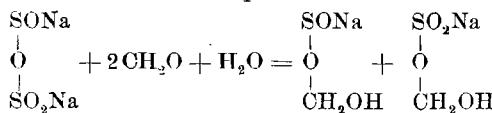


Erhöhung der Haltbarkeit. Man dachte zunächst wohl daran, die Beständigkeit des Bisulfits durch Bildung eines Additionsproduktes zu erhöhen. Im Jahre 1902 fanden nun aber fast gleichzeitig die Chemiker der Zündelschen Kattunmanufaktur: Baumann, Frossard, Thesmar und Schwarzer einerseits, Kurz in Darneval bei Rouen andererseits, daß die Einwirkungsprodukte von Formaldehyd auf Natriumhydrosulfit eine hervorragende Ätzwirkung mit guter Haltbarkeit vereinen. Derartige Produkte sind in der Folge unter dem Namen Hydrosulfit NF von den Höchster Farbwerken, als Hyraldit C von der Firma Leopold Cassella & Co. in den Handel gebracht. Diese neuen Ätzmittel vermochten das Pararot, (α -Nitranilin + β -Naphthol) rein weiß zu ätzen, dagegen gelang es zunächst nicht, auch das Eisbordeaux (α -Naphtylamin- β -naphtol) völlig weiß zu ätzen. Die Studien der Zündelschen Chemiker sowie die von Bernthsen und seinen Mitarbeitern, Bazzani, Dehnel, Reinking, Labhardt, durchgeföhrten Untersuchungen brachten nun die Erkenntnis, daß sich das Einwirkungsprodukt von Formaldehyd auf Natriumhydrosulfit in zwei Verbindungen, schon durch fraktionierte Kristallisation in oxy-methylschwefligsaures Natrium und formaldehydsulfoxylsaures Natrium — ich folge hier der Bernthsenschen Nomenklatur — spalten läßt.



Den Chemikern der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ist auch die technische Isolierung des formaldehydsulfoxylsauren Natriums gelungen. Die genannte Firma bringt es unter dem Namen Rongalid C in den Handel. Mit diesem Präparat sowie mit einigen inzwischen ebenfalls konzentrierten Marken von Hydrosulfit NF und Hyraldit ist man imstande, auch das α -Naphtylaminbordeaux rein weiß zu ätzen, wie dies an der von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik freundlichst zur Verfügung gestellten prächtigen Sammlung von Ätzeffekten auf Eisfarbengrund zu sehen ist.⁴⁾ Natürlich hat man bald versucht, neben weißen Ätzeffekten auch farbige herzustellen. Bei der Verwendung basischer Farben begegnete man zunächst dem Übelstand, daß die basische Farbe aus Farbstoff und Tannin eines Zusatzes von Säure bedarf, damit nicht vorzeitig Lackbildung eintritt. Säure aber verträgt wiederum die Formaldehydhydrosulfitätze nicht. Die Zündelschen Chemiker haben im Phenol, Jeanmaire im Anilin geeignete Stoffe gefunden, um die Tanninlackbildung zu verhüten und den basischen Farbstoff in Lösung zu halten.

⁴⁾ Es sind übrigens nach neuerlichen Veröffentlichungen (vgl. Z.-Farben u. Textilindustrie 4, 554, 559 [1900]) Zusätze von alkalischem Eisen- salz oder Eisensalz und Natriumnitrit erforderlich, wie dies bereits Kertesz in der Diskussion zu diesem Vortrag hervorgehoben hat. C. S.

Die Hydrosulfitäten sind weiterhin noch für das Gebiet des Wolldruckes von außerordentlicher Bedeutung geworden, freilich hat man noch mit Schwierigkeiten zu kämpfen, da die Wollfaser die Reduktionsprodukte der Farbstoffe hartnäckig zurückhält, so daß sich unter Umständen die Farben zurückbilden. Durch Zusatz von Zinkoxyd schönt man vorderhand das Weiß.

Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß mittels des Hydrosulfits das Haus Cassella & Co. in Frankfurt a. Main das schwierige Problem des direkten Druckes der sehr echten, für Kupferwalzen aber wegen des bisher zum Lösen notwendigen Schwefelnatriums gefährlichen Schwefelfarben wesentlich gefördert hat.

