Die Stickstoffbestimmung wird in dem gleichen Verbrennungssofen durchgeführt, in dem C und H bestimmt wird. An die Stelle des Trockenapparates tritt ein CO_2 -Kipp. Durch die Kohlensäure wird die Luft vor Beginn der Verbrennung aus dem Rohr völlig verdrängt. Die Absorptionsapparate werden durch ein Azotometer ersetzt. Nachdem die Luft aus dem Apparat verdrängt ist, die frisch reduzierte Kupferspirale und die äussere Schicht des Kupferoxyds genügend erhitzt sind, beginnt man mit der Verbrennung. Die Substanz muss im Schiffchen mit wenig Kupferoxydpulver vermischt werden. Die bei der Verbrennung entweichenden Gase werden in dem Azotometer über konz. Kalilauge aufgefangen. Etwas entstehende Stickoxyde werden durch die Kupferspirale reduziert. Nachdem die Verbrennung beendet ist, wird aufs neue CO_2 durch das Verbrennungsrohr geleitet, um den restlichen Stickstoff in die Meßröhre zu leiten. Nach mehrstündigen Stehen und erfolgtem Temperatureausgleich bringt man durch Heben oder Senken der Birne den äusseren und inneren Flüssigkeitsspiegel im Azotometer auf gleiches Niveau und liest das Stickstoffvolumen ab.

Beispiel:

Einwaage: _____ 0,1020 g
 red. Barometerstand: 760,7 mm Q.S.
 Raumtemperatur: 26° C
 -gef. N_2 -Menge: _____ 13,8 cm^3

$$\frac{28 \times 13,8 \times 100 \times 760,7 \times 273}{22,4 \times 102 \times 760 \times 299} = 15,43 \% \text{ N}$$

=====



Stickstoffbestimmung nach Dumas.

Beitr. Lab. Nr. 132.

Bestimmung des Sauerstoffes.

Der Sauerstoffgehalt wird nicht experimentell ermittelt, sondern wird aus der Differenz errechnet, d.h., man bestimmt alle übrigen durch qualitative Analyse nachgewiesenen Bestandteile der Substanz, berechnet die erhaltenen Zahlen auf Procente um und subtrahiert die Summe der Prozentzahlen von 100. Der Rest ergibt die Menge des Sauerstoffes. Wird von der Probe keine Stickstoffbestimmung durchgeführt, so wird der Rest als Sauerstoff und Stickstoff angegeben. Als Schwefelgehalt darf natürlich nur der verbrennliche Schwefel gerechnet werden.

Bestimmung des Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Aschegehaltes
nach Dennstedt.

Das Verbrennungsrohr von ca. 95 cm Länge, vorne zur Spitze ausgezogen, wird, wie aus der Skizze ersichtlich, gefüllt und mit Asbestpapier geschützt. Das Verbrennungsrohr ist vorne an der Spitze mit etwas Bleichromat gefüllt, zur Absorption der Schwefelverbindungen. Als Sauerstoffüberträger dient ein Sternchen aus dünnem Platinblech. Kurz vor Beginn der Verbrennung wird das Rohr schon erhitzt unter gleichzeitigem Luftdurchleiten, um die Feuchtigkeit zu verdrängen. Die Temperatur ist etwa $650 - 700^{\circ} \text{C}$.

In der Zwischenzeit wägt man

0,5 g feinemahlene, lufttrockene Kohle in ein gewogenes Platinschiffchen,

2 kleine Phosphorsäureanhydridröhrchen mit Schliff zur Absorption des Wassers,

2 Natronkalkröhrchen gefüllt wie üblich für CO_2 .

Nachdem man für einen Augenblick die Luft stillgesetzt hat, werden schnell die Röhrchen in der skizzierten Weise angehängt, wobei zu beachten ist, dass das Natronkalkröhrchen mit P_2O_5 am Schluss ist. Am Ende des Röhrchens hängt man eine kleine Waschflasche mit 1%iger Palladiumlösung, die die Stärke des Gasstromes und den Verlauf der Verbrennung erkennen lässt. Dunkelwerden der hellgelben Palladiumlösung durch ausgeschiedenes Pd infolge Anwesenheit von CO zeigt unvollkommene Verbrennung an.

Dann wird die Einwaage eingeschoben, das Rohr schnell geschlossen, die Röhrchen geöffnet, und die Luft durchgeleitet. Geht diese ordnungsgemäss durch, so beginnt man mit der Verbrennung. Der Ofen wird von Zeit zu Zeit weiter über das Schiffchen geschoben, bis dieses ganz im elektrisch beheizten Ofen verschwunden ist. Vor Beginn der Verbrennung sperrt man die Luft ab und leitet einen mittelmässigen Sauerstoffstrom hindurch. Die Verbrennung geht auch bei schwacher Erhitzung im Sauerstoffstrom schnell vonstatten. Der Sauerstoff darf jedoch nicht zu langsam durchgehen, da sonst der C nicht vollständig zu CO_2 verbrennt. Ist die Verbrennung der Kohle beendet, so glüht man noch etwa 10 - 15 Minuten gut durch, treibt evt. im Verbrennungsrohr haftendes Wasser in das P_2O_5 -Röhrchen über, schaltet den Sauerstoffstrom ab und lässt einige Zeit Luft durch die Apparatur streichen, bis der Sauerstoff aus dem Röhrchen verdrängt ist.

Nun werden die Röhrrchen abgenommen, das Verbrennungsschiffchen herausgenommen und nach 10 Minuten bis 15 minütigen Stehen im Exsikkator gewogen.

Die Luft, die gebraucht wird, geht vorher durch den Reiniger (konz. Schwefelsäure, Natronkalk und P_2O_5). Der Sauerstoff wird erst über glühendes Kupferoxyd geleitet, um den Wasserstoff, der in geringen Mengen vorhanden sein kann, zu oxydieren.

Berechnung:

Einwaage:	0,50000 g
Wasser der lufttrockenen Kohle:	1,12%
Ausgewogene Kohlensäure:	1,5000 g
Ausgewogenes Wasser:	0,2100 g
Ausgewogene Asche:	0,0385 g
CO_2/C Faktor:	0,2727
H_2O/H_2 Faktor:	0,1111

Kohlensäure:

$$1,50000 \times 0,2727 \times 200 = 82,81 \% \text{ Kohlenstoff}$$

Wasser:

$$\begin{array}{r} 0,2100 \\ -0,0056 \text{ (Wasser lufttrocken)} \\ \hline 0,2044 \times 0,1111 \times 200 = 4,54 \% \text{ Wasserstoff.} \end{array}$$

