

der Untersuchung von Lunge und Naef<sup>62)</sup>, unter theilweise abgeänderten Bedingungen, betreffend die Darstellung einer bleichenden Verbindung durch Einwirkung von Unterchlorigsäureanhydrid auf Calciumoxychlorid bez. Chlorcalcium. Über einige aus den vorliegenden Untersuchungen für die Technik sich ergebenden Folgerungen werde ich in einiger Zeit berichten.

Brünn im October 1900.

### Zur calorimetrischen Heizwerthbestimmung.

Von Dr. Konrad Kroeker, Mühlhausen i. Thür.

In meiner Arbeit „Über die Bestimmung der nutzbaren Verbrennungswärme<sup>1)</sup>“ habe ich gezeigt, dass für die Beurtheilung eines Brennstoffes die Verbrennungswärme, wie sie in einer Mahler'schen oder Hempel'schen Verbrennungsbombe ermittelt wird, nicht maassgebend sei, und dass, wenn die calorimetrische Untersuchungsmethode für die Beurtheilung des Werthes unserer Brennstoffe Verwendung finden solle, unbedingt eine Bestimmung des hygroskopischen sowie des aus der Verbrennung resultirenden Wassers damit verbunden werden müsse.

Die Erwägung, dass Fabriklaboratorien in den seltensten Fällen für die Ausführung von Elementaranalysen eingerichtet sind, und ferner gerade die Elementaranalysen von Kohlen oft fehlerhaft ausfallen, veranlasste mich zu dem Versuche, die Bestimmung des nach Beendigung der Verbrennung in der Bombe vorhandenen Wassers durch Austreiben und Auffangen desselben in gewogenen Vorlagen vorzunehmen. Zu diesem Zwecke habe ich die Berthelot'sche Bombe in der Weise umgebaut, dass ich den Deckel mit zwei gasdicht verschliessbaren Canälen versah, deren einer durch ein Platinrohr bis auf den Boden des Gefässes verlängert war. Diese Construction gestattet, nach Beendigung der Verbrennung getrocknete Luft durch die Bombe strömen zu lassen, die unter gleichzeitigem Erwärmen der Bombe auf 105 bis 110° C. eine schnelle Austreibung des in der Bombe vorhandenen Wassers und ein Auffangen desselben in Chlorcalciumvorlagen ermöglicht. Zahlreiche Versuche mit Substanzen bekannter Zusammensetzung, sowohl mit chemisch reinen organischen Körpern als auch mit Kohlen, erwiesen die Zuverlässigkeit der Methode,

dieselbe ist auch von Anderen, z. B. Herrn L. C. Wolff<sup>2)</sup> constatirt worden.

Herr Langbein<sup>3)</sup> meint dagegen, dass diese Methode bei schwefelhaltigen Substanzen nach seinen Ermittlungen fehlerhaft ausfalle, und führt als Beleg dafür das Ergebniss einer Bestimmung an, die er mit Saccharin,  $C_7H_5SNO_3$ , ausführte. Herr Langbein hat hier offenbar übersehen, dass das Ergebniss seiner Untersuchung gerade ein glänzender Beweis für die Zuverlässigkeit meiner Methode ist. Saccharin enthält 17,4 Proc. Schwefel, der bei der Verbrennung in der Bombe zu Schwefelsäureanhydrid verbrennt. Das gleichzeitige Auftreten der Wasserdämpfe bewirkt, dass das entstandene Schwefelsäureanhydrid sich mit denselben zu  $H_2SO_4$  verbindet. Es liefern 17,4 Theile Schwefel 43,7 Theile  $SO_3$  und 53,5 Theile  $H_2SO_4$ , in welcher 9,8 Theile Wasser enthalten sind. Nun wird wohl kaum ein Chemiker erwarten, dass er durch Austrocknen  $H_2SO_4$  in  $SO_3$  überführen kann. Nach der Verbrennung können also statt 24,6 nur 24,6 minus 9,8 = 14,8 Proc. Wasser aus der Bombe herausgeholt werden, der Rest ist in der Schwefelsäure zu suchen. Langbein hat 15,97 Proc. gefunden. Das geringe Mehr ist nun nicht etwa als dem  $H_2SO_4$  entzogen anzusehen, sondern hat seinen Grund muthmasslich darin, dass ein geringer Theil des Schwefels nicht zu  $SO_3$ , sondern zu  $SO_2$  verbrannt ist. Herr Langbein konnte in diesem Falle gar nicht mehr Wasser erhalten.