Über verschiedene Ersatzstoffe der natürlichen Seide.

Nach R. BERNARD.

Der Moniteur scientifique (1905, 321) bringt nachstehende übersichtliche Zusammenstellung:

1. Die Chardonnetseide. Der Chardonnetischen Verbesserung seines Verfahrens durch Anwendung wasserhaltiger Nitrozellulose haben auch andere Erfinder einiges nachgetragen, so Dugue (amerik. Pat. 699 155), der feuchte Nitrozellulose bei 25—30° trocknete und ein Produkt mit 6—10% Wassergehalt erzielt, ferner Stoerk (engl. Pat. 26 982/1902), der mit einem solchen von 12—20% arbeitet. Andere machten es sich zur Aufgabe, die Stabilität der Nitrozellulose zu erhöhen; Schulz (D. R. P. 133 954) erhitzt sie zu diesem Zweck mit Wasser unter einem Druck von 3 Atm., Selwig (D. R. P. 150 319) behandelt sie in einer Zentrifuge mit überhitztem Wasserdampf, Dugue (amerik. Pat. 699 155) wendet Natronlauge an. Die Société anonyme de Droogenbosch schließlich (engl. Pat. 5076/1901) erreicht den Zweck durch Waschen des Pyroxylins mit Ammoniak und Trocknen mit heißer, ammoniakalischer Luft.

Vielfache Bestrebungen sind darauf gerichtet worden, die Spinnbarkeit des Kolloids durch Verminderung seiner Viskosität zu erhöhen. Lehner (D. R. P. 82 555) erreicht diesen Zweck durch Zusatz von konz. Schwefelsäure oder Salzsäure, Chardonnet durch einen solchen von Aldehyd, Äthylschwefelsäure oder Aluminiumchlorid, Bonnard mit Kopalharzlösung in Rizinusöl (franz. Pat. 315 052), Sénechal de la Grange (schweiz. Pat. 22 680) mit Kautschuklösung und Zinnochlorür. Duquesnoy (D. R. P. 135 316) löst Nitrozellulose in Aceton, Essigsäure und Amylalkohol, Strehlenert (engl. Pat. 22 540/1896) vermindert die Hydroskopizität der Faser durch Zusatz von Benzaldehyd, Formaldehyd oder Paraldehyd usw.

Die neueren Fortschritte im Denitrieren röhren her von Richter (D. R. P. 125 392 und 139 899), der eine Lösung von Kupferoxydulhydrat in Ammoniak mit oder ohne Zusatz von metallischem Kupfer oder auch eine solche von Kupferchlorür

und alkalischen oder erdalkalischen Chloriden, mit oder ohne Metallkupfer zur Anwendung bringt. Knöfler verwendet zu diesem Zweck Formaldehyd. Die besten Denitrierungsmittel in praktischer Hinsicht sind indes die Sulfhydrat: Natriumsulfhydrat, das kalt reagiert, Magnesiumsulfhydrat, welches schnell wirkt und billig ist, und Ammoniumsulfhydrat, das warm angewendet wird. Das Calciumhydrat ist wenig empfehlenswert, weil es den Faden hart und brüchig macht (Knöfler, franz. Pat. 247 855).

Die Festigkeit der Baumwolle nimmt durch das Nitrieren, namentlich aber das Denitrieren, bedeutend ab, wie folg. Tabelle zeigt (Bronnert):

	Zerreißfestigkeit.
Gebleichtes Baumwollgarn	825
" feucht	942
Gebl. Baumwollgarn nach dem Hexanitrieren (mit konz. Nitriersäure) trocken	884
Dasselbe feucht	828
Dasselbe nach dem Denitrieren trocken . . .	529
Dasselbe feucht	206

Die starke Verminderung der Fadenfestigkeit nach dem Denitrieren bestätigt die Ansicht von Blon deau (Ann. Chim. 68, 462), daß das Nitrieren die Faserstruktur angreift; die denitrierte Nitrozellulose wäre somit eine molekular veränderte Zellulose.

