

darauf zurückzuführen, daß bei Anwesenheit von Phosphorsäure der Manganniederschlag etwas weniger Sauerstoff enthält, als dem Superoxyde entspricht.

Bedenkt man aber, daß bei den Versuchen 1 bis 3 ganz beträchtliche Mengen von Phosphorsäure vorlagen und die Defizite an Mangan immerhin nur geringfügige waren, so läßt sich daraus der Schluß ziehen, daß die im Eisen bez. in den Eisenerzen überhaupt nur in Betracht kommenden relativ kleinen Mengen von Phosphorsäure die Ergebnisse der Manganbestimmung in nicht merklicher Weise beeinträchtigen können.

Zur Kontrolle über den Einfluß der Phosphorsäure bei gleichzeitiger Anwesenheit von Eisen wurden indessen noch die folgenden Versuche angestellt.

Als Ausgangsmaterial diente bei denselben die bereits früher untersuchte Nickelstahlprobe A (a. a. O., S. 1159, 1160), in welcher der Mangangehalt im Jahre 1901 nach Hampe-Ukena zu 2,08, nach dem Persulfatverfahren zu 1,99, 2,01, 2,03, 2,02 und 2,00 Proz. ermittelt worden war.

10,8439 g Substanz wurden in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure gelöst und das Filtrat auf 500 ccm verdünnt.

a) In 150 ccm der Lösung (entsprechend 3,2532 g Substanz) wurden 0,06607 g Mn gefunden, entsprechend 2,03 Proz. Mn.

Dabei wurde der abfiltrierte und ausgewaschene Manganniederschlag in titrierter Ferrosulfatlösung gelöst und der theoretische Mangantiter verwandt.

b) Es erfolgte vor der Fällung ein Zusatz von 5 g Natriumphosphat ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ ); im übrigen wurde genau wie unter a) verfahren.

Gefunden 1,98 Proz. Mn.

Die Fällung ging glatt von statten, der Niederschlag filtrierte ausgezeichnet und löste sich in der Ferrosulfatlösung leicht auf.

In 5 g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$  sind rund 0,44 g Phosphor vorhanden; wäre diese Menge von Phosphor in dem Nickelstahl enthalten gewesen, so würde das einem Phosphorgehalte von rund 12 Proz. entsprechen, demnach einer viel größeren Menge, als in Wirklichkeit in den Eisensorten und in Eisenerzen vorkommt.

Die Ergebnisse der Manganbestimmung werden also durch die Anwesenheit von Phosphor im Eisen bez. in den Eisenerzen in praktisch nicht merklicher Weise beeinflußt.

## Zur Kenntnis des Parrschen Verfahrens zur Bestimmung der Verbrennungswärme. Von Corn. Offerhaus.<sup>1)</sup>

Die bisherigen Veröffentlichungen über das Parrsche Verfahren zur Bestimmung der Verbrennungswärme von Brennstoffen<sup>2)</sup> haben dieses Verfahren zwar in weiteren Kreisen bekannt gemacht und an verschiedenen Orten seine Einführung veranlaßt, haben aber doch eine Anzahl von Lücken gelassen, die den Verfassern jener Mitteilungen am wenigsten unbekannt waren und die auch durch verschiedene Privatmitteilungen hervorgetreten sind.

Zum besseren Verständnis sei folgendes vorausgeschickt. Parr hatte aus Versuchen mit Verbrennung von reiner Zuckerkohle (ohne Zusätze) bei einem Wasserwerte des (mit 2000 g Wasser beschickten) Apparates von 2123,5 einen empirischen Koeffizienten 3100 für 0,5 g Kohle abgeleitet und hatte gefunden, daß dieser Koeffizient auch für die von ihm damals untersuchten Kohlen brauchbar war. Es handelte sich darum, diese Sache auf eine mehr wissenschaftliche Basis zu stellen. Zu diesem Zwecke mußten die Wirkungen der als erforderlich gefundenen Zusätze genau wärmemessend verfolgt werden, um die erforderlichen Korrekturen anzu bringen. Die im Parrschen Apparate beobachteten Temperatursteigerungen setzen sich zusammen: 1. aus der Verbrennungswärme der Substanz und 2. der Verbindungswärme der gebildeten Produkte mit dem angewandten Reagens. Bei Zuckerkohle und ihr analogen Steinkohlen hatte Parr den obigen Koeffizienten empirisch ermittelt, der bedeutet, daß rund 73 Proz. der beobachteten Temperatursteigerung auf No. 1 und 23 Proz. auf No. 2 kommen, bei einem Wasserwerte des Apparates von 2123,5. Genau genommen, wird aber das Verhältnis bei jeder verschiedenen Zusammensetzung der organischen Substanz ein anderes sein müssen und daher jede Substanz einen anderen Koeffizienten erfordern und es kam nun darauf an, zu untersuchen, ob diese Verschiedenheiten überhaupt zu vernachlässigen seien, oder, wenn nicht, ob sich der Koeffizient nach der Beschaffenheit des Brennmaterials, wenn man dasselbe im wasser- und aschefreien Zustande betrachtet, stetig ändert.