Bei der Untersuchung von Kohlen, für welche ich meine Bombe speciell construirt habe, hat man es in den seltensten Fällen mit mehr als 2 Proc. Schwefel in der Kohle zu thun (unter 147 von Langbein<sup>4)</sup> untersuchten Kohlenproben haben nur 31 mehr als 2 Proc. und 12 mehr als 3 Proc. Schwefel!). Da also nach Ermittlung Langbein's 1 Theil Schwefel ungefähr  $\frac{1}{2}$  Theil Wasser zurückhält und die Anzahl Procente Wasser mit 6 multiplicirt in Rechnung gezogen werden, so bedingen 2 Proc. Schwefel in der Kohle einen Fehler von 6 Calorien, ein Fehler, der nicht ins Gewicht fällt, wenn man bedenkt, dass einmal der Factor 6, mit welchem die Anzahl Procente Wasser multiplicirt wird, auch nur eine abgerundete Zahl ist, sodann der Schwefelgehalt einer Substanz auch für die Messung der Verbrennungswärme eine Fehlerquelle ist, welche zu erheblich höheren Fehlern führt.

<sup>2)</sup> Zeitschr. des Vereins Deutscher Ingenieure, 41, S. 1.

Flugblatt No. 1 des Magdeburger Vereins für Dampfkesselbetrieb, 1899, S. 8.

<sup>3)</sup> D. Z. 1900, S. 1230.

<sup>4)</sup> l. c. S. 1262.

<sup>62)</sup> Ann. d. Chemie u. Pharm. 1883, 219, 129.

<sup>1)</sup> Zeitschr. des Vereins für Rübenzuckerindustrie des Deutschen Reiches, 46, 177.

Die Verbrennung des Schwefels im comprimierten Sauerstoff giebt nicht immer Schwefelsäureanhydrid, sondern auch schweflige Säure, wie ich es oft genug beobachten konnte; die Verbrennung auf dem Rost giebt nicht allein schweflige Säure, sondern auch Schwefelsäure. In Folge dessen ist die von Langbein angewendete Umrechnung der Verbrennungswärme des Schwefels zu  $\text{SO}_3$  für  $\text{SO}_2$  keine Maassregel, welche den im Calorimeter gefundenen Heizwerth dem bei der Verbrennung auf dem Rost zu erzielenden nähert, ich muss hier vielmehr die von Bunte<sup>5)</sup> empfohlene Praxis, auf die Bildung von Schwefelsäure gar keine Rücksicht zu nehmen, als richtiger bezeichnen. Bei einer Kohle mit 2 Proc. Schwefel bringt z. B. Langbein  $2.22,5 = 45$  Calorien für Schwefelsäurebildung in Abzug, während es richtiger ist, diesen Abzug zu unterlassen. Gegenüber einer so hohen Differenz fällt der geringe mit der Wasserbestimmung verbundene Fehler von 6 Calorien natürlich gar nicht ins Gewicht. Es ist leicht die einzelnen Theile der Kohlenuntersuchung genauer zu behandeln, als sich nach stillschweigendem Gebrauch eingebürgert hat, aber es ist ein Irrthum zu glauben, dass dadurch das Endergebniss richtiger sei.