2. Kunstseide aus Viskoïd. Das durch Wechselwirkung von Alkalizellulose und Schwefelkohlenstoff entstehende Zellulosexanthogenat ist bekanntlich sowohl in Wasser, wie in Ätzalkalien löslich. Durch Kochsalz, Alkohol oder schwache Säuren wird es aus diesen Lösungen gefällt; der weiße Niederschlag liefert, in Wasser gelöst, die farblose und zähflüssige Lösung der Viskose. Sich selbst allein oder in Gegenwart von Alkalien an der Luft überlassen, unterliegt diese Lösung infolge der allmäßlichen Bildung von Polymerisationsprodukten einer langsamem Veränderung (Stearn, amerik. Pat. 716 778; engl. Pat. 7023 1903; J. of Dyers and Colour 1904, 230). Das erste dieser Produkte, $C_{12}H_{18}O_{10}CSSNa$, ist in Wasser und Ätzalkalien löslich und durch Kochsalz als gelatinöse Masse fällbar; ein drittes Polymerisationsprodukt, $C_{24}H_{39}O_{20}CSSNa$, ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, löst sich aber in Ätzalkalien. Durch Säuren (franz. Pat. 323 474) oder Ammoniumsalze (Stearn, D. R. P. 108 511, engl. Pat. 1020 und 1021/1898) wird die Viskoselösung unter Bildung von Viskoïd, einer Art hydrierter Zellulose, zersetzt. Diese Reaktionen bilden die Grundlage der Fabrikation der Viskoseseide.

Die Alkalizellulose wird in folgender Weise bereitet: Nach Cross (engl. Pat. 4713/1896, D.R.P. 92 590) werden Lumpen oder Papier durch verd. Säuren, sei es durch Imprägnieren und Trocknen bei 60—80°, sei es durch Erhitzen im Autoklav bei 130—140° desintegriert, der erhaltene Brei bis zu einem Wassergehalt von 50% entwässert und in einer Mühle mit der zur Bildung von Alkalizellulose $C_6H_{10}O_5NaOH$ benötigten Menge Natronlauge behandelt. Stearn (J. of Dyers and Colour 1903, 230) läßt auf Zellulose Natronlauge von 17,7% während 24 Stunden einwirken, schleudert die Masse und läßt sie in geschlossenem Gefäß 48 Stunden

liegen. Cross, Bevan und Beadle (D.R.P. 70 999 und engl. Pat. 8700/1892) imprägnieren Baumwolle und Natronlauge von 15% und 12% Na₂O-Gehalt und quetschen sie aus, bis sie nicht mehr als 40—50% Lauge enthält.

Das Xanthogenat wird nach Cross, Bevan und Beadle dargestellt (D. R. P. 70 999), indem man Alkalizellulose in geschlossenem Gefäß mit 30—40% Schwefelkohlenstoff behandelt, nach Stearn, indem man Alkalizellulose aus 100 T. Zellulose mit 75 T. Schwefelkohlenstoff im Autoklav 5 Stunden röhrt und das Produkt in 54 T. Ätnatron und 300 T. Wasser auflöst. Das Reinigen des Xanthogenats erfolgt nach Cross, Bevan und Beadle (engl. Pat. 3592/1901, D. R. P. 133 144) mittels schwefliger und organischer Säure (Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure oder Salicylsäure). Das ausgefällte Xanthogenat wird mit Alkohol oder Chlornatrium gewaschen und in Wasser aufgelöst. Cross (amerik. Pat. 763 266) fällt die Viskose mit einer Lösung von Natriumbicarbonat aus und wäscht den Niederschlag damit und dann mit Natriumsulfit aus. Bonavita und Olivier (amerik. Pat. 646 044) entfärben die Viskose durch ein Gemisch von Natriumsulfit und Zinkoxyd.