<sup>1)</sup> Vorliegende Arbeit ist in meinem Laboratorium ausgeführt worden; sie ist ein Auszug aus der Inaugural-Dissertation des Herrn Dr. Offerhaus. G. Lunge.

<sup>2)</sup> Parr, Journ. Amer. Chem. Soc. 1900, S. 646 und 1902, S. 167; Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 793 und 1270.

Der Hauptzweck der vorliegenden Arbeit war der, zu untersuchen, ob das Parrsche Kalorimeter (mit dem der Verfasser als Mitarbeiter von Prof. Parr bei dessen Arbeiten im technisch-chemischen Laboratorium des Zürcher Polytechnikums genügend bekannt geworden war) durch Einführung von genauen Vorschriften und Berechnungsformeln der Unsicherheit entkleidet werden könnte, die ihm in gewisser Beziehung noch anhaftete.

Besonderer Dank sei den Herren Prof. Bunte in Karlsruhe, Prof. Constan in Zürich und Dr. Langbein in Niederlößnitz-Dresden abgestattet, die das Material an Brennstoffen für die vorliegende Untersuchung abgegeben haben.

Als Grundlage für die Ermittelung der gesuchten Größen wurden stets Bestimmungen nach dem Berthelotschen Verfahren vorgenommen, die wir im folgenden als „Bombenwerte“ bezeichnen wollen. Die benutzte Bombe war eine Kroeckersche, bei der jedoch die ihre Eigentümlichkeit ausmachenden Röhrchen für das Gas nicht benutzt wurden. Als Kalorimeter diente das zu einer Hempelschen Bombe gehörige, das aber so schlecht isolierte, daß dafür ein zweites, größeres Holzgefäß mit Deckel angefertigt wurde, welches das erste mit etwa 1 cm Luftraum umschloß. Auch so war, wie der Gang der Temperaturen zeigte, die Wärmeisolation noch nicht so gut, wie sie es bei dem (mit einer vorzüglich isolierenden Masse umgebenen) Parrschen Apparate von vornherein ist. Da zuweilen Versager bei der Zündung vorkamen, so wurden die Platin-Poldrähte inwendig mit je einem feinen Loche versehen, durch das der eiserne Zündungsdraht durchgesteckt wurde, was auch stets sicher wirkte. Die Pastillen wurden mittels der Hempelschen Presse (d. Z. 1892, 389) angefertigt. Um zu prüfen, ob nicht dabei der dünne Eisendraht im Innern zerrissen worden ist, prüfte ich jedesmal vorher durch Einschaltung in einen geschlossenen Stromkreis.

Das benutzte Thermometer war graduiert von  $15-26^{\circ}$  C., eingeteilt in  $1/50^{\circ}$  und mit der Lupe ziemlich sicher auf Tausendstel Grade abzulesen. Es wurde genau kalibriert, wobei es sich zeigte, daß eine Korrektion für die Ablesungen nicht erforderlich war. Der benutzte Sauerstoff wurde auf Wasserstoffgehalt untersucht und dafür eine Korrektion angebracht. Die Korrektion für Ein- und Ausstrahlung des Kalorimeters wurde nach den Ostwald-Lutherschen physiko-chemischen Messungen bestimmt; es zeigte sich, daß man für die Minuten, während deren die Temperatur nicht über  $1^{\circ}$  von der

Endtemperatur entfernt ist, die Korrektion der Endperiode, für die übrige Zeit die mittlere Korrektion der Anfangs- und Endperiode anwenden kann.

Der Wasserwert des Apparates wurde 5 mal durch Verbrennung von Zucker und 4 mal durch Salicylsäure bestimmt; die Durchschnitte waren  $2090,1$  und  $2090,35$ , also  $2090,2$  (einschl. 1600 g Wasser im Kalorimeter und 10 g in der Bombe).