Neben meinem Vorschlage zur Bestimmung des Verbrennungswassers wurden später noch andere gemacht, welche gleichfalls die Elementaranalyse der Kohle überflüssig machen sollen. Zunächst schlug Hempel<sup>6)</sup> vor, das Wasser durch wiederholtes Evacuiren aus seiner Bombe herauszuholen und in gewogenen Vorlagen aufzufangen. Diese Methode hat sich indessen nicht bewährt. Wolff<sup>7)</sup> konnte selbst durch mehrtägiges, öfter wiederholtes Evacuiren nur einen Theil des Wassers aus der Bombe herausholen. Ferner ist von Bunte<sup>8)</sup>, Hempel<sup>9)</sup> und Langbein<sup>10)</sup> vorgeschlagen worden, um die Bestimmung des Verbrennungswassers zu umgehen, einen mittleren Wasserstoffgehalt der untersuchten Kohle anzunehmen. Es wäre dann neben der calorimetrischen Bestimmung eine Bestimmung des hygroskopischen Wassers, der Asche und der Koksasbeute zu machen, und aus diesen Bestimmungen kann dann an der Hand gewisser Erfahrungszahlen ein mittlerer Wasserstoffgehalt für die betreffende Kohle

angenommen werden. Dieser Vorschlag ist a limine nicht von der Hand zu weisen, so lange man es mit Kohlen bekannter Herkunft, von welchen auch die Zusammensetzung bekannt ist, zu thun hat. Sobald dagegen Kohlen unbekannter Zusammensetzung zur Untersuchung gelangen, tritt die Speculation an die Stelle der exacten Untersuchung; je nach der Annahme des Wasserstoffgehaltes, ob 1 Proc. höher oder niedriger, fällt das Endergebniss um  $1.9.6 = 54$  Calorien verschieden aus. Der Fehler wäre also sehr viel grösser als der bei der Arbeit mit meiner Bombe entstehende.

Schliesslich beschreibt Langbein<sup>11)</sup> eine Methode der Wasserbestimmung in der Bombe, bei welcher das Wasser durch ein in den Verbrennungsraum aufgestelltes Schälchen mit Phosphorsäureanhydrid absorbirt werden soll. Abgesehen davon, dass Langbein es unterlässt, Angaben über die Zeitdauer zu machen, welche bis zur Beendigung der Absorption des Wassers und der dazwischen vorzunehmenden Manipulationen erforderlich ist, bleibt dabei noch die Frage ungeklärt, wie gross der Fehler zu bemessen ist, welcher dadurch entsteht, dass bei schwefelhaltigen Substanzen die Säurenebel sich zusammen mit den Wasserdämpfen in dem Phosphorsäureanhydrid niederschlagen werden. Man muss jedenfalls annehmen, dass im Verhältniss der von dem Phosphorsäureanhydrid bedeckten Fläche der Wandung zu der übrigen Wandung der Bombe ein Absetzen von Säuretheilchen im Phosphorsäureanhydrid stattfindet, dass somit das Endergebniss der Wasserbestimmung zu hoch ausfällt.

Auf die übrigen Excurse Langbein's, soweit sie meine Person betreffen, einzugehen, erübrigt sich.

So gut sich bei meiner Bombe das System bewährte, so wies dieselbe natürlich in der ersten an angeführten Orten beschriebenen Form doch mancherlei Mängel auf. Einmal war es das Missverhältniss in der Vertheilung der Massen, welches den Wärmeausgleich im Calorimeter verzögerte, sodann war es ein anderer Übelstand, den die Bombe übrigens mit der Hempel'schen und Mahler'schen theilte, dass nämlich die Dichtung nur durch Würgen mit übergrossen Schraubenschlüsseln zu erreichen war, die beide eine Abänderung erheischten.

Die erste Form der Bombe wurde in Folge dessen verlassen und vom Mechaniker Herrn Julius Peters, Berlin eine neue, in nebenstehendem Holzschnitt wiedergegebene

<sup>5)</sup> Zeitschr. des Vereins Deutscher Ingenieure **44**, 671.

<sup>6)</sup> D. Z. 1896, S. 350.

<sup>7)</sup> Zeitschr. des Vereins Deutscher Ingenieure **41**, S. 3.

<sup>8)</sup> l. c. S. 671.

<sup>9)</sup> Gasanalytische Methoden v. Dr. W. Hempel. Braunschweig 1900, S. 395.