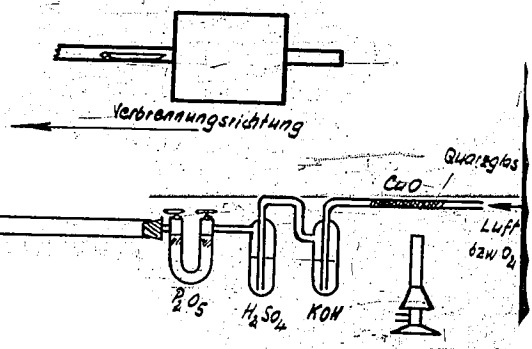
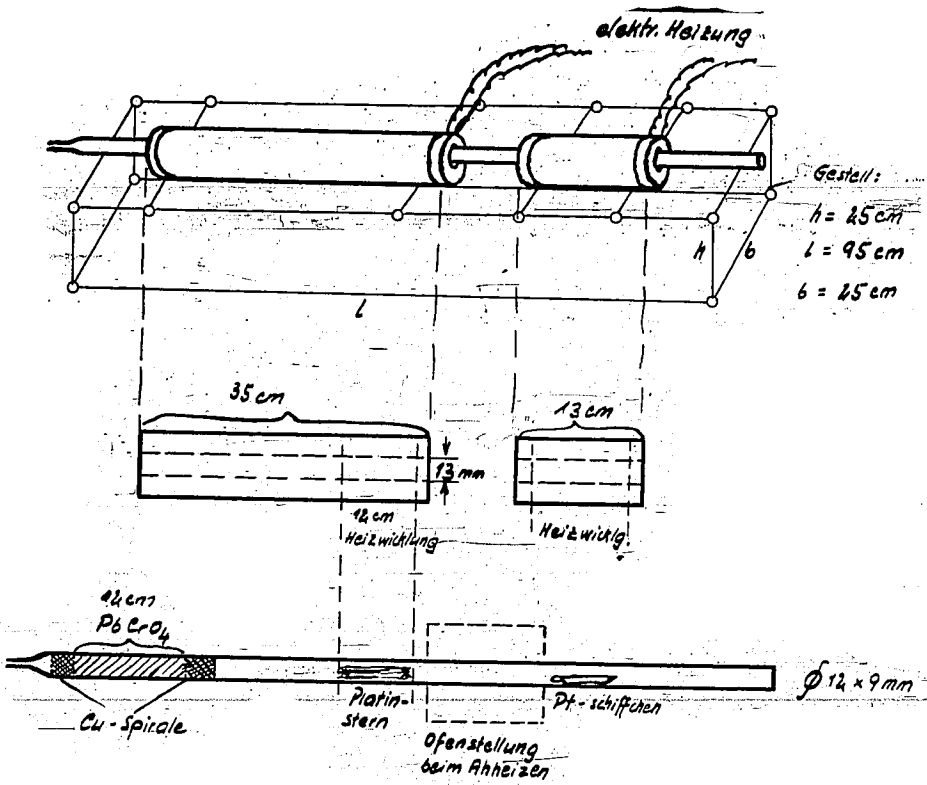
Asche:

$$\underline{0,0385 \times 200} = \underline{7,70 \% \text{ Asche}}$$

Allgemein also:

$$\frac{\text{Auswaage} \times \text{Faktor} \times 100}{\text{Einwaage}} = \text{Genet. \%}$$

Bemerkungen: Das erste Natronkalkröhrrchen darf nur einmal benutzt werden! P_2O_5 -Röhrrchen können einige Male benutzt werden. Substanzen, die im Sauerstoffstrom nicht verbrennen, vermischt man im Porzellanschiffchen mit 1 g Mennige und verbrennt wie sonst. (z.B. Anthrazitkohle, Flug- und Generatorasche).



Elementaranalyse mit elektr. Ofen.

Die Bestimmung des Kohlen- und Wasserstoffgehaltes in Kohle und Koks.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs erfolgt gleichzeitig. Man verbrennt eine genau gewogene Menge 0,1 bis 0,2 g der zu untersuchenden Substanz mit wenig CuO gemischt über Kupferoxyd in Drahtform im Sauerstoffstrom bei Rotglut zu Wasser und CO₂.

Die entweichenden Verbrennungsgase werden durch ein gewogenes Chlorcalciumröhrchen und Kaliapparat geleitet und so die Wasser- und CO₂-Menge ermittelt.

Apparatur:

Auf dem Verbrennungsofen liegt in einer Rinne, die mit Asbestpapier ausgekleidet ist, das beiderseitig offene Verbrennungsrohr aus Supremaxglas. Dieses Rohr wird zu etwa 2/3 mit Kupferoxyd in Drahtform und Bleichromat beschickt und durch 3 Kupferspiralen vor dem Verrutschen bewahrt. Als Abschluss befindet sich eine reduzierte Kupferspirale.

Berechnung des Heizwertes fester Brennstoffe aus der Elementaranalyse.

Die Bestimmung des Heizwertes kann auch aus der Elementaranalyse erfolgen. Es sind hier vor allem 2 Formeln zur Umrechnung angewandt.:

1. Die Verbandsformel:

$$H_u = 81 \times C + 290 \times (H - \frac{1}{8} O) + 25 \times S - 6 \times W$$

Hierbei bedeutet.

H_u = unterer oder effektiver Heizwert

C = Prozentgehalt an Kohlenstoff

H = Prozentgehalt an Wasserstoff

O = Prozentgehalt an Sauerstoff (als Rest bei Elementaranalyse bestimmt)

S = Prozentgehalt an Schwefel

W = Prozentgehalt an Wasser (nur Feuchtigkeits- nicht Verbrennungswasser)

und 2. die weniger gebräuchliche Dulong'sche Formel.

Bestimmung des Phosphors in Kohle und Koks.

Erforderliche Lösungen: Konz. Salzsäure (spez. Gew. 1,19)
 Salpetersäure (spez. Gewicht 1,20)
 Salzsäure 1:1
 Konz. Ammoniak (spez. Gew. 0,91)
 Molybdänsaures Ammonium.

Herstellung: Eine Lösung von 150 g Ammonmolybdat in 1 Liter Wasser wird mit 1 Liter Salpetersäure gemischt (1,2 spez. Gew.) Die so bereitete Lösung lässt man 24 Stunden an einem Ort bei 35° stehen. Bei Bildung eines gelben Niederschlages von phosphormolybdänsaurem Ammonium wird die Lösung abfiltriert.

n/10 Natronlauge (wird gegen Oxalsäure mit Phenolphthalein als Indikator eingestellt.

Kalium/Natrium-Karbonat-Gemisch 1:1

Ausführung: 10 g fein gepulverte Kohle oder Koks werden in 100 ccm Salzsäure 1,19 in bedecktem Becherglas auf dem Wasserbad 12 Stunden erhitzt, mit etwa 100 ccm Wasser verdünnt, filtriert und mit heissem Wasser ausgewaschen. Eisen und Aluminium werden mit 15 ccm konz. Ammoniak gefällt und mit 25 ccm Salpetersäure wieder in Lösung gebracht. hierauf wird die Phosphorsäure bei 60°C mit 40 ccm molybdänsaurem Ammonium gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit einer 5%igen Kaliumnitratlösung ausgewaschen, in n/10 Natronlauge gelöst und mit n/10 Schwefelsäure zurücktitriert unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator.

1 ccm n/10 Natronlauge = 0,000134 g P.

Der auf dem Filter zurückbleibende Kohlerest wird vorsichtig verascht und die Asche mit der 4-fachen Menge Kalium-Natrium-Karbonat aufgeschmolzen. Die Schmelze wird unter Zugabe von Wasserstoffperoxyd in verd. Salzsäure gelöst, zur Trockene eingedampft, nochmals mit konz. HCl aufgenommen, zur Trockene gebracht mit 20 ccm HCl 1:1 gelöst, filtriert, ausgewaschen, wie oben gefällt, filtriert und titriert. Bei der Phosphorbestimmung in Kohle und Koks muss vor dem Veraschen unbedingt eine Behandlung mit HCl erfolgen, da bei direktem Veraschen zu niedrige Werte gefunden werden.

