

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1900. Heft 25.

Ueber die Geschwindigkeit der Verbrennung in der calorimetrischen Bombe.
Von Herm. Thiele.

Zur Berechnung der bei der Verbrennung frei werdenden Wärmemengen aus den Versuchsdaten werden wohl meist folgende zwei Methoden angewandt:

1. Man bestimmt durch besondere oder mit dem Hauptversuch verknüpfte Beobachtungen den Wärmeaustausch, den das Calorimeter unter den gegebenen Bedingungen erleidet und berechnet mittels der Regnault-Pfaundler'schen Correctionsformel oder mit Hülfe eines ähnlichen Rechnungsverfahrens diejenige Temperaturdifferenz, die beobachtet worden wäre, wenn ein Wärmeaustausch nicht stattgefunden hätte. Das Product aus dieser Temperaturdifferenz mit dem wirklichen Wasserwerthe des Calorimeters ergibt alsdann die bei der Verbrennung in Form von Wärme freigewordene Energiemenge.

2. Man ermittelt nur die Temperaturänderung, die das Calorimeter mit Inhalt bei der Verbrennung erleidet, und berechnet mit Hülfe eines zweiten Versuches, der unter thunlichst denselben Bedingungen mit einem Körper von bekannter Verbrennungswärme angestellt wurde, das Verhältniss der bei beiden Versuchen entbundenen Wärmemengen, indem man dasselbe demjenigen der beobachteten Temperaturdifferenzen gleich setzt.

Es ist wohl zweifellos, dass dies letztere Verfahren, das der von W. Hempel zur Bestimmung des Heizwerthes von Brennmaterialien ausgearbeiteten Methode zu Grunde liegt, sich durch Einfachheit und Zeiter sparniss auszeichnet. Selbst unter mässig günstigen Umständen gelingt es, mit dieser Methode Resultate zu erhalten, die den Anforderungen der Praxis völlig genügen¹⁾. Da jedoch die Grösse des Wärmeaustausches, den das Calorimeter während des Versuches erleidet, wesentlich von der Zeit abhängig ist, die zwischen Beobachtung der Anfangs- und Endtemperatur verstreicht,

so ist es einleuchtend, dass man nur dann völlig zutreffende Resultate erhalten kann, wenn diese Zeit keinen wesentlichen Schwankungen unterliegt. Es muss darum noch die Bedingung gestellt werden, dass die Dauer der Verbrennung bei den einzelnen Versuchen entweder annähernd gleich oder klein im Verhältniss zu der übrigen Versuchsdauer ist. Die Verbrennungsdauer wird wohl allgemein für sehr kurz erachtet, und des öfteren in der Litteratur als „momentan“, „fast explosionsartig“ bezeichnet.

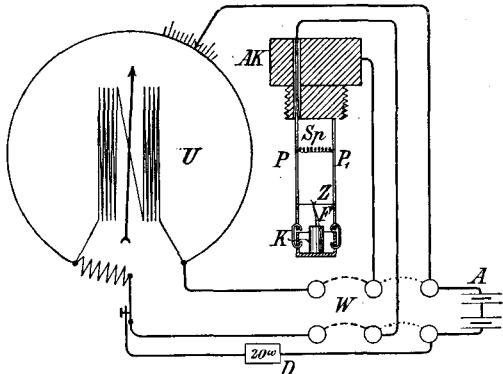


Fig. 1.

In Rücksicht auf die angeführten Umstände erschien es mir nicht uninteressant, zu versuchen, einen Einblick in die bei der Verbrennung obwaltenden Verhältnisse zu gewinnen. Die hierbei geübte Versuchsanordnung ist schematisch in Fig. 1 wiedergegeben. Zwischen den beiden starken Platindrähten PP_1 des Autoclaven-Kopfes AK ist einestheils der zur Zündung dienende kurze Platindraht Z und ferner die zur Temperaturmessung dienende, mit Gold verlöthete, sehr feine Platinspirale Sp ausgespannt. Nachdem die Bombe in gewöhnlicher Weise vollständig zum Versuch vorbereitet ist, wird durch Einlegen der Wippe W in die punktirte Stellung die Accumulatoren-batterie direct an die beiden starken Platindrähte PP_1 angeschlossen und hierdurch der kurze Zündungsdraht Z zum Abschmelzen gebracht. Durch die in das Briquet mit eingepressten Fäden F wird die Verbrennung auf die Kohlenprobe K über geleitet. Die Spannung der Accumulatorenbatterie ist so bemessen, dass sie wohl genügt, um den kurzen Zün-