Wie oben erwähnt, erfolgt nach Stearn die Polymerisierung der Viskose durch einfaches Stehenlassen an der Luft; bei einer Temperatur von 16° ist sie nach 6—7 Tagen beendet. Der Société Française de Viskoïde ist es gelungen, diese Zeitspanne wesentlich abzukürzen (franz. Pat. 334 636 und Zusatzpatent); bei 45—50° tritt die Koagulierung der Viskose bereits nach einigen Stunden ein. Man pulvert sie, wäscht mit Kochsalz und löst in Natronlauge auf. Andererseits erzielen die Vereinigten Kunstseidefabriken eine weder durch Hitze, noch durch Kälte koagulierbare Viskoselösung, indem sie ein Gemisch von 100 T. Viskose mit 1800 T. Natronlauge von 1,22 spez. Gew. einige Stunden bei 60—80° erhalten; die Lösung, welche eine dunkle Färbung und leinähnlichen Geruch besitzt, liefert farblose, transparente Fäden (franz. Pat. 323 743). Waite und die Cellulose Products Company (amerik. Pat. 689 336 und 689 337) fügen der Viskoselösung Terpentinöl und Alkalisislikate hinzu.

Zum Koagulieren des Viskosefadens wird von Stearn (D. R. P. 108 511) Chlorammoniumlösung von 17—20% verwendet; die Nebenprodukte der Reaktion werden durch Behandlung des Fadens zuerst mit warmem Chlorammonium, dann Soda, unterchlorigsaurem Natrium, Salzsäure und Wasser entfernt. Stearn und Woodley (amerik. Pat. 725 016), Société Française de Viskoïde (franz. Pat. 343 515) und Henckell von Donnersmarck (D. R. P. 151 743 und 153 817) eliminieren das Ammoniumsulfid und -sulfhydrat, die den Faden klebrig machen, durch Behandlung zuerst mit Zink-, Eisen- oder Mangansalzen und dann in schwachsaurer Bade. Lehner (franz. Pat. 323 474) fällt Viskoïde mit verd. Schwefelsäure und entfernt den auf dem Faden niedergeschlagenen Schwefel durch Schwefelnatrium, Natriumsulfit oder -bisulfit.

3. Kunstseide aus Zelluloseacetaten. Mit Schwefelsäure behandelt, liefert die

Zellulose ein Sulfoderivat $C_6H_5O_3(SO_4H)_2$ (Stern, Berl. Berichte 28, 412), das durch Wasser zersetzt die Hydrozellulose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, ergibt. Mit Essigsäureanhydrid im Autoklav erhitzt, geht die Zellulose oder besser Hydrozellulose in eine gelbliche Flüssigkeit über, die, mit Wasser zersetzt, weiße Flocken des Zelluloseacetats liefert.

Darstellung der Hydrozellulose. Nach Girard (Ber. Berichte 9, 65) bereitet man Hydrozellulose durch Imprägnieren der Baumwolle mit Schwefelsäure von 49° Bé. und Waschen mit Wasser nach Verlauf von 24 Stunden; das Produkt ist zerbrechlich und zerreibbar und färbt sich bei 50° infolge der Absorption des Luftsauerstoffs gelb; es ist in einprozentiger Kalilauge löslich. Stahmer (D. R. P. 123 121 und 123 122) behandelt rohe Zellulose mit freies Chlor enthaltender Essigsäure oder mit einem Gemisch von Salzsäure und Chlorat bei einer Temperatur von 60—70°; die resultierende Hydrozellulose ist ein weißes, gegen Säuren und Alkalien sehr widerstandsfähiges Pulver.