Die Bestimmung des Heizwertes fester und flüssiger
Stoffe mit der kalorimetrischen Bombe.

Prinzip: Man verbrennt eine gewogene Menge des zu untersuchenden Brennstoffes in einem geschlossenen, mit komprimiertem Sauerstoff gefüllten Stahlgefäß, der Berthelot-Mahlerschen Bombe, die sich ihrerseits in einem Wasserkalorimeter befindet, sodass aus der Erwärmung des Wassers die bei der Verbrennung entwickelte Wärmemenge berechnet werden kann.

Apparatur: Die beigelegte Skizze zeigt eine Kalorimeterbombe, die aus V₂A-Stahl hergestellt ist. Der Deckel enthält die mit den Schutzschrauben 6 und 7 gegen das Eindringen von Wasser geschützten Öffnungen der Nadellventile 4 und 5, durch welche zur Verbrennung Sauerstoff eingepreßt wird. An der Öffnung 1 ist ein Tragstab 2 für das Platin- oder Quarzschälchen 9 angebracht, das zur Aufnahme des zu untersuchenden Brennstoffes dient. Ein zwischen den beiden Ventilen befindlicher, durch Hartgummi isolierter dritter Stutzen 10 ist mit dem 2. Tragstab 8 verbunden. Er besitzt ebenso wie Stutzen 4 oben eine Klemmschraube für die Leitungsdrähte der zur elektrischen Zündung dienenden Batterie. Die gesamte Kalorimeteranordnung ist aus der 2. Skizze ersichtlich. Das äussere Kalorimetergefäß ist ein Wassermantel, der den Zweck hat, die Wärmeabstrahlung der inneren Teile des Kalorimeters möglichst klein zu halten. Oben trägt es ein Gestell für den Antrieb des Rührers, sowie zur Befestigung des Thermometers. Das im Innern des Wassermantels auf Korkfüssen stehende Gefäß enthält die geschlossene Kalorimeterbombe und eine abgewogene Menge Wasser, in die das mit einer Ableselupe versehene Beckmann-Thermometer sowie der Rührer eintaucht. Um die Wärmestrahlung nach oben zu beschränken, ist das Kalorimeter mit einem Deckel aus Hartgummi versehen. Zu den Klemmen der Bombe führen Drähte, die mit einer Batterie (8-12 Volt) und einem Schalter verbunden sind.

Arbeitsweise: In das Quarzschälchen der Bombe wird etwa 1 g des zu untersuchenden Brennstoffes genau abgewogen oder aber der Brennstoff mit der Presse zu einem rund 1 g schweren Brikett verpresst. Dabei sind Pressformen zweckmässig, die gestatten, den mittleren Teil des Zünddrahtes (ca. 10 cm Chrom-Nickel-Draht) in das Brikett einzupressen. Der Zünddraht muss zuvor gewogen und seine Verbren-

nungswärme bekannt sein. Nach der Einwaage werden die Enden des Zünddrahtes um die beiden Tragstäbe gewickelt und das Schälchen eingehängt. Nunmehr werden mit einer Pipette 10 ccm Wasser auf den Boden der Bombe gebracht und der Deckel festgeschraubt. Zur Dichtung trägt der Bombenrand meist einen Bleiring. Nun entfernt man die Schutzschraube, verbindet die Bombe mit der ein-Manometer enthaltenden Sauerstoffleitung und füllt in 4 - 5 Minuten auf 25 at auf. Nun wird das Bombenventil, dann das Flaschenventil geschlossen und die Sauerstoffleitung entfernt. Es ist zweckmässig, den Luftinhalt der Bombe mit Sauerstoff vorher zu verdrängen. Nachdem die Schutzschraube wieder eingesetzt ist, wird die Bombe vorsichtig in die Mitte des Gefässes versenkt. Man legt jetzt die beiden Leitungsdrähte der Zündbatterie an, deckt den Deckel auf das Kalorimetergefäss und reguliert das Rührwerk so ein, dass der Rührer nicht an der Bombe oder den Wandungen streift. Nach dem Anbringen des Beckmann-Thermometers schaltet man den Motor ein und reguliert auf etwa 60 Umdr./Min. ein. Nach einigen Minuten hat das Thermometer die Wassertemperatur angenommen und ändert sich nur noch langsam und gleichmässig.

Man beginnt nun den Vorversuch:

Unter Zuhilfenahme einer Stoppuhr wird das Thermometer in Abständen von je 1 Minute abgelesen, bis die letzten 8-10 Werte ziemlich gleichmässige Differenzen anzeigen.

Dann wird der Hauptversuch durch Einschalten des elektrischen Stromes eingeleitet. Dabei beträgt die Zündspannung 8-10 Volt. Nach erfolgter Zündung beginnt das Thermometer stark zu steigen und man liest den Stand desselben im Anschluss an den Vorversuch

weiter von Minute zu Minute ab. Hat das Thermometer seinen höchsten Stand erreicht (besonders notieren!), dann beginnt der Nachversuch, währenddessen noch 8 - 10 Minuten lang das Fallen der Temperatur je Minute festgestellt wird.

Die Temperaturerhöhung des Kalorimeters entspricht der Differenz zwischen Maximal- und Zündungstemperatur. Dieser Wert ist zu niedrig, weil das Kalorimeter während des Hauptversuches durch Strahlung Wärmeverluste erlitten hat. Es muss daher eine Strahlungskorrektur angebracht werden, die sich aus folgender Gleichung errechnet: (siehe Kurve)

$$n \times d_n + \frac{d_n - d_v}{2}$$

Dabei bedeuten die Anzahl der Temperaturablesungen im Hauptversuch, d_n die mittlere Temperaturabnahme je Minute während des Nachversuches und d_4 die mittlere Temperaturabnahme je Minute während des Vorversuches. Die so erhaltene Korrektur wird zu der Temperaturdifferenz des Hauptversuches hinzugezählt. Aus der Gesamttemperaturerhöhung lässt sich die entwickelte Wärmemenge berechnen, wenn bekannt ist, wieviel Kalorien die Apparatur selbst, (Bombe, Rührer, Thermometer, Kalorimeterwasser usw.) zur Erwärmung um 1° benötigt. Diesen Wert nennt man den Wasserwert des Apparates. Der Wasserwert ist eine Konstante, die für jeden Apparat durch besondere Versuche bestimmt ist.