<sup>10)</sup> l. c. S. 1271.

<sup>11)</sup> l. c. S. 1230.

construirt, wobei auch die Erfahrungen anderer Praktiker, besonders die des Herrn L. C. Wolff in Magdeburg, welche derselbe in dankenswerthester Weise zur Verfügung stellte, Beherzigung fanden.

Die Bombe (Fig. 1), welche rund 300 cem Inhalt hat, ist durch einen Deckel mit Überwurfschraube verschliessbar. Der Deckel ist, um eine überflüssige Anhäufung von Masse zu vermeiden, in einer Dicke von 10 mm gearbeitet. Über denselben hinweg (aus der Figur nicht ersichtlich) führt eine Leiste von  $20 \times 20$  mm Querschnitt. Diese Leiste giebt

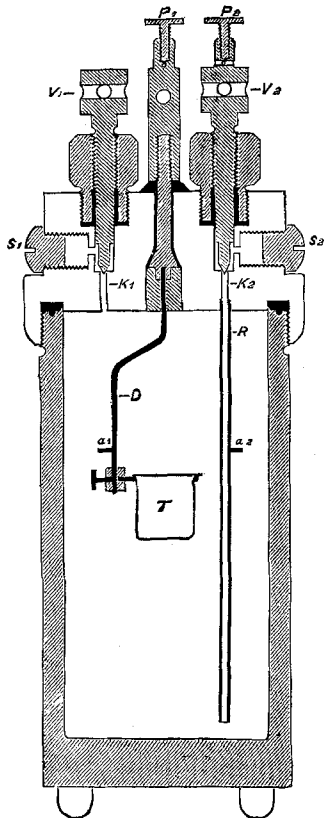


Fig. 1.

dem Deckel die erforderliche Widerstandsfähigkeit gegen Verbiegen und bietet den Raum für die Unterbringung der beiden Gascanäle. Die Bombe ist im Innern emailirt. Ungünstige Erfahrungen bezüglich der Emaille wurden nur in der ersten Zeit gemacht; seitdem es gelungen ist, eine Emaille von grösserer Widerstandsfähigkeit hineinzubringen, kann eine grosse Anzahl von Verbrennungen in der Bombe ohne Nachtheil für die Emaille gemacht werden, im Übrigen ist eine Neu-Emailirung des Gefässes jeder Zeit ausführbar. Für wissenschaftliche Zwecke wird die Bombe auch mit Platinfutter hergestellt. Da bei den Platinausfütterungen, die in der Weise gemacht waren, dass das Platinblech nur an die Stahlwandungen an-

gepresst war, unliebsame Erfahrungen bezüglich der Haltbarkeit des Platinblechs gemacht wurden, so geschieht die Platinausfütterung jetzt in folgender Weise. Das Stahlgefäss wird galvanisch mit einem ca. 2 mm starken Kupferfutter versehen, auf welches das Platinblech alsdann in allen Punkten festgelöthet wird. Ein derartig befestigter Platinbelag