¹⁾ Unter Beobachtung einiger besonderer Cautelen kann man selbst mit dem einfachen Hempel'schen Calorimeter eine Genauigkeit erreichen, die nur von wenigen anderen analytischen Methoden übertroffen wird. Ich gedenke auf diesen Gegenstand in Kürze zurück zu kommen.

dungsdräht augenblicklich zu zerstören, während der erheblich grössere Widerstand Sp nur eine mässige Temperaturerhöhung erfährt. Sofort nach erfolgter Zündung wird die Wippe umgelegt und hierdurch die durch die gestrichelten Linien dargestellten Verbindungen geschlossen. Der Widerstand Sp liegt nun im Brückenzweig des Universalgalvanometers U und kann in bekannter Weise gemessen werden. Als Messbatterie dienen die vorher zur Zündung benutzten Accumulatoren, nachdem deren Strom durch den vorgeschalteten Widerstand D entsprechend abgedrosselt wurde.

Bei den ersten Versuchen gelang es natürlich nicht, während des Temperaturanstieges und während des anfangs sehr raschen Abfalls die Galvanometernadel zum Stillstand zu bringen. Nach einigen Versuchen erlangte man jedoch eine erhebliche Übung, so dass in einzelnen Fällen schon nach wenigen Sekunden die erste, wenn auch natürlich nur rohe Widerstandsmessung ausgeführt werden konnte. Zur Aichung des Widerstandspyrometers wurde das Temperaturintervall: — Zimmertemperatur, Siedepunkt des Wassers — benutzt. Die höheren Temperaturen wurden aus diesen Werthen durch geradlinige Extrapolation abgeleitet. Von einer genaueren Ermittlung der Widerstandskurve wurde abgesehen, weil einerseits die höheren Temperaturen wegen des schnellen Abfalls nur annähernd festgestellt werden konnten und weil andererseits nur relative Messungen beabsichtigt waren. Aus denselben Gründen wurde die Erwärmung, welche die Widerstandsspirale durch den Messstrom erleidet, nicht berücksichtigt.

Einige der so erhaltenen Resultate sind in Fig. 2 wiedergegeben. Man ersieht aus den dort gezeichneten Curven, dass sowohl bei Braunkohle (— Linie) als auch bei Steinkohle (..... Linie) der Temperaturabfall ausserordentlich rasch erfolgt. Schon nach etwa $2\frac{1}{4}$ Minuten ist der Temperaturausgleich im Wesentlichen beendet. Von einer explosionsartigen Verbrennung kann aber auch in diesen Fällen wohl kaum gesprochen werden, denn anderenfalls würde es nicht möglich gewesen sein, schon während des Temperaturanstieges einige, wenn auch noch so rohe Messungen auszuführen (vergl. Steinkohlencurve).

Immerhin verläuft jedoch die Verbrennung unter diesen normalen Verhältnissen so rasch, dass die bei den calorimetrischen Messungen erhaltenen Resultate von der Geschwindigkeit der Verbrennung auch dann nicht beeinflusst werden dürfen, wenn man das oben angeführte zweite Rechnungsverfahren in Anwendung bringt.

Wesentlich ungünstiger liegen die Verhältnisse bei der dritten Kohlenprobe. Insbesondere die —— Curve, die bei der Verbrennung einer etwas grösseren Substanzmenge erhalten wurde, zeigt eine von den übrigen Curven ganz abweichende Gestalt. Im Anfang fällt ja auch hier die Temperatur ziemlich rasch. Bald jedoch vermindert sich die Geschwindigkeit des Abfalls und träge schleppt sich während mehrerer Minuten die Temperaturcurve hoch über der Endtemperatur hin. Selbst nach mehr als drei Minuten ist der Temperaturausgleich noch unvollkommen.