Darstellung des Zelluloseacetats. Lederer stellt dasselbe dar durch Erhitzen bei 60—70° eines Gemisches von Hydrozellulose, Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure; die erhaltene Acetylzellulose ist in Äther und Chloroform löslich (D. R. P. 118 538). Nach einem neueren Patent (franz. Pat. 319 848) wird die Zellulose mit etwas Schwefelsäure enthaltender Essigsäure bei 50° behandelt und die so erhaltene Acetylzellulose mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Stahmer wirkt auf Hydrozellulose mit einem Gemisch von Essigsäure, Acetylchlorid und Schwefelsäure ein. Die Fabriken Elberfeld erhitzen Zellulose bei 45° mit Essigsäureanhydrid, Essigsäure und Schwefelsäure (franz. Pat. 317 707); diese Acetylzellulose ist löslich in Alkohol und Pyridin. Nach Miles und Pierce (amerik. Pat. 733 729) wird Zellulose bei 70° mit Essigsäureanhydrid, Essigsäure und Schwefelsäure erhitzt, während Landsberg (franz. Pat. 316 500) in dem letzteren Gemisch Schwefelsäure durch Phosphorsäure ersetzt. Little Walker und Mork (amerik. Pat. 709 922) erhalten Zelluloseacetat bei 80° aus Zellulose, Essigsäure, Essigsäureanhydrid und einem Gemisch von Phenolsulfosäure bzw. Naphthsulfosäure mit ihren Natriumsalzen. Wohl (D. R. P. 139 669) acetyliert Zellulose mittels eines Gemisches von Acetylchlorid, in Nitrobenzol gelöst, und Zink- oder Magnesiumchlorid in Gegenwart von Pyridin oder Chinolin. Balston und Briggs (engl. Pat. 10 243/1903) mengen Essigsäure, Essigsäureanhydrid und Phosphoroxychlorid mit Watte und erhitzen während 7—8 Stunden auf 55°; das Produkt ist in Äther und Chloroform löslich. Eine allgemeine Methode zur Darstellung von fettsauren Zelluloseestern führt von Cross und Bevan (v. Donnersmark) (D. R. P. 118 538) her, nach der Zellulose mit einem fettsauren Zink- oder Magnesiumsalze und dem Chlorid der betreffenden Fettsäure in Gegenwart von Nitrobenzol erhitzt wird. Die erhaltenen Derivate lösen sich nicht nur in den bekannten Lösungsmitteln für Zelluloseacetat, sondern auch in Essigsäureester und Aceton, und zwar um so leichter, je höher ihr Molekulargewicht ist. Boesch (amerik. Pat.

708 456) gelangt zu gleichem Resultate durch Einwirkung eines organischen Säurechlorids auf Zelluloseanthogenat und Zersetzung der erhaltenen Verbindung $C_6H_{10}O_5CS_2CO.R$ in üblicher Weise.

Die Acetatseide bietet vor der Kollodiumseide den Vorteil, unentflammbar zu sein; sie bedarf naturgemäß auch keiner Denitrierung. Ferner beträgt die Ausbeute an ersterer das Doppelte des angewandten Zellulosegewichts, während sie bei Kollodiumseide kaum dasjenige der Zellulose erreicht. Allerdings mangelt es der Acetatseide etwas an Biegsamkeit und Elastizität, Nachteile, denen Little Mark und Walker (amerik. Pat. 712 200) durch Zusatz von Öl oder Phenol abzuheften versuchten. Auch ist sie weniger säure- und alkalibeständig als die Kollodiumseide. Man hat deswegen vorgeschlagen, sie mit einer dünnen Schicht Nitrozellulose zu überziehen. Gegen Farbstoffe verhält sich die Acetatseide indifferent und lässt sich nur färben, wenn man der zu spinnenden Lösung Farbstoffe zusetzt (Athause, amerik. Pat. 692 775). Wagner (D. R. P. 152 432) erzielt mehrfarbige Effekte durch Verweben der Acetatseide mit anderen Faserstoffen und Ausfärbnen.

4. Kunstfäden aus Lösungen der Zellulose in Chlorzink. Die Lösung wird erhalten durch Erhitzen eines Gemisches von Zellulose mit Chlorzinklösung auf höhere Temperatur; durch Verspinnen erhält man Fäden, die indes nur wenig widerstandsfähig sind und deshalb nur für Glühlichtstrümpfe Verwendung finden. In der Tat bewirkt das Chlorzink bei der hohen Temperatur eine Depolymerisierung der Zellulose, welcher Wynne und Powell (engl. Pat. 16 805/1884 durch Zusatz von Aluminiumchlorid zum Chlorzink entgegenzuwirken versuchten. Bronner (D. R. P. 118 837) ist es gelungen, durch Ersatz der Zellulose durch mercerisierte Zellulose eine viel größere Löslichkeit der Zellulose im Chlorzink unter Kälteanwendung zu erzielen.