Berechnung:

Die entwickelte Wärmemenge wird durch Multiplikation des Wasserwertes mit der korrigierten Temperaturerhöhung errechnet. An diesem Wert sind weitere Korrekturen erforderlich:

1. Die bei der Verbrennung des Zünddrahtes entwickelte Wärmemenge muss subtrahiert werden. Zu diesem Zweck wird der Zünddraht vor der Verbrennung und die nichtverbrannten Teile nach der Verbrennung gewogen und das Gewicht des verbrannten Drahtes mit der bekannten Verbrennungswärme des Drahtes multipliziert.
2. Bei der Verbrennung mit Sauerstoff unter Druck bildet sich aus dem Stickstoff der Kohle etwas Salpetersäure und aus dem Kohlenschwefel Schwefelsäure. Die hierbei freiwerdende Bildungswärme muss von der freigewordenen Wärmemenge abgezogen werden. Dabei verfährt man wie folgt:

Das in das Kalorimeter gegebene Wasser, das die Säuren gelöst enthält, wird in einen Kolben gespült, zur Entfernung des gelösten CO_2 gekocht, von evtl. vorhandenen Ascheteilchen befreit und unter Verwendung von Penolphthalein mit $n/10$ Barytwasser titriert. Dabei wird der Gesamtsäuregehalt ermittelt. Zu der titrierten Lösung werden nun 10 ccm $n/10$ Sodaauslösung pipettiert, der entstandene Niederschlag von BaSO_4 und BaSO_3 filtriert und nochmals gut gekocht. Nun wird mit $n/10$ HCl die überschüssige Soda zurücktitriert und unter wiederholtem Kochen HCl solange zugesetzt, bis keine Rotfärbung bei 3-minütigem Stehen mehr eintritt. Die Differenz zwischen der zugegebenen Sodamenge und der verbrauchten HCl -Menge entspricht dem Gehalt an HNO_3 . Zur Errechnung der bei der Säurebildung entstandenen Wärmemengen werden die ccm $n/10$ H_2SO_4 mit 3,6 und die ccm $n/10$ HNO_3 mit 1,43 multipliziert.

Die so erhaltenen Wärmemengen werden abgezogen. Sind alle Korrekturen angebracht, so hat man die von der Einwaage entwickelte Wärmemenge, dieser Wert muss auf 1 kg Kohle umgerechnet werden. Der im Kalorimeter bestimmte obere Heizwert unterscheidet sich von dem unteren Heizwert durch die Verdampfungswärme des vorhandenen und gebildeten Wassers, die man nach folgender Gleichung

$$(a + 9 b) \times 6 = \text{kcal Verdampfungswärme/kg.}$$

erhält, wobei a die Feuchtigkeit des untersuchten Brennstoffes in % und b der Wasserstoffgehalt in % bedeuten. Wird dieser Wert von dem ermittelten oberen Heizwert abgezogen, so erhält man den unteren Heizwert.

Berechnung der Zündwärme: (Beispiel)

Voltmeter (direkt ablesbar)

8,3 Volt

Ampéremeter:

$\frac{28,51}{150}$

$\times 7,5 = 1,42$ Ampère

Volt x Ampère x Sekunden = Wattsekunden

$8,3 \times 1,42 \times 3,5 = \underline{41,2 \text{ Wattsek.}}$

1 kWh = 860 kcal

1 Wh = 860 cal

1 Wsek. = $\frac{860}{3600}$ cal

1 Wattsekunde = 0,238 cal

daher Zündwärme = $41,2 \times 0,238 = \underline{\underline{9,8 \text{ cal}}}$

Eichung des Kalorimeters mit Benzoesäure.

Gesamte Wärmetönung = Wasserwert mal Temperaturerhöhung
 daher Wasserwert = $\frac{\text{Gesamte Verbrennungswärme}}{\text{Temperaturerhöhung}}$

Gesamte Wärmetönung:

verbrannt Benzoesäure 0,9825 g	(x 6324,5)	= 6 216 cal
6,7 mg Draht (6,5 cm)	(x 1,61)	= 11 "
Zündwärme		10 "
	insgesamt	<u>6 237 cal</u>

Temperaturmessungen:

- 17,495
- ,495
- ,494
- ,493
- ,492
- ,490
- ,489
- ,487
- ,486
- gezündet!
- 19,200
- ,870
- ,941
- ,953
- ,956
- 19,956
- ,955
- ,951
- ,948
- ,947
- ,943
- ,939
- ,935
- ,930
- ,925
- ,921
- ,917

Vorversuch:
 $d_v = 0,0023^\circ$

Hauptperiode:

Nachperiode:
 $d_n = 0,0065^\circ$

Strahlungskorrektur:

$$= n \times d_n + \frac{d_n - d_v}{2}$$

$$2,5 \times 0,0065 + 0,0042 =$$

$$\underline{0,0205^\circ}$$

Temperaturerhöhung: 19,956

$$\frac{17,486}{2,470^\circ C}$$

Da die Wärmeabgabe überwiegt und die Temperaturerhöhung gemessen wurde, sind $0,0205^\circ$ (Strahlenkorrektur) zuzuzählen, also korrigierte Temperaturerhöhung: $2,491^\circ$

Der Wasserwert ist daher = $\frac{6237}{2,491} = 2\ 502\ g$

Beispiel: Bestimmung der Verbrennungswärme von Steinkohle.

Spez. Verbrennungswärme = Wasserwert mal Temperaturerhöhung minus Korrektur (Zündwärme, Bildungswärme, Verbrennungswärme) dividiert durch angewandte Substanzmenge.

Angewandt: 0,9177 g Kohle

Korrektur:

für 6,7 mg Draht (x 1,61 cal) = 11 cal

Titration mit Ba(OH)₂:
5,4 cem n/10 HNO₃ (x 1,43 cal) = 7,7 cal

1,5 cem " H₂SO₄ (x3,60 cal) = 5,4 cal

Zündwärme = 10 cal

insgesamt = 34,1 cal

Vorperiode:	Hauptperiode:	Nachperiode:
19,750°	21,000°	22,480°
,746	22,250	,474
,741	,450	,464
,737	,480	,455
,732	,485	,448
,728		,440
,723		,430
,718		,421
,713		,411
,709		,402

$d_v = 0,0046^\circ$

$d_n = 0,0083^\circ$

Temperaturdifferenz: 2,776°

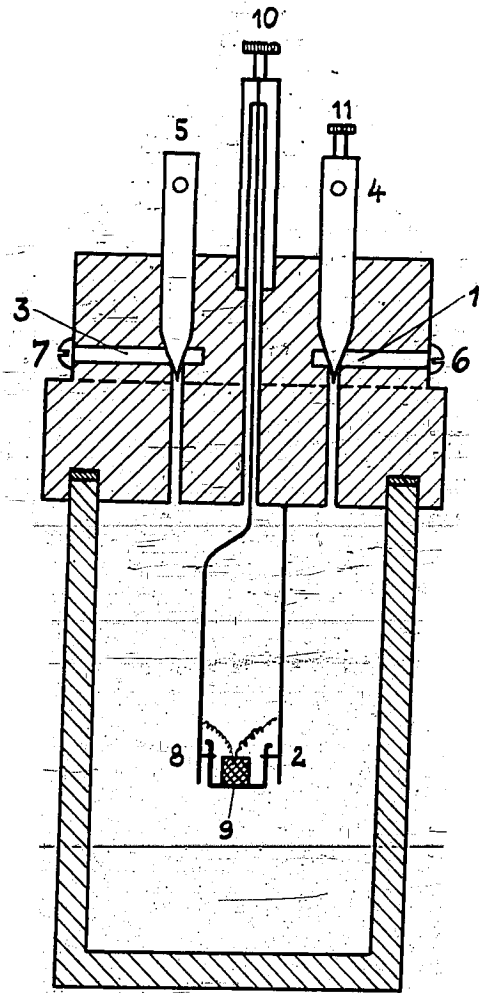
Strahlungskorrektur:

$5 \times 0,0083 + \frac{0,0083 - (-0,0046)}{2} = 0,048$

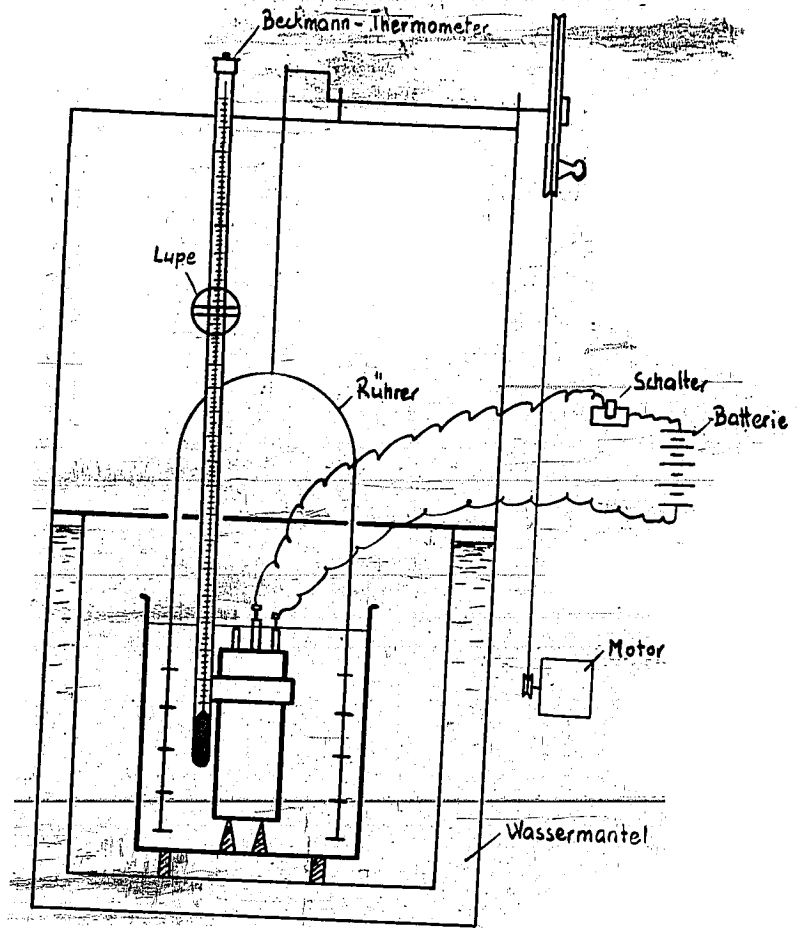
Korrigierte Temperaturerhöhung: $\frac{2,824^\circ C}{0,9177}$

Oberer Heizwert = $\frac{2502 \times 2,824 - 34,1}{0,9177}$

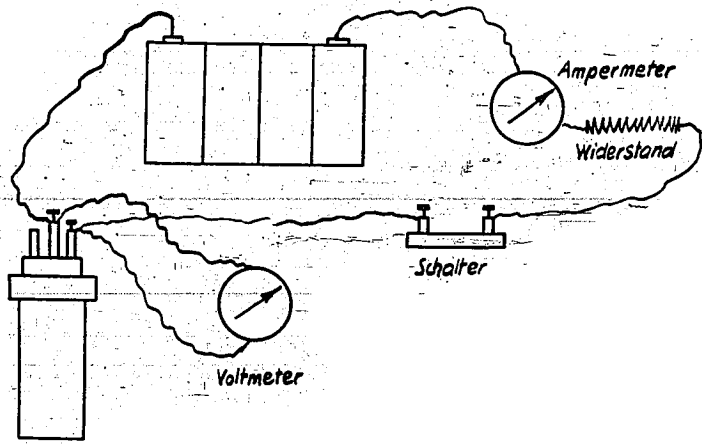
H_o = 7670 Kcal/kg



Kalorimetrische Bombe.



Kalorimeter nach Berthelot-Mohler



Zündschaltung.

Bestimmung des spez. Gewichtes.

Zur Bestimmung des spez. Gewichtes werden Wäggläschen besonderer Art benutzt, welche im Glasstopfen eine durchgehende Kerbe von etwa 2 mm Breite und Tiefe erhalten.

Erst bestimme man ein für alle mal das Eigengewicht des Gläschens

(a) und dessen Gewicht nach Füllung mit absolutem Alkohol (b).

Dann trocknet man es aus, gibt etwa 8 g Kohle oder Koks hinein

und wägt wieder (c). Hierauf füllt man mit absolutem Alkohol auf, entfernt den aus der Kerbe austretenden Alkohol, lässt in einem Wasserbad bei 15° stehen, trocknet von aussen ab und wägt wieder

(d).

Das gesuchte spez. Gewicht ist dann:

$$s = \frac{c - a}{b + c - (a + d)} \times \text{spez. Gewicht des abs. Alkohols}$$

Beispiel:

Gläschen leer a:	24,3598 g		
Gläschen + abs. Alkohol b:	48,5742 g		
Gläschen + Kohle(Koks) c:	32,7804 g		
Gläschen + Kohle/Alkoh. d:	52,0126 g		
c - a:	32,7804 g	b + c:	48,5742 g
	24,3598 g		a + d:
	8,4206 g		24,3598 g
			<u>52,0126 g</u>
			76,3724 g

$$\begin{array}{r} (b+c) \quad 81,3546 \text{ g} \\ -(a+d) \quad \underline{76,3724 \text{ g}} \\ \hline \quad \quad 4,9822 \text{ g} \end{array}$$

$$\frac{8,4206}{4,9822} = 1,7 \times 0,7938 = 1,35 \text{ spez. Gewicht (Alkohol)}$$

Beim Pulver wird dieselbe Methode angewandt.

Bestimmung der Porosität von Koksen.

Zur Bestimmung der Porosität von Koksen zerkleinert man die Probe auf Korngrösse von 7 - 10-mm und eine weitere so, dass sie ein 900 er Maschensieb vollständig passiert.

Alsdann bringt man etwa 25 g des grobkörnigen Kokes in Methylalkohol und lässt ihn 10 Minuten schwach sieden. Hiernach lässt man erkalten, giesst durch einen Trichter den Alkohol ab und trocknet ganz flüchtig mittels Filtrierpapier die Oberfläche des Kokes. Den so erhaltenen Koks bringt man in ein Meßgefäß, in das man Alkohol zuvor gefüllt hat. Aus der Ablesung des Alkoholstandes lässt sich dann das Volumen des Kokes und daraus das scheinbare spez. Gewicht errechnen. Hat man Schmelkoks, so kann es bisweilen vorkommen, dass der Koks beim Einfüllen in Alkohol gasht. Man schüttelt dann vor der Ablesung um und liest nach 1-stündigem Stehen ab. Sodann bestimmt man das Volumen und somit das wirkliche spez. Gewicht des zerkleinerten Kokes.

Nun teilt man das scheinbare spez. Gewicht durch das wirkliche spez. Gewicht und multipliziert mit 100. Man erhält also die Anzahl Volumprocente Koks-Substanz. Zieht man diesen Wert von 100 ab, so erhält man die Volum-Prozente Porenraum-Porosität.