Als bester Sauerstoffdruck beim Füllen stellten sich 15 Atmosphären heraus. Korrekturen für die gebildeten Säuren des Schwefels und Stickstoffs wurden als für den vorliegenden Zweck unwesentlich nicht gemacht. Der Unterschied zwischen zwei Parallelversuchen überschritt selten 30 Kalorien.

Das Parrsche Kalorimeter ist von Lunge (a. a. O.) genau beschrieben worden, und sind nur folgende Bemerkungen hierzu zu machen. Der untere Boden der Patrone bildet jetzt mit dem Zylinder ein Stück; der obere ist jetzt so konstruiert, daß die Lederpackung besser sitzen bleibt. Sowohl die Isolierung wie die Rührvorrichtung haben sich als sehr gut bewährt. Gemahlenes Natriumsuperoxyd konnte in direkt brauchbarem Zustande von Königswarter & Ebelt in Hannover bezogen werden. Dieses, sowie das benutzte, gepulverte und fein gesiebte, trockene Kaliumpersulfat und die trockene Weinsäure wurden gut verschlossen aufbewahrt. Der zur Zündung dienende Eisendraht wurde vor und nach dem Versuche gewogen behufs Korrektion für die mit ihm eingeführte Wärme und den Eisenverlust, unter der Annahme, daß sich  $Fe_3O_4$  bildet; übrigens entsteht wahrscheinlich Natriumferrat.

**Verhalten des Kaliumpersulfats.** Ein Zusatz dieses Reagens zeigte sich durchaus erforderlich, um vollständige Verbrennung und möglichst konstante Temperatursteigerung zu erzielen. Ohne diesen gibt z. B.  $1/2$  g Weinsäure mit 7-8 g Natriumperoxyd (was die günstigste Menge ist) Schwankungen von  $0,845^{\circ}$  bis  $0,882^{\circ}$ , im Mittel von 6 Versuchen  $0,858^{\circ}$ ; Zucker noch größere Schwankungen. Besser verhalten sich Substanzen mit niedrigen Verbrennungswärmern, wie Natriumformiat (entwässert) (0,5 g mit 6 g  $Na_2O_2$  in 5 Versuchen  $0,662^{\circ}-0,668^{\circ}$ ) und Kaliumtetroxalat (0,5 g mit 6 g  $Na_2O_2$  in 4 Versuchen  $0,641^{\circ}$  bis  $0,648^{\circ}$ ). In allen 3 Fällen wird aber das Resultat viel konstanter durch Zusatz von Kaliumpersulfat; bei 0,5 g Weinsäure, 8 g  $Na_2O_2$  und 1 g  $K_2S_2O_8$  in 5 Versuchen:  $1,023^{\circ}-1,029^{\circ}$ , Mittel  $1,026^{\circ}$ , Versuchsdauer 4 Minuten. Dem Persulfat für sich entspricht also eine Temperatursteigerung von  $1,026^{\circ}$  bis  $0,858^{\circ} = 0,168^{\circ}$ . Ähnliche Versuche er-

gaben eine Temperatursteigerung für 1 g Persulfat bei Natriumformiat =  $0,159^{\circ}$ , bei Kaliumtetroxalat =  $0,166^{\circ}$ . Versuche mit Kohlen, unter Anwendung von steigenden Mengen von Persulfat und solchen Mengen von Natriumperoxyd, daß die Versuchsdauer immer ca. 4 Minuten betrug, ergaben infolge der verbrennungsfördernden Wirkung des Persulfats ziemlich unter einander abweichende Korrektionswerte für dasselbe, ließen aber, in Verbindung mit dem obigen, kaum einen anderen Schluß zu, als daß die bei der Zersetzung von 1 g Kaliumpersulfat freiwerdende Wärmemenge der im Inneren der Patrone erreichten Temperatur direkt proportional ist.