5. Kunstseide aus Lösungen der Zellulose in Schwefelsäure-Phosphorsäure. Das Verfahren von Langhans (D. R. P. 82 857) besteht im Lösen der Zellulose in einem Gemisch von konz. Schwefelsäure und Phosphorsäure und in der Behandlung der so erhaltenen Flüssigkeit, sei es mit Glycerin- oder Äthylestern der Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Salpetersäure, sei es mit Alkohol. Diese Kunstseide ist von geringer Qualität, weil die Lösung zersetzt ist (Stern, Berl. Berichte 28, 462).

6. Kunstseide aus Lösungen der Hydrozellulose in Natronlauge. Die Vereinigten Kunstseidefabriken verspinnen eine Lösung von Säurezellulose in Natronlauge und koagulieren den Faden mittels saurer Flüssigkeit. 10 T. Baumwolle werden mit 100 T. Schwefelsäure von 1,55 vermischt und in Wasser gegossen; die ausgefallte Säurezellulose wird ausgewaschen und in 100 T. Natronlauge von 1,12 gelöst.

7. Pariser Kunstseide. Unter diesem Namen versteht man die mittels kupferammoniakalischer Zellulolösung erhaltene Faser. Die zuerst von Weston (1884) zwecks Herstellung der Glühlichtfäden angewandte Methode erhielt in neuerer Zeit wesentliche Verbesserungen.

Darstellung der Kupferlösung.
Man läßt bei 4—6° Ammoniak auf Kupferspäne in Gegenwart von Milchsäure einwirken; nach 10 Tagen ist die Flüssigkeit genügend konzentriert.

Lösen der Zellulose in Kupferammonium. Fremery und Urban (Pauly) haben, gestützt auf Arbeiten von Mercer, das Lösen in der Kälte eingeführt (D. R. P. 98 642, franz. Pat. 286 692 und Zusatzpatente). Eine wesentliche Beschleunigung des Lösungsprozesses erreichte Bronnert durch Anwendung von mercerisierter Zellulose (Veröff. ind. Ges. Mulh. 1900, Maiheft), mit denen er 8%ige und stärkere Lösungen erhielt. 100 kg Zellulose werden mit 1000 l einer Lösung von 30 kg Soda und 50 kg Ätznatron im Autoklav unter 2,5 Atm. $3\frac{1}{2}$ Stunden erhitzt, gewaschen, mit Chlorkalk gebleicht, dann mercerisiert, gewaschen und 7—8 kg der so hydrierten Zellulose mit 100 l Cuprammonium gerührt, wobei nach einiger Zeit ein Auflösen stattfindet (D. R. P. 119 230, 121 430, 125 310).

Verspinnen der Lösung. Unter einem Druck von 2—4 Atm. tritt die Lösung in Kapillaren von 0,20 mm Durchmesser ein und als halbfüssiger Faden, der sofort durch ein Schwefelsäurebad von 30—65% Monohydratgehalt koaguliert wird, heraus. Thiele (D. R. P. 154 507) läßt eine sehr konz. Zellulolösung durch Kapillaren von 0,5 mm in Flüssigkeiten austreten, die sie langsam zu koagulieren vermögen, wie Benzin, Schwefelkohlenstoff, Ligroin usw., und bringt den Faden in einem zweiten Bade zum Erstarren.

8. Kunstseiden ohne Anwendung der Zellulose. Bernstein (amerik. Pat. 712 756) verspinnt ein Gemisch von Gelatine und wässrigem Extrakt der Naturseide und koaguliert mit Formaldehyd. Jannin (franz. Pat. 342 112) geht ebenfalls von der Gelatine aus. Miller stellt Vandurascide aus heißer Chromatgelatine dar (D. R. P. 88 225).

9. Kunstfäden aus plastischen Stoffen. Cadoret verwendet (franz. Pat. 256 854) Lumpen, die er mit Natronlauge in eine verspinnbare Masse verwandelt. Nach Breuer werden Zylinder mit einer dichten Schicht von Kollodium und Gelatine überzogen und zu feinen Lamellen durchgeritzt.