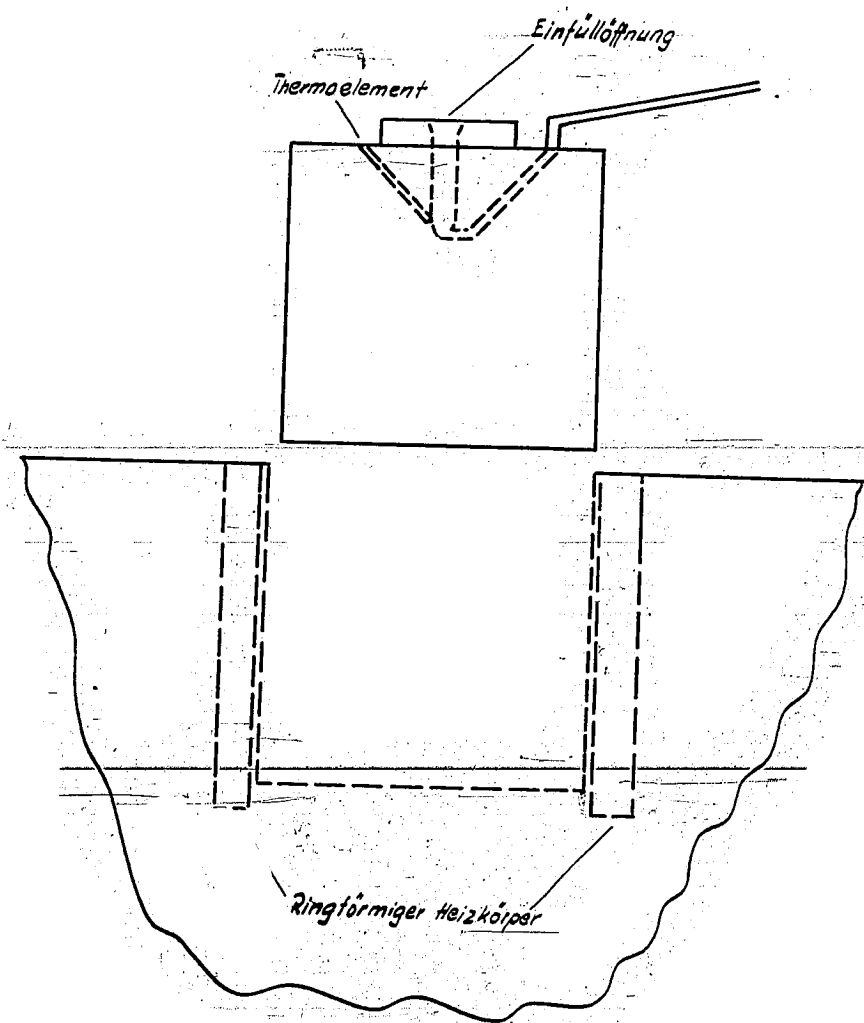
Beispiel vergl. Porosität in F.R.M.

Bestimmung des Zündpunktes.

Apparatur: Die Apparatur ist aus der Skizze ersichtlich. An dem Einleitungsrohr ist ein Strömungsmesser, eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure und eine Sauerstoffbombe angeschlossen.

Ausführung: Man verfährt bei der Bestimmung so, dass man in die Bohrung des elektrisch beheizten Blocks eine kleine Menge gut gepulverter Kohle einfüllt. Eine genaue Einwaage ist nicht erforderlich.

Man heizt den Ofen an und leitet Sauerstoff ein, der durch Lauge und Schwefelsäure geleitet wird. Die Temperatur wird mit einem Platin-Platinrhodium-Thermoelement gemessen, dass an einem registrierenden Millivoltmeter angeschlossen ist. Der Temperaturanstieg soll etwa 10° in der Minute betragen. Ist der Ofen bis zur wahrscheinlichen Zündtemperatur aufgeheizt und der Sauerstoffstrom auf etwa 12 Ltr./Std. einreguliert, so wird rund 0,1 g des zu untersuchenden Brennstoffes durch die Öffnung des Zündblockdeckels gegeben und beobachtet, ob die Zündung eintritt. Im Augenblick des Einfüllens muss der Sauerstoffstrom unterbrochen werden. Ist nach 1 Minute noch keine Zündung erfolgt, die deutlich am Aufblühen des Materials zu erkennen ist, so ist die nötige Zündtemperatur noch nicht erreicht. Der Koks wird ausgeblasen und bei höherer Temperatur neues Material eingefüllt. Dieses wird so oft wiederholt, bis die Zündung nach genau einer Minute festgestellt wird. ~~Bei der Zündung tritt eine Steigerung der Temperatur ein,~~ also ein Knick in der Registrierung erfolgt. Dieser Knickpunkt ist der Zündpunkt. Nach erfolgtem Abkühlen wird die Bestimmung noch dreimal durchgeführt und das Mittel als Zündpunkt notiert.



Zündpunktbestimmungsapparat.

Backfähigkeitsbestimmung.

Die Backfähigkeitszahl gibt an, wieviel Gramm Belastung einen aus einem Sand-Kohle-Gemisch hergestellten Kokskuchen gerade zerdrücken. Zur Verwendung gelangt Seesand in einer Körnung von 400 bis 900 Maschen/cm². Der Sand muss mit Salzsäure ausgewaschen und geglüht sein. Die zu untersuchende Kohlenprobe muss durch ein 900 er Maschensieb hindurchgehen.

Zu 17 Teilen Sand wird ein Teil Kohle gemischt unter Zugabe eines Tropfens Glycerins. Vor der Verkokung wird die Mischung 30 Sekunden lang einer Belastung von 6 kg ausgesetzt. Die Verkokung erfolgt in den von Dr. Kattwinkel vorgeschriebenen Porzellantiegeln auf Platindreiecken. Um eine äußere Beeinflussung der Flamme zu vermeiden, wird die Verkokung in einem zylindrischen Eisenkamin durchgeführt.

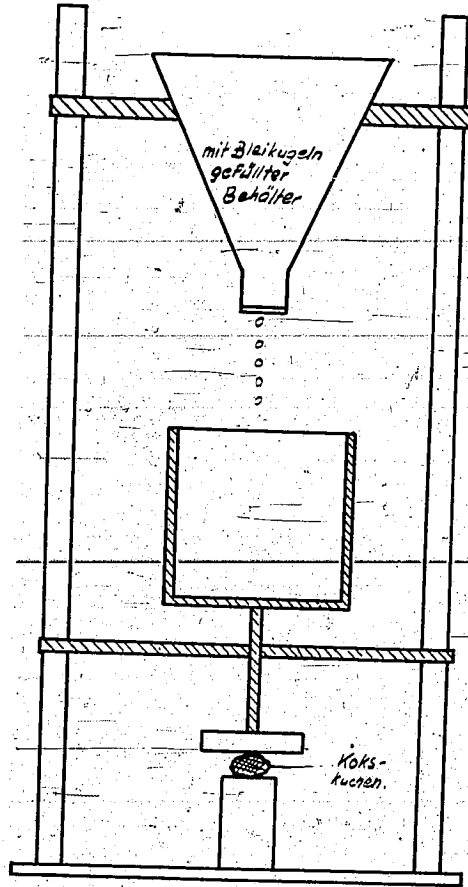
Ausführung:

Es wird zentral gemischt, d.h. es werden 6 mal 17 g Sand + 1 g Kohle in ein Gefäß eingewogen und mit 6 Tropfen Glycerin gut vermischt. Das Gemenge bleibt dann etwa eine halbe Stunde stehen, bis die Mischung gut durchgefeuchtet ist. Hierauf wird das Gemisch erneut gut durchgemischt. Es werden nun je 18 g des Gemisches in 6 Porzellantiegeln eingewogen und die Oberfläche mit einem Bleistreifen gut geebnet. Ist die Belastung mit dem Kattwinkelschen Apparat getätigt, so erfolgt die Verkokung. Diese wird solange durchgeführt, bis die Flamme auf dem Tiegeldeckel verschwindet. Die hierzu erforderliche Zeit wird bei dem ersten Tiegel ermittelt und dann die übrigen Tiegel ebenso lange verkokt und zwar je nach Eigenart der Kohle 5 - 6 Minuten.