Bei einer größeren Reihe von Versuchen mit 9 Sorten Kohlen von sehr verschiedenen Verbrennungswärmen, nämlich (wasser- und aschenfrei) 8200 bis herunter auf 5500 Kal. zeigte sich obiges durchaus bestätigt. Der Betrag der Persulfat-Korrektion variierte zwischen  $0,180^{\circ}$ — $0,200^{\circ}$  und wird im folgenden konstant =  $0,191^{\circ}$  angenommen. Gerade weil diese Korrektion bei gleicher Verbrennungsdauer eine Funktion der Temperatur ist, so ist sie nicht ganz konstant und daher nicht genau, aber besonders bei schwer verbrennlichen Kohlen ist doch der Persulfatzusatz garnicht entbehrlich und ist bei allen Kohlen vorteilhaft für die Vollständigkeit der Verbrennung. Von allen in Betracht kommenden, die Oxydation unterstützenden Zusätzen hat es sich noch am besten bewährt; 1 g davon, mit 0,5 g Weinsäure auf 0,5 g Kohle, gibt selbst bei sehr schwer verbrennlichen Anthraziten eine gute Verbrennung.

Verhalten des Natriumperoxyds. Nachdem erkannt war, daß ein Zusatz von Kaliumpersulfat vorteilhaft ist, wurde bei den folgenden Versuchen stets 1 g davon nebst 0,5 Weinsäure verwendet, aber die Menge des Natriumperoxyds von 11 g bis 4 g variiert, um den Einfluß verschiedener Mengen desselben zu studieren. In 9 Versuchen zeigte sich die Temperatursteigerung recht konstant zwischen  $1,024^{\circ}$ — $1,027^{\circ}$ , nur bei 4 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$   $1,031^{\circ}$ , aber die Versuchsdauer nahm regelmäßig ab, nämlich 14 Min. bei 11 g, 7 Min. bei 10 g, 5 Min. bei 9 g, 4 Min. bei 8 g, 2 Min. bei 6 g,  $\frac{1}{2}$  Min. bei 4 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$ . Augenscheinlich wird demnach die Maximaltemperatur in der Patrone umgekehrt proportional der Menge des  $\text{Na}_2\text{O}_2$  sein. Nimmt man mehr als 11 g davon, so bewirkt der glühende Eisendraht nur eine lokale Verbrennung, aber keine fortschreitende Zündung, indem das Natriumperoxyd verdünnend und abkühlend wirkt. Nimmt man aber zu wenig davon,

so ist die Temperatur zu hoch, sodaß die Masse in der Patrone leichtflüssig und teilweise in die Verschraubung des Deckels hineingepreßt wird. Bei weniger als 4 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  auf 0,5 Weinsäure tritt eine, übrigens ungefährliche, Explosion auf; die Patrone hüpfst im Kalorimeter auf und wird an der schwächsten Stelle durchgeschlagen. Aus allen Versuchen darf man schließen, daß, wenn man die richtige Menge von Natriumperoxyd anwendet, um möglichst gute Verbrennung der organischen Substanz zu erreichen, nur so viel  $\text{Na}_2\text{O}_2$  sich dauernd zersetzt, als zur Verbrennung erforderlich ist, daß also dann die Temperatursteigerung immer die gleiche sein wird. Die Versuche mit 10 und 11 g Natriumperoxyd fallen, wegen der zu langen Verbrennungsdauer, etwas ungenau aus; bei 4 und 5 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  ist die Verbrennung leicht etwas unvollständig, woraus sich erklärt, daß der Einfluß des Kaliumpersulfats nicht sichtbar wird.

Verhalten des hygroskopischen Wassers. Bei stark wasserhaltigen Braunkohlen könnte durch Abgabe von Wasser an das  $\text{Na}_2\text{O}$  schon vor der Verbrennung eine im Kalorimeter bemerkbare Temperatursteigerung stattfinden; aber direkte Versuche widerlegten dies für alle praktisch in Betracht kommenden Fälle. Bei der Verbrennung selbst wird das Wasser natürlich in Reaktion mit dem entstehenden  $\text{Na}_2\text{O}$  oder auch dem  $\text{Na}_2\text{O}_2$  treten. Zur Ermittlung der hierauf fallenden Temperatursteigerung wurden Versuche erstmals unter Zusatz gewogener Mengen von Krystalsoda und zweitens durch Beifügung von in dünnwandigen Glaskügelchen eingeschlossenem Wasser gemacht. Die Korrektion beträgt demnach  $0,028^{\circ}$  für je 0,1 g Wasser und kann bei Kohlen mit weniger als 3 Proz. Wassergehalt ganz vernachlässigt werden. Es ist am bequemsten und sichersten, die Kohlen stets im lufttrockenen Zustande zu verbrennen und die dem (natürlich besonders zu bestimmenden) Wassergehalte entsprechende Korrektion vorzunehmen.