Ein großer Übelstand aller Kunstseiden ist ihre geringe Festigkeit in feuchtem Zustande. Bardy versuchte (franz. Pat. 314 464) durch Behandlung mit Schwefelsäure, Thiele (D. R. P. 134 312) durch solche mit Chlorcalcium, Alkohol und überhitztem Wasserdampf die Widerstandsfähigkeit zu erhöhen, anscheinend ohne irgendwelchen Erfolg.

Cl.

Zur Praxis der kalorimetrischen Heizwertbestimmung mittels der Bombe.

(Mitteilung der thermochemischen Prüfungs- und Versuchsanstalt in Hamburg.)

Von Dr. D. AUFHÄUSER.

(Eingeg. d. 11./11. 1905.)

Die Strahlungskorrektur.

Alle Untersuchungen der quantitativen Wärmemessung haben den Übelstand, daß der Wärme-

austausch des Kalorimeters mit der Umgebung nicht genau bestimmt werden kann. Zur annähernden Bestimmung dieser Fehlergröße gibt es verschiedene Methoden. Die bekanntesten davon sind die auf dem Newtonschen Strahlungsgesetz beruhende Formel von Regnault-Pfaundler¹⁾ und eine empirische Bestimmung, die von Berthelot²⁾ vorgeschlagen wurde. Am besten ist es immerhin, durch geeignete Versuchsbedingungen — Rumford'scher Kunstgriff — den Wärmeaustausch von vornherein möglichst klein zu machen.

Die ganze Frage hat eine erhöhte Bedeutung gewonnen, seitdem die Heizwertbestimmung von Brennstoffen mittels der kalorimetrischen Bombe allgemein eingeführt wurde und für die Technik große Bedeutung erlangt hat. Wurde doch gerade wegen der Strahlungskorrektur die Genauigkeit des Verbrennungskalorimeters wiederholt und bis in die neueste Zeit angezweifelt³⁾.

Dem gegenüber soll gleich eingangs betont werden, daß die Bestimmung der Verbrennungswärme von allen kalorimetrischen Untersuchungsmethoden überhaupt eine der kleinsten Strahlungskorrekturen hat; denn die letztere ist in erster Linie abhängig von der Versuchsdauer. Die Verbrennung in der Bombe verläuft momentan, es kommt somit nur auf die Wandstärke an, wie lange die entwickelte Wärme braucht, um sich vollständig dem Wasser mitzuteilen und so der Beobachtung zugänglich zu werden.

Seitdem man in der Handhabung der Bombe weniger ängstlich geworden ist und zu dünneren Wandstärken überging, ist auch darin ein Fortschritt eingetreten. Bei den älteren Modellen dauerte der Wärmeausgleich 5—7 Minuten. Bei den neueren Modellen ist er in $3\frac{1}{2}$ Minuten beendet, wenn sie innen emailliert sind, bei innen platierten sogar in noch kürzerer Zeit.

Die Anfangstemperatur läßt sich sehr genau ermitteln, da sie direkt abgelesen wird und außerdem durch den Gang des Thermometers während des Vorversuchs sich selbst kontrolliert. Die Endtemperatur dagegen ist um die Strahlungskorrektur von ihrem tatsächlichen Wert verschieden.

Die ganze Temperaturdifferenz beträgt bei den gebräuchlichen Ausmessungen des Apparats 2,5 bis 3,5°. Man arbeitet daher, um nicht zu große Unterschiede von der Temperatur der Umgebung zu bekommen, wohl allgemein mit der Rumford'schen Kompensation, d. h. man bereitet sich für den Versuch ein Wasser, dessen Temperatur ebensoviel unter der Umgebung ist, als sie am Ende des Versuches voraussichtlich darüber sein wird. Demzufolge nimmt das ganze System während des Vorversuchs Wärme aus seiner Umgebung auf, während es im Nachversuch Wärme abgibt. Aus diesen beiden Größen berechnet sich der durchschnittliche Wärmeaustausch pro Zeiteinheit des Hauptversuchs nach Größe und d

¹⁾ Pogg. Ann. 129, 102 (1866).

²⁾ Praktische Anleitungen zur Ausführung thermochem. Messungen von M. Berthelot (deutsch von G. Siebert).

³⁾ Technische Messungen, insbesondere bei Maschinenuntersuchungen, von A. Gramberg (Berlin 1905, Springer).