Nach 24-stündigem Stehen in gut verschlossenen Tiegeln werden die Kokskuchen unter dem Kattwinkelschen Apparat durch Belastung mit Bleischrot zerdrückt. Sie werden auf das beim vorhergehenden Versuch angefallene Pulver aufgesetzt. Die zum Zerdrücken erforderliche Bleischrotmenge in kg (zuzüglich des Eigengewichts der Eisenteile) gilt als Backfähigkeitstiffer.

Die 6 erhaltenen Werte werden gemittelt.

Kattwinkelscher Apparat zur
Bestimmung der Backfähigkeit.



Prüfung der Kohle auf Treiben im Treibapparat nach Koppers.

Die Verkokung der Kohle zur Prüfung der Kohle erfolgt in einem Stahl Tiegel, der mit einem auswechselbaren Siebboden versehen ist. Die Durchlöcherung des Siebbodens dient zum Abzug der bei der Verkokung entstehenden Gase. Vor jedem Versuch sind Tiegel und Stempel mit Schmirgelpapier gründlich zu reinigen. Ausserdem sind die Sieblöcher des Bodens mit einer Nadel zu säubern. Die Ausführung des Versuches geschieht folgendermassen:
 80 g lufttrockene Kohle (Körnung 0,5 - 1 mm) werden in den Tiegel gefüllt, nachdem zuvor der Siebboden mit zwei genau passenden Asbestscheiben bedeckt und ein Asbestpapierstreifen von ca. 200 mm Länge und 55 mm Breite vorher an die Wandung des Tiegels gelegt worden ist. Nach dem Einfüllen der Kohle wird diese durch Aufstossen des Tiegels verdichtet. Bei der Füllung der Kohle in den Tiegel muss nach dem Aufstampfen die Kohlenhöhe 37 mm betragen, was einer Lagerung von 740 - 760 kg/m³ Trockenkohle entspricht. Der an der Tiegelwand über die Kohle herausragende Rand des Asbestpapierstreifens wird über die Kohle geschlagen und dann zwei genau passende Asbestpapierscheiben darüber gelegt. Die Kohle ist so ringsherum mit Asbestpapier eingeschlagen. Nach Auflegen des 1 - 2 mm von den Tiegelwandungen abstehenden Silimanitkörpers wird der Stempel eingesetzt und zwar so dass seine vier im Boden befindlichen Abzugsöffnungen über den Rillen des Silimanitkörpers zu liegen kommen. Der Tiegel wird dann in den Schamottering gestellt.

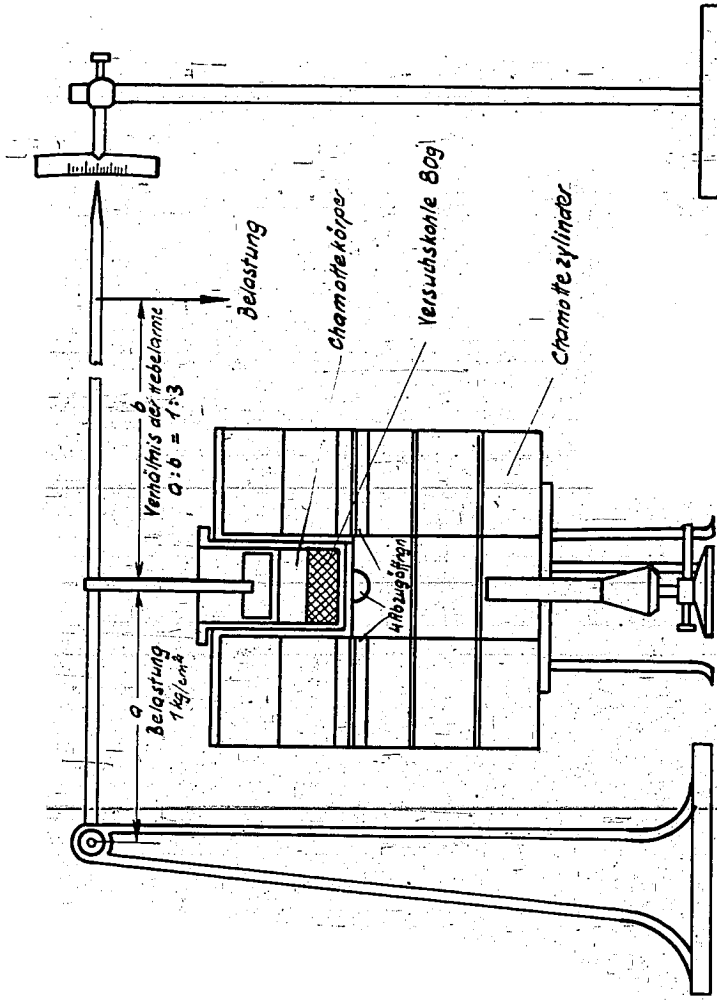
Bevor der Stempel in der aus der Skizze ersichtlichen Weise belastet wird, überzeugt man sich nochmals, dass er sich hemmungslos bewegen lässt. Der Hebelarm wird dann auf den Stempel gelegt, dass die Abstände von seinem Drehpunkt bis zu seinem Auflagepunkt auf den Stempel und von da bis zum aufhängepunkt des Belastungsgewichtes genau im Verhältnis 1:3 stehen.

Der Tiegel muss im Schamottering ruhen, dass die Brennerflamme gegen den Boden schlägt, jedoch nicht gegen die Seitenwände. Etwas vorhandene ^{Zwischenräume} zwischen Schamotteringe und Tiegel sind mit Asbestpapier auszufüllen. Die Verkokung erfolgt gradlinig in parallelen Schichten von unten nach oben. Die Flamme und ein Teil der Destillationsgase ziehen durch die seitlichen Abzugsöffnungen ab.

Die Beheizung erfolgt mit einem Heizbrenner bei einem Gasdruck von 35 mm W.S., bei einem Heizwert des Gases von etwa 4 200 WE. Der Abstand zwischen Tiegelboden und Brenneröffnung soll 6-7 cm betragen und die freie Flammenhöhe etwa 20 cm. Der Kegel der Flamme soll sich 1 cm unter dem Tiegelboden befinden. Nach Auflegen des Hebelarmes auf den Stempel wird das 10 kg schwere Belastungsgewicht aufgehängt, sodass die Belastung 1 kg/cm^3 beträgt. Zur Ermöglichung einer Untersuchung bei geringeren Belastungen ist das Belastungsgewicht in fünf gleiche Einzelgewichte unterteilt.