Vergleich der Parrschen Methode mit der gewöhnlichen Verbrennung in der Bombe. Nun erst können wir unserer eigentlichen Aufgabe näher treten, nämlich der Untersuchung, ob und wie weit die so bequeme Methode von Parr sich statt der Bombenverbrennung verwenden läßt. Zu diesem Zwecke wurde eine größere Anzahl von Kohlen hintereinander nach beiden Methoden verbrannt, wobei Muster von möglichst verschiedener Art und Heizwert zur Verwendung kamen. In allen Fällen wurde die Kohle im lufttrockenen Zustande verbrannt, nachdem ihr Wasser- und Aschen-

gehalt (der erstere durch Trocknen<sup>3)</sup>) im Kohlensäurestrom festgestellt worden war. Über die Art der Verbrennung in der Bombe ist schon oben das Nötige gesagt worden. Die Arbeit mit dem Parrschen Kalorimeter wurde fast ganz so ausgeführt, wie es von Lunge a. a. O. beschrieben worden ist, nur wurde die Wasserfüllung für das Kalorimeter nicht gemessen, sondern gewogen und es wurde während der Arbeit stets die oben beschriebene genaue Korrektur für Aus- und Einstrahlung nach Ostwald-Luther vorgenommen<sup>4)</sup>. Zur Erzielung gleichförmiger Resultate wurde stets 0,5 g Substanz unter Zusatz von 0,5 g Weinsäure, 1 g Kaliumpersulfat und 10 bis 12 g Natriumperoxyd

für die Weinsäure und das Persulfat, wie sie im obigen ermittelt worden sind, wurden angebracht (diejenige für die Verbindung der Asche mit  $\text{Na}_2\text{O}$  kann als unwesentlich fortfallen) und dadurch die auf die Kohle selbst fallende Temperatursteigerung ermittelt. Aus dieser wurde aber nun nicht mittels der Parrschen Konstante (1550 für 1 g oder 3100 für 0,5 g Kohle) die Verbrennungswärme berechnet, sondern umgekehrt aus der Parrschen Temperatursteigerung und der gleichzeitig in der Bombe ermittelten wirklichen Verbrennungswärme rückwärts der Koeffizient berechnet, mit dem man die erstere multiplizieren muß, um auf die Verbrennungswärme zu kommen.

Art der Kohle	Verbrennungswärme in der Bombe				Parrsches Kalorimeter												
	Wasser entweicht bei 100° im $\text{CO}_2$ -strom		Asche 2 Std. im Platinringel	Verbrennungswärme in der Bombe	Temperatur- steigerung bei Verbrennung von 0,5 g	Korrekt. für Eisenröhre		Korrekt. für Wasser		Korrekt. für Weinsäure u. Persulfat		Korrekt. Parr- Wert l. luftfr. Kohle		Korrekt. Parr- Wert f. wasser- u. aschenf. Kohle		Bombenwert korr. f. Eisen- röhre	Koeffizient für das Parr-Verfahren
	Proz.	Proz.				luftfr. Kohle Kal.	wasser- u. aschenfreie Kohle Kal.	° C.	Kal.	° C.	Kal.	° C.	Kal.	° C.	Kal.		
1. Belgisches Brikett .	1,33	8,17		7863,8	8689	3,614 3,6145	3,614	37,2	0,0019	1,039	2,573	2,843	4382	1541			
2. Ruhrkohle I . . . .	0,94	6,54	7947,5 7959,8 7957,8	7955,0	8599	3,6585 3,661	3,660	27,6	0,0013	1,039	2,620	2,832	4328	1528			
3. Ruhrkohle II . . . .	1,67	9,93	7455	8433		3,551 3,5545	3,553	35,9	0,0023	1,039	2,512	2,841	4252	1497			
4. Zeche Christiania . .	14,11	10,31	6391,4 6438,7	6415	8195	3,268 3,2695	3,269	24,5	0,0159	1,039	2,214	2,828	4122	(1458)			
5. Saarkohle Spittel . .	3,12	9,75	7107,6	8157		3,438 3,443	3,440	29,3	0,0044	1,039	2,397	2,751	4108	1493			
6. Sächsische Kohle I . .	9,15	12,28	6393,2 6422,5	6407,8	8155	3,227 3,2245	3,226	27,0	0,0128	1,039	2,174	2,766	4105	1484			
7. Sächsische Kohle II . .	5,17	9,40	6607,9 6577,5	6060,7	7717	3,2935 3,2937	3,2936	18,0	0,0072	1,039	2,247	2,630	3876	1474			
8. Böhm. Braunkohle I . .	13,70	4,70	6055,1 6066,3	6060,7	7427	3,173 3,1675	3,170	20,0	0,0192	1,039	2,112	2,588	3734	1443			
9. Böhm. Braunkohle II . .	16,92	4,17	5582,6 5533,0	5532,3	7011	2,978 2,980	2,979	11,5	0,0237	1,039	1,916	2,428	3517	1448			
10. Ostracher Torfbrikett .	15,64	4,20	5568,0 5589,4	5578,7	6959	3,0097 3,0045	3,007	23,0	0,0219	1,039	1,946	2,427	3503	1443			
11. Böhm. Braunkohle III .	15,37	5,58	5517,1 5483,1	5500,1	6958	2,992 2,9915	2,992	20,0	0,0216	1,039	1,931	2,142	3499	1433			
12. Braunkohlebrikett . .	15,93	9,81	4703,1 4699,6	4701,4	6331	2,7215 2,7215	2,7215	17,0	0,0226	1,039	1,659	2,234	3182	1425			
13. Sächs. Braunkohle . .	22,63	4,82	4575,5	6307		2,6845 2,683	2,684	15,5	0,0320	1,039	1,613	2,223	3169	1423			
14. Bayr. Braunkohle . .	18,19	13,10	3800,8	5532		2,455 2,4535	2,454	18,0	0,0261	1,039	1,389	2,021	2784	1377			