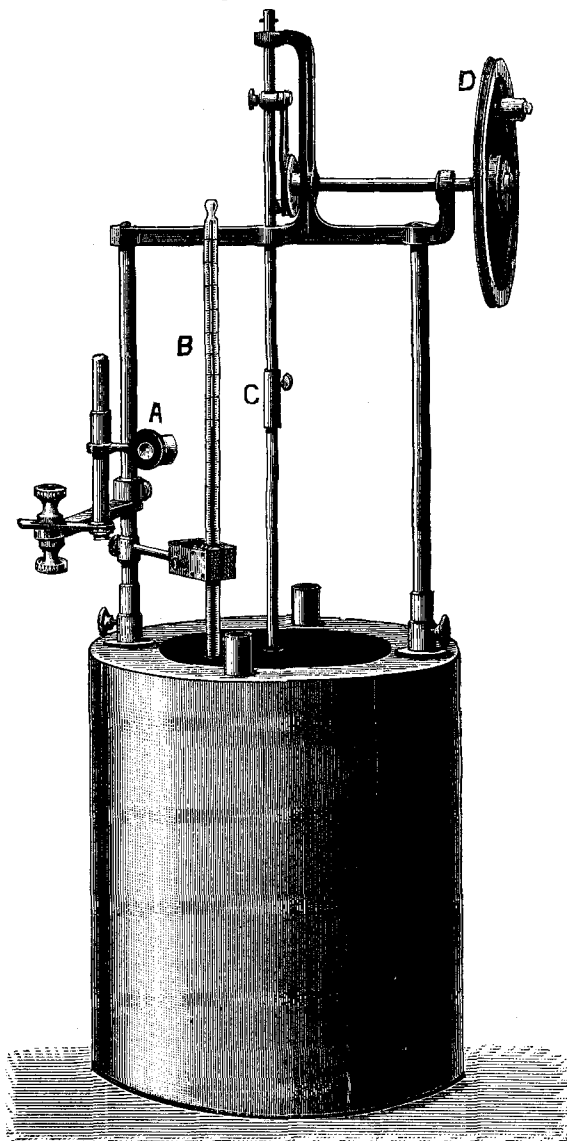


Fig. 2.

ist nun ausserordentlich widerstandsfähig, so dass unliebsame Zerstörungen desselben nicht zu befürchten sind. Die Spitzen der Gasabschlussventile sind aus Platiniridium angefertigt. Die zu verbrennende Substanz wird durch einen Platintiegel getragen, welcher durch einen Platinhalter an einem Platinstift befestigt ist. Dieser Platinstift ist zugleich ein Pol einer galvanischen Batterie, der zweite Pol wird durch das Platinröhrchen gebildet. Die Ausführung aller

Gewinde, Ventile und Dichtungsflächen ist von mustergültiger Präcision, so dass zur Abdichtung die Anwendung von Gewalt überflüssig ist. Es genügt auch zum Verschliessen der Bombe mit dem Deckel ein ganz geringer Druck.

Die Bombe hat am Boden 3 Füßchen, welche in einen auf den Tisch fest aufschraubbaren eisernen Untersatz passen, wodurch das Einspannen in eine Klaue wie bei der Mahler'schen Bombe überflüssig geworden ist.

Als Calorimetergefäß dient ein dünnwandiger vernickelter Messingcylinder, der in einem doppelwandigen mit Wasser ge-

füllten Kupfergefäß (Fig. 2) auf einem Hartgummiuntersatz aufgestellt wird. Der Rührer, bestehend aus 3 ringförmigen, durch Stangen mit einander verbundenen, vielfach durchlöchernten Messingflügeln, kann durch einen mechanischen Antrieb in Bewegung gesetzt werden. Das Thermometer, ein in Hundertstel-Grade getheiltes Einschluss-thermometer, gestattet bei Ablesung mit der Lupe noch eine Abschätzung von Tausendstel-Graden. Für die Lupe ist ein besonderer, verschiebbarer Halter vorgesehen. In dieser Ausführung genügen Calorimeter und Bombe zu den genauesten Bestimmungen.

## Sitzungsberichte.

**Sitzung der Chemical Society vom 20. December 1900.**

Vorsitzender Prof. Thorpe. — J. W. Mellor liest über die Vereinigung von Wasserstoff und Chlor. Es wurde gefunden, dass bei der Elektrolyse von HCl nie reine Gase erhalten werden, sondern dass im günstigsten Falle ausser H und Cl circa 0,009 Proc. O vorhanden ist. Bei der Diffusion von H und Cl erfolgt eine geringe Contraction, vielleicht in Folge der Bildung einer Substanz von der Formel  $\text{HCl}_2$ .

J. T. Hewitt und J. H. Lindfield berichten über die Nitrirung der 3 Toluolazophenole. Bei Behandlung mit verdünnter warmer  $\text{HNO}_3$  tritt die  $\text{NO}_2$ -Gruppe immer in die Orthostellung zur OH-Gruppe im Phenolkern. Die folgenden Nitroverbindungen, ihre Äthyläther, Acetate, Benzozate u. s. w. wurden dargestellt: o-, m- und p-Toluolazo-o-nitrophenol.