Nach Anbringung des Belastungsgewichtes wird die mit einem Diagrammstreifen umgebene Trommel so eingestellt, dass die Schreibfeder auf den Nullpunkt des Diagrammstreifens zu stehen kommt. Hierauf wird angeheizt. Nach vier Stunden ist der Versuch beendet. Die während des Versuches erfolgte Volumenveränderung ist aus dem Diagrammstreifen zu ersähen. Die Beurteilung der Kohle in Bezug auf ihren Treibgrad gibt beiliegende Kurve Auskunft. Der Meßstab der Höhe der Kurve ist gegenüber dem Diagrammstreifen 5-fach vergrößert.

Beispiel: siehe Kurvenblatt.



Apparatur zur Prüfung der Kohle auf Treiben nach Koppers A.G.

Messstab 1:4

Seit. Lab. Nr. 165

Untersuchung von Schlacke und Asche.

Das Probenmaterial wird zunächst getrocknet, darauf ein guter Durchschnitt zerkleinert und gut zerrieben.

Bestimmung des Glühverlustes.

Zur Feststellung der brennbaren Bestandteile wird ein Gramm der Substanz im Porzellanschälchen eingewogen und im Muffelofen bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Da aber auf diese Weise auch CO_2 gefunden wird, und Schwefelverbindungen, sowie Oxydule ebenfalls einen Einfluss auf die Bestimmung ausüben, wird bei genauen Bestimmungen eine Elementaranalyse durchgeführt und so die brennbaren Bestandteile ermittelt.

Die Gewichtskonstanz ist meist nach 3-stündigem Glühen erreicht. Die Temperatur darf aber nicht zu hoch sein, da sich sonst schon Alkalien verflüchtigen.

Beispiel:

Porzellanschälchen + Einwaage:	10,1490 g
Gewicht nach dem Glühen:	10,0658 g
Glühverlust:	0,0832 g

$$\frac{0,0832 \times 100}{1,0000} = 8,32 \% \text{ Glühverlust}$$

=====

Bestimmung der Kieselsäure:

2 g Asche oder Schlacke werden durch Glühen von brennbaren Substanzen befreit, mit Natrium-Kalium-Karbonat aufgeschlossen und mit Salzsäure und Wasser gelöst, hiernach zur Trockne eingedampft usw., SiO_2 abfiltriert und das Filtrat einschliesslich des beim Abrauchen der Kieselsäure zurückgebliebenen und gelösten Restes zu 200 ccm aufgefüllt. Die weitere Verarbeitung erfolgt wie eine gewöhnliche Kieselsäurebestimmung.

Die Bestimmung des Phosphorgehaltes.

Die Kohle wird verascht, gerieben und durch ein 10000er Maschensieb abgeseibt. Ein Gramm der Asche wird nun in einem Platintiegel mit 5 ccm Flusssäure abgeraucht. Dann wird 2 mal mit 5 ccm Flußsäure und 10 ccm konz. Salpetersäure eingedampft, der Rückstand mit 20 ccm Salpetersäure 1:1 aufgenommen und etwa das halbe Volumen eingedampft. Die Lösung wird dann in ein 400er Becherglas gespült, auf 40 ccm eingengt und mit 2 ccm konz. Salpetersäure und mit 30 ccm Ammonitratlösung (34%ig) versetzt. Die Flüssigkeit wird auf etwa 75° erhitzt und mit 30 ccm 35° warmer Ammonmolybdatlösung versetzt. Die Fällung wird gut geschüttelt und nach 12 Stunden digeriert. Der Niederschlag von Phosphorammonmolybdat wird über ein Filter abfiltriert und mit Kaliumnitratlösung (0,1%ig) 2 - 3 mal ausgewaschen. Der Niederschlag wird dann quantitativ mit 20 ccm Ammoniak vom Filter in ein Glas gelöst, die Lösung mit Salpetersäure schwach angesäuert und mit 30 ccm Ammoniumnitratlösung und 10 ccm Ammonmolybdatlösung versetzt und auf 75° erwärmt. Der Niederschlag wird abfiltriert, in bekannter Weise neutral gewaschen, mit $n/10$ NaOH gelöst und mit $n/10$ H_2SO_4 titriert. Daneben ist der Aschegehalt der Kohle zu bestimmen. Der Phosphorgehalt der Kohle beträgt etwa 1/1000 %.

Die Bestimmung des Ascheschmelzpunktes.

Wenig gut zerriebene Asche wird mit 3 Tropfen Leim und wenig Wasser gut angefeuchtet und in eine Kegelform gebracht. Der Kegel wird einige Stunden bei 100° getrocknet, vorsichtig aus der Form genommen und in einem Ofen für hohe Temperaturen erhitzt, bis der Kegel langsam umfällt. Bei waagerechter Lage des Kegels wird die Temperatur abgelesen. Die Schmelztemperatur wird mit einem Platin/Platin-Rhodium-Thermolement und einem Millivoltmeter gemessen.

Jede Schmelzpunktbestimmung wird doppelt angesetzt, und zwar wird von einer Probe der Ascheschmelzpunkt in einem Oxydationsofen (Ofen mit Luftzufuhr) und von einer anderen Probe der Schmelzpunkt in einem Reduktionsofen bestimmt. (Ofen z.T. mit Holzkohlegries gefüllt - CO-Bildung - Reduktion).

Die Schmelztemperaturdifferenz beträgt ca. $150 - 200^{\circ}$ z.B.

Oxydationsofen: 1320°

Reduktionsofen: 1150°

Die Höhe des Schmelzpunktes, die von der Zusammensetzung der Asche (CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3) abhängt, wird durch die erwähnten Verbindungen erhöht.

Bestimmung von Eisenoxyd und Tonerde.

2 g der Asche werden durch Glühen im Platintiegel von brennbaren Substanzen befreit, mit Na-K-Karbonat aufgeschlossen, in HCl und Wasser gelöst, zur Trockene eingedampft usw., SiO_2 abfiltriert und auf 200 ccm Lösung aufgefüllt.

50 ccm = 0,5 g dieser Auffüllung werden heiss mit Ammoniak gefällt, ausgewaschen und in bekannter Weise geglüht.

Der gewogene $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Niederschlag wird mit Salzsäure gelöst und Fe_2O_3 titriert.

Bei merklichen Mengen P_2O_5 und Anwesenheit von Mangan ist die Acetatmethode anzuwenden.

Acetatmethode:

50 ccm der Auffüllung werden im Erlenmeyerkolben erhitzt, mit Sodälösung neutralisiert, bis eine schwache Trübung, jedoch kein Niederschlag erscheint. Darauf 7 ccm Natriumacetatlösung zugefügt, bis zum Sieden erhitzt, durch Doppelfilter filtriert (Lösung muss heiss gehalten werden), einige Male mit heissem Wasser ausgewaschen und, da sich der Niederschlag in der Regel nicht gut auswaschen lässt, derselbe wieder vom Filter gelöst in den Fällungskolben zurück, mit Ammoniak gefällt, filtriert usw.

Zu dem Filtrat der Acetatfällung gibt man etwas Ammoniak und fällt das Mangan mit Brom aus. Die Flüssigkeit muss nach der Fällung noch ammoniakalisch sein. Der Niederschlag wird filtriert, mit kaltem Wasser ausgewaschen, im Porzellantiegel verascht und geglüht bis zur Gewichtskonstanz = Mn_3O_4 . — Darauf der Niederschlag mit Salzsäure gelöst, mit Salpetersäure oxydiert, etwa 200 ccm heisses Wasser zugefügt und unter Zusatz von etwas aufgeschlämtem ZnO mit Permanganat titriert.