verbrannt. Die erforderlichen Korrekturen für das zum Zünden hineingebrachte glühende Eisen (dessen Gewicht  $\times$  spez. Wärme  $\times$  700), für die Verbrennung desselben, für das Wasser,

Die vorstehende Tabelle gibt die erzielten Resultate wieder. Zur besseren Verdeutlichung führe ich die Rechnung bei einem bestimmten Beispiele durch.

<sup>3)</sup> Dies geschah immer bei 100°; eine Temperatur von 110° gab in den meisten Fällen genau dasselbe Resultat, in einigen Fällen (bei Braunkohle) trat aber bei 110° schon ein Verlust an brennbarer Substanz ein.

<sup>4)</sup> Es stellte sich dabei heraus, daß der Fehler für unser Kalorimeter nur sehr klein ist, wenn man statt dessen nach Mahler, Contribution à l'étude des combustibles, S. 36, verfährt.

Die Saarkohle Spittel zeigt in der Bombe eine Verbrennungswärme von 7107,6 Kal. Da sie 3,12 Proz. Wasser und 9,75 Proz. Asche, also nur 87,13 Proz. wirkliche Kohlensubstanz enthält, so ist der obige Wert für die letztere = 8157,5 Kal. Im Parrschen Kalorimeter gab 0,5 Kohle eine Temperatursteigerung von 3,440°. Hieron geht ab:

für  $\frac{1}{2}$  g Weinsäure in 1 g Persulfat . . . . 1,039°  
 - 3  $\frac{1}{2}$  Proz. hygrask. Wasser = 0,0156 g 0,004°  
 1,043°

mithin verbleibt noch eine Temperatursteigerung von  $3,440 - 1,043 = 2,397^{\circ}$ . Umgerechnet auf 87,13 Proz. reine Kohlensubstanz ist dies  $= 2,751^{\circ}$ . Wir addieren nun zu dem Bombenwert für 0,5 g Kohle noch die durch den glühenden Eisendraht eingeführte und die auf Verbrennung von Eisen fallenden Kalorien ( $18,1 + 11,2$  Kal.), was uns auf 4108 Kal. bringt, dividieren dies durch 2,751 und erhalten nun die Zahl 1493 als Koeffizienten für das Parrsche Kalorimeter.

Eine weitere große Versuchsreihe, deren Zweck war, zu ermitteln, was für einen Einfluß die Vermehrung des Persulfatzusatzes (schließlich bis auf 7 g) hat, sei hier ganz übergegangen, weil der einzige Schluß, der sich aus dieser ganzen, zeitraubenden Versuchsreihe ziehen ließ, der war, daß eine Erhöhung des Persulfatzusatzes keinen Zweck hat, und daß dadurch nicht, wie es anfangs für möglich gehalten wurde, der Zusatz von Weinsäure ganz unterbleiben könne.