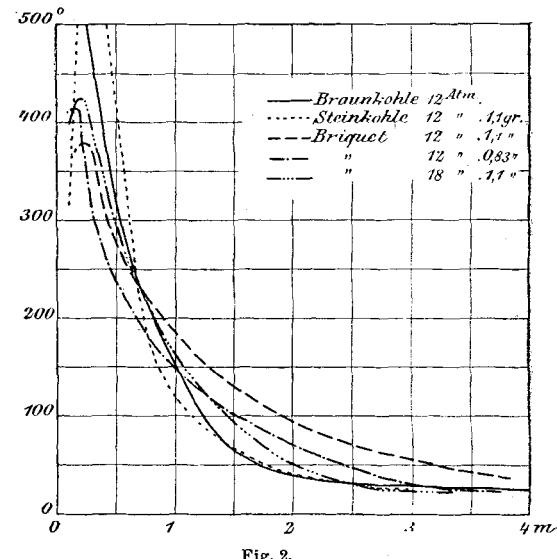


Fig. 2.

Erheblich günstiger schon liegen die Verhältnisse, wenn man das zu verbrennende Quantum herabsetzt. Aber auch dann sind nach $2\frac{1}{2}$ Minuten noch wesentliche Temperaturdifferenzen vorhanden und erst nach etwa 3 Minuten ist der Wärmeaustausch in der Hauptsache beendet (vergl. —— Curve). Noch besser wirkt eine Erhöhung des Sauerstoffdrucks. Selbst 1,1 g Kohle verbrennen bei 18 Atm. (—·—·— Curve) so rasch, dass eine wesentliche Beeinflussung des Endresultates nicht mehr zu befürchten ist. Übrigens kann man derartige abnorm langsame Verbrennungen schon durch Beobachtung des Calorimeterthermometers erkennen. Der Quecksilberfaden schiesst in diesem Falle nicht wie sonst kurz nach der Zündung in die Höhe, sondern steigt selbst im Anfang verhältnissmässig langsam, um alsbald in ein fast schleppendes Tempo zu verfallen. Mit Sicherheit lassen sich diese Verhältnisse allerdings nur beurtheilen, wenn die Temperaturablesungen in regelmässigen Zeitintervallen vorgenommen werden. Aus diesem Grunde erscheint mir die Beobachtung

der Zeit auch dann geboten, wenn auf die Anwendung der Regnault-Pfaundler'schen Correction im Voraus verzichtet wird.

Ich möchte nicht versäumen, noch darauf hinzuweisen, dass so auffällige Verhältnisse, wie die geschilderten, von mir bisher nur in einem Falle beobachtet werden konnten, und dass es sich gerade in diesem Falle um ein Kunstproduct („Steinkohlenbriquet“) handelte. Es erscheint mir immerhin möglich, dass in diesem Umstände die Erklärung für das merkwürdige Verhalten der betr. Probe gesucht werden muss.

Dresden, Chem. Lab. d. Verf., 24. April 1900.

Bericht über die Neuerungen auf dem Gebiete der Veredelung der Gespinnstfasern.

(I. und II. Quartal 1899).

Von Dr. A. Buntrock in Elberfeld.

(Schluss von S. 565.)

Neue substantive Farbstoffe.

Baumwollgelb GRR. (Badische Anilin- und Soda-fabrik.)

„Baumwollgelb GRR ist etwas röther als Baumwollgelb GR; die Echtheitseigenschaften des selben sind sehr gut und entsprechen etwa denjenigen der letzteren Marke.“

Der Farbstoff zeichnet sich durch gute Waschechtheit aus.

Benzochrombraun BS. (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.)

„Benzochrombraun BS zeigt die Nüance und Eigenschaften des älteren Benzochrombraun B, besitzt jedoch eine sehr gute Säureechtheit. Durch Nachbehandlung mit Chromkali und Kupfervitriol in bekannter Weise erzielt man ausserdem sehr wasch- und lichteche gelbliche Catechutöne. Für gemischte Gewebe (Halbwolle) eignet sich die neue Marke nicht ganz so gut wie die älteren. Die directen Färbungen auf Baumwolle sind mit Zinnsalz und Zinnstaub gut ätzbar.“

Der Farbstoff dürfte seiner Säureechtheit wegen Interesse finden.