J. T. Hewitt und H. A. Phillips berichten über die Bromirung der o-Oxyazoverbindungen und die daraus folgende Constitution der letzteren. Es wurde angenommen, dass sich diese Verbindungen wie wahre o-Chinonhydrazone verhalten würden, statt dessen verhalten sie sich wie wahre Oxyazoverbindungen. Eine grosse Anzahl der dargestellten Substanzen wird beschrieben.

Die folgenden Vorträge werden als gelesen betrachtet: W. R. Jones: Anwendung von Pyridin für Moleculargewichtsbestimmungen und die Ebullioscop-Methode. A. W. Gilbody und C. H. G. Sprankling: Einfluss der  $\text{CH}_3$ -Gruppe auf Ringbildung. F. St. Kipping: Experimente zur Überführung optisch inactiver in optisch active Substanzen. A. Senier: Vortragsexperiment zur Darstellung von Stickoxyd. Derselbe und W. Goodwin: Einwirkung von Äthylen-dibromid auf Xylidin und Pseudocumidin. Dieselben: Einwirkung von Phenylcarbid auf Diphenyl-, Dialphyl- und Dinaphtyl-Diamine. A. Harden und J. Okell: Einwirkung von salpetriger Säure auf  $\beta$ -Nitroso- $\alpha$ -naphtylamin. H. E. Armstrong und L. P. Wilson: 1:2:4-Metoxylidin-6-sulfon-

säure. F. D. Chattaway und R. J. P. Orton: Darstellung von Acetylchloraminobenzol und verwandter Verbindungen. A. F.

**Sitzung d. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-Naturw. Classe. 17. Januar 1901.**

Professor Lieben überreicht eine Arbeit von Cohn aus dem chemischen Laboratorium des technologischen Gewerbemuseums in Wien: Über Chlor-m-Phenylendiamin. Verfasser beschreibt die Reduction des nach den Angaben des Deutschen Reichspatentes 108 165 erhältlichen symmetrischen Nitrochlorbenzol (1:3:5) zum entsprechenden Diamin. Die neue Base vom Schmelzpunkte 105 bis 106° wird ebenso wie ihr Chlorhydrat, Platindoppelsalz, Sulfat, beschrieben und die Constitution durch Überführung nach Sandmeyer in das bereits von Beilstein und Kurbatow auf anderem Wege erhaltene symmetrische Trichlorbenzol festgestellt. Das neue Chlorphenylendiamin wurde weiter durch einen Azofarbstoff, ein Acetyl- und Benzoylderivat näher charakterisirt.

Ferner legt Prof. Lieben zwei Arbeiten aus dem ersten chemischen Laboratorium der Wiener Universität vor. 1. Über die Phloroglucincarbonsäure, von Herzig und Wenzel. Um den Ester der Phloroglucincarbonsäure zu erhalten, hatte Altmann auf das Silbersalz der Säure Jodmethyl einwirken lassen. Es bildete sich hierbei zwar der gesuchte Ester, jedoch nicht quantitativ, indem gleichzeitig der Ester der Dimethylphloroglucincarbonsäure entstand, somit zwei Methylgruppen in den Kern traten. Ausserdem entstanden sonstige Nebenprodukte. Die wahrscheinlichste Deutung des Reactionsverlaufes ist die, dass intermediär freie Jodwasserstoffsäure gebildet wurde, was die Entstehung von freier Phloroglucincarbonsäure zur Folge hatte, die dann in der bezeichneten Weise reagierte. Ein anderer Weg, zu Derivaten der Phloroglucincarbonsäure zu gelangen, war die Einwirkung von Kohlensäure unter Druck auf den Methyläther des Phloroglucins. Hierbei entstand der Methyläther der Phloroglucincarbonsäure:  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2\text{OCH}_3\text{COOH}$ . Die vollständige Reihe der Alkylderivate der Phloroglucincarbonsäure.