Aus den in der Tabelle enthaltenen Resultaten müssen wir nun folgende Schlüsse ziehen. Für den von mir angewendeten Apparat und die von mir angewendete Versuchsweise und bei Anbringung der nötigen Korrekturen ist der von Parr mit Zuckerkohle ohne Zusätze gefundene Koeffizient 1550 jedenfalls zu hoch und nur bei Substanzen von sehr hohem Verbrennungswert (Briketts No. 1) annähernd richtig. Bei Steinkohlen um 8500—8000 Kal. herum (wasser- und aschenfrei gedacht), also No. 2 bis 6 unserer Reihe kann man einen Koeffizienten  $= 1500$  als genügend genau annehmen, wenn man No. 4 als abnorm ausschaltet. Man wird dabei selten Fehler von mehr als 1 Proz. machen. Bei No. 7, mit 7717 Kal., wäre der Fehler dann fast 2 Proz., und darf deshalb hier der Koeffizient nur  $= 1475$  angenommen werden. Für Kohlen No. 8—11, also von 7427 bis herunter auf 6958 Kal. (immer wasser- und aschenfrei berechnet) ist der Koeffizient durchschnittlich 1442, sinkt bei No. 12 und 13 (mit etwas über 6300 Kal.) auf 1424 und bei No. 14 (mit 5530 Kal.) sogar auf 1377.

Man darf also unter keinen Umständen irgend einen dieser Koeffizienten als konstant für alle Fälle annehmen; augenscheinlich sind sie Funktionen der Verbrennungswärme. Man wird aber für praktische Zwecke keinen über 1 Proz. steigenden Fehler machen, wenn man für das Parrsche Kalorimeter folgende Koeffizienten anwendet (immer bezogen auf wasser- und aschenfreie Substanz):

Differenz Kal.	Verbrennungswert der Kohlen Kal.	Anzuwendender Koeffizient
	5500	1360
450	5500—5950	1390
800	5950—6750	1420
900	6750—7650	1450
600	7650—8250	1480
300	8250—8550	1510
	8550	1540

Daß die Intervalle bei Kohlen von mittlerer Verbrennungswärme größer als die derseligen von hoher und niedrigerer Verbrennungswärme sind, erklärt sich daraus, daß für den Einfluß des Kaliumpersulfats eine mittlere Korrektion angewendet werden mußte. Könnte man für das Kaliumpersulfat die wahre Korrektion anbringen, so würde man finden, daß man die Kohlen in Intervallen von 550—575 Kal. einteilen müßte, damit kein über 1 Proz. steigender Fehler gemacht wird. Die den Intervallen zugehörigen Koeffizienten würden dann je 30 Einheiten auseinander liegen.

#### Fraipontsche Emulseure.

Von E. Hartmann und F. Benker.

Wir wenden seit einiger Zeit zum Heben von Flüssigkeiten aller Art, bei denen Pumpen nicht anwendbar sind, die Fraipontschen Emulseure (D. R. G. M. 155793) an, welche wegen ihrer einfachen Konstruktion und wegen ihrer absolut sicheren Wirkungsweise die weiteste Beachtung und ausgedehnteste Anwendung finden dürften.

Die Bestrebungen, Flüssigkeiten unmittelbar mittels Luftdruckes, d. h. ohne Benutzung von Pumpen gewöhnlicher Bauart zu fördern, haben bereits seit Jahren zu verschiedenen sehr brauchbaren Vorrichtungen geführt, deren Anwendung jedoch teils wegen der geringen wirtschaftlichen Erfolge, teils wegen der umständlichen Anordnungen nur auf einzelne Betriebe beschränkt blieb. Wo es sich beispielsweise um Förderung von Säuren oder dicken schlammigen Flüssigkeiten handelt, welche durch gewöhnliche Pumpen nicht oder nicht vorteilhaft bewältigt werden können, benutzt man bekanntlich ein Verfahren, die Luft in einem geschlossenen Gefäß (Montejus) auf die zu hebende Flüssigkeit drücken zu lassen.

Eine ausgedehntere Anwendung hat jedoch diese Art Flüssigkeitshebung nur für gewisse Betriebe gefunden, da die Förderung nur in Intervallen erfolgen kann, was namentlich bei größeren Fördermengen zu unbequemen Konstruktionen führt, und