Benzodunkelgrün GG. (Farbenfabriken vorm. Friedr. & Co.)

„Benzodunkelgrün GG unterscheidet sich von der älteren B-Marke¹⁾ durch grösseren Gelbstich und klarere Nüance. Die Echtheitseigenschaften sind die gleichen wie die von Benzodunkelgrün B. Für gemischte Materialien ist der neue Farbstoff weniger gut geeignet, da er die Wolle resp. Seide in neutralem Bade stärker anfärbt als die Baumwolle. Im Baumwolldruck eignet sich Benzodunkelgrün GG für Klotzwecke; auch sind die Färbungen mit Zinnsalz gut ätzbar, Zinnstaub ätzt ebenfalls gut.“

Durch Nachbehandlung mit Fluorchrom wird die Waschechtheit erhöht.

¹⁾ Diese Zeitschrift 1899, 682.

Benzonitrolbraun B. (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.)

„Benzonitrolbraun B liefert, nach dem Benzonitrolverfahren entwickelt, ein volles, klares, alkali- und säureechtes Braun von ausgezeichneter Waschechtheit; auch in Bezug auf Lichtechnittheit erhebt sich Benzonitrolbraun B über den Durchschnitt der Diazotirungsfarbstoffe. Abgesehen von seiner Verwendung als Benzonitrolfarbstoff kann das Benzonitrolbraun B ebenfalls auf der Faser diazotiert werden; man erzielt durch Entwickeln mit Entwickler H gelbbraune Töne von guter Waschechtheit. Ebenso wie die älteren Benzonitrolbraunmarken, lässt sich die neue Marke am besten mit Zinkstaub ätzen.“

Beim Überfärben mitverwebter Wolle im sauren Bade wird die Nüance des Benzonitrolbraun B nicht verändert. Für andere Fasern als Baumwolle hat der Farbstoff kein Interesse.

Benzonitolschwarz B und T. (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.)

„Benzonitolschwarz B liefert blauschwarze, die Marke T tiefschwarze, etwas kohlige Töne, welche durch Aufsatz von Methylenblau geschönt werden können. Die Waschechtheit der Marke T ist etwas geringer als die von B. In der Lichtechnittheit stehen beide Schwarz auf dem Durchschnitt der durch Diazotire und Kuppeln erhaltenen Färbungen.“

Beim Färben von Halbwolle wird die Wolle etwas heller und röther angefärbt als Baumwolle. Die Färbungen auf Baumwolle sind mit Zinnsalz röthlich crèmeifarbig, mit Zinkstaub gut ätzbar.

Benzoroth SG. (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.)

„Die Färbungen zeichnen sich durch eine gute Säureechtheit aus. Mit Zinn- und Zinkstaub sind dieselben gelb ätzbar.“

Die Säureechtheit dieses rothen substantive Farbstoffes ist bemerkenswerth. Die Herstellung gelber Ätzeffekte auf rotem Grunde mit Hülfe von Benzoroth SG-Färbungen hat die genannte Firma in einer besonderen Musterkarte gezeigt. Im Benzoroth SG liegt ein Primulinazofarbstoff vor, der bei der Reduction gelbe, dem Primulin ähnliche Färbungen entstehen lässt.

Brillantbenzogrün B. (Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.)

Der Farbstoff gibt lebhafte Färbungen, wie sie bisher nur durch Mischung der klarsten blauen und gelben Farbstoffe dieser Gruppe zu erzielen waren. Er übertrifft nicht nur solche Mischungen, sondern auch die bisher im Handel befindlichen einheitlichen grünen Baumwollfarbstoffe an Lichtechnittheit merklich, färbt leicht egal und besitzt gute Säure-, Schweiss-, Bügel- und Reibechtheit. Die Waschechtheit ist annähernd die gleiche, wie bei Benzogrün und dürfte auch für helle Nüancen in den meisten Fällen genügen. Sie wird erhöht durch Nachbehandlung mit Fluorchrom oder Chromalaun.