

durch eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure, wie es Wilde 1895 vorgeschlagen hat. Durch diesen Vorgang fällt die gesamte Menge des gelösten Goldes in Form einer Mischung von Kupferyanür und Goldeyanür, die absolut unlöslich ist, woraus leicht das Gold zu gewinnen ist durch Glühen und Auflösen des gebildeten Kupferoxyds in einer Säure. Die praktische Ausführung dieses Verfahrens gestaltet sich dermaßen, daß an einer Stelle, wo eine Meeresströmung ist, und die Analyse zeigt, daß das Wasser reich genug an Gold ist, auf Klippen oder Riffen Pumpen und Hebwerke mit elektrischen Antrieben errichtet werden. Dazu würde eine elektrische Anlage notwendig sein und mehrere Leitungen, die das Wasser in ein System von Bottichen führen, wo es mit der salzsauren Lösung von Zinnchlorür und dem gelöschten Kalk behandelt wird.

Um die Mischung vom kalkhaltigen Niederschlag zu befreien, läßt man sie in Dekantationsgefäß laufen, wo man sich des Prinzips bedienen würde, welches angewendet wird, um Kesselspeisewasser, welches doppelkohlensaure alkalische Erden gelöst enthält, von dem Niederschlag zu befreien, der durch Behandlung des Wassers mit Kalk und Soda entsteht (Apparate zum Enthärten des Kesselspeisewassers von Derivaux, Reisert). Man benutzt zu diesem Zweck einen runden oder viereckigen Bottich von 4 m Höhe, an welchem ein vertikales, an beiden Seiten offenes Rohr von Metall (Durchmesser 80—100 cm) angebracht ist, welches den Rand des Bottichs überragt und ungefähr 1 m vom Boden endet.

Wenn wir annehmen, daß man den Bottich anfüllt, indem man in das breite Rohr die mit Gold beladene, das Magnesiumhydroxyd enthaltende Flüssigkeit einfließen läßt, so erhält man eine Strömung, die in dem breiten Rohr herabfließt, während die getrübte Flüssigkeit im Inneren des Bottichs den aufsteigenden Weg einnehmen und schließlich über den Rand steigen wird, wenn man ihr nicht einen Abfluß schafft mittels Hähnen, die etwas tiefer als der obere Rand angebracht sind. Während dieses Aufsteigens, das verhältnismäßig langsam erfolgt, wird das Magnesiumhydroxyd Zeit gewinnen, zu Boden zu sinken, und klares, von Gold befreites Wasser wird aus den Hähnen abfließen, das nun ins Meer geleitet wird in der Abflußrichtung der Meeresströmung. Hähne, die unten am Bottich angebracht sind, gestatten es, einen Teil des schlammigen Niederschlags von Magnesiumhydroxyd, das den Cassius-Purpur und einen Überschuß von Zinnoxyhydrat enthält, abzulassen. Dieser Schlamm wird im breiten Rohr mit neuem Meereswasser gemischt. Ist der Niederschlag genügend goldreich befunden, so wird er abgelassen und in Filterpressen abgepreßt. Eventuell kann er in demselben Filter der Cyanierung unterworfen werden, um daraus das Gold zu gewinnen.

Die oben erwähnten Dekantationsbottiche sind außerordentlich wirksam, denn durch einen Apparat, der würfelförmig mit 5 m Seitenlänge ist (also eine Kapazität von 125 cbm hat), könnte man binnen 24 Stunden einige Tausend Kubikmeter getrübter Flüssigkeit entgoldnen. Man könnte auch die ganze Anordnung auf eigens dazu konstruierten Schiffen aufbauen, die dann auf die Auffindung der goldreichsten Meeresströmungen auszugehen hätten.

Neuerdings hat sich Ciantar in London ein Verfahren und einen Apparat für die Goldgewinnung aus Meereswasser und anderen, dieses Metall enthaltenden Gewässern patentieren lassen. (Belgisches Patent Nr. 181 802.) Der chemische Vorgang besteht darin, daß das Meereswasser mit Quecksilber sehr innig geschüttelt wird, wobei die im Meereswasser in feiner Verteilung enthaltenen Goldpartikelchen niedergeschlagen werden.

In jüngster Zeit hat sich in England eine Gesellschaft mit Sir William Ramsay an der Spitze gebildet, welche die Absicht hat, nach ihrem eigenen Verfahren das Gold aus dem Meereswasser zu gewinnen.

## Über die Parrsche Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärme von Steinkohlen.

Von E. J. CONSTAM und R. ROUGEOT.

(Eingeg. d. 10./5. 1906.)

Vor einiger Zeit wurde uns von dem Vorstande einer Steinkohlenbergwerksgesellschaft im rheinisch-westfälischen Grubenbezirk mitgeteilt, daß die Verbrennungswärmen von Steinkohlenproben, welche im Laboratorium einer der Gesellschaft gehörenden Zeche mittels eines neu angeschafften Parrschen Kalorimeters gefunden wurden, weder übereinstimmten mit den in der kalorimetrischen Bombe gefundenen Werten, noch mit denjenigen, welche sich nach der Verbandsformel aus der Elementaranalyse berechneten.

Mangels eigener Erfahrungen mit dem Parrschen Kalorimeter sahen wir uns veranlaßt, die einschlägige Literatur etwas genauer durchzusehen, wobei wir auf so widersprechende Angaben über die Leistungen des Apparates stießen, daß wir es für angezeigt fanden, uns durch eigene Versuche ein selbständiges Urteil darüber zu bilden. Wir ließen uns also von der erwähnten Zeche ihr Parrsches Kalorimeter (2 Patronen nebst Zubehör) kommen und untersuchten damit 26 Proben verschiedener Steinkohlen, die unmittelbar vorher von verschiedenen Beobachtern in unserem Laboratorium in verschiedenen kalorimetrischen Bomben (eine nach Mahler, eine nach Bunte, eine nach Langbein), aber stets in komprimiertem Sauerstoff von 25 Atm. Druck, kalorimeteriert worden waren, wobei die größte Abweichung der gefundenen Verbrennungswärme bei zwei Parallelversuchen 19 Kal. betrug.

Da die Resultate unserer Prüfung des Parrschen Kalorimeters wohl allgemeines Interesse besitzen dürften, übergeben wir sie hiermit der Öffentlichkeit.

Parr, der Erfinder des Verfahrens, brennbare Substanzen mittels des aus Natriumsperoxyd entbundenen Sauerstoffs zu verbrennen, hat in seiner ersten Veröffentlichung<sup>1)</sup> ausdrücklich seinen Apparat als geeignet bezeichnet, um bei jüngeren, gasreichen, amerikanischen Kohlen die Verbrennungswärme zu ermitteln. Parrs Beobach-

<sup>1)</sup> J. Am. Chem. Soc. 22, 646 (1900).

tungen, bei Verwendung von Natriumsperoxyd, das durch ein Millimetersieb hindurchgeht, ergaben keine größeren Abweichungen als  $\frac{1}{2}\%$  von den in der kalorimetrischen Bombe (in verdichtetem Sauerstoff) gefundenen Werten.

In einer zweiten Publikation<sup>2)</sup>, die sich bezieht auf Versuche, welche der Erfinder des Apparates im Laboratorium des Herrn Prof. Lunge in Zürich mit älteren, gasärmeren, europäischen Kohlen ausgeführt hatte (unter Mitwirkung von Prof. Lunge und eines seiner Assistenten), gibt Parr an, daß behufs vollständiger Verbrennung bei diesen Kohlengattungen dem Natriumsperoxyd in der Patrone noch Weinsäure zugesetzt werden müsse, bei anthracitischen Kohlen außerdem noch Kaliumpersulfat. Unter Zugrundelegung seiner ursprünglichen Annahme, daß 73% der entwickelten Wärme herühren von der Verbrennung der Kohle, findet Parr auch für die 11 von ihm untersuchten europäischen Kohlen einen mittleren Faktor von 1550 pro Gramm, und die damit berechneten Verbrennungswärmen weichen um weniger als 1% von den in der Mahlerschen Bombe gefundenen Werten ab. Aus dieser Tatsache zieht Lunge, der das Parrsche Verfahren eingehend beschreibt, den Schluß<sup>3)</sup>: „Die Abweichungen von den Resultaten der Mahlerbombe betragen nur in einem Falle über 50 Kal. und sind daher nicht größer, als sie bei verschiedenen Versuchen in dieser Bombe selbst erzielt werden.“ (Wie wir unten zeigen werden, sind die Abweichungen der mittels des Parrschen Kalorimeters erhaltenen Verbrennungswärmen unter sich und von den in komprimiertem Sauerstoff gefundenen Werten viel größer, als die Differenzen, die sich aus den Einzelbeobachtungen an den kalorimetrischen Bomben ergeben.) —

Hempel<sup>4)</sup> hat dann seiner Überzeugung Ausdruck gegeben, daß die von Parr erfundene und durch Lunge bekannt gewordene neue Methode nicht so wesentliche Vorteile biete, daß man von der Verbrennung in der Bombe nach dem Vorgange von Berthelot abgehen solle, wogegen Lunge<sup>5)</sup> die außerordentliche Einfachheit und Leichtigkeit des Arbeitens mit dem Parrschen Apparate betonte.

<sup>2)</sup> J. Am. Chem. Soc. **24**, 167 (1902).

<sup>3)</sup> Diese Z. **14**, 800 (1901).

<sup>4)</sup> Hempel, diese Z. **14**, 1162 (1901).

<sup>5)</sup> Diese Z. **14**, 1270 (1901).

Zwei Jahre später hat v. Konek als Resultat seiner Versuche mit dem Parrschen Kalorimeter angegeben<sup>6)</sup>, daß dasselbe „nicht nur als solches technischen Laboratorien empfohlen werden kann, sondern, daß es gleichzeitig ein wichtiges Hilfsmittel für das analytische und organische Laboratorium ist, da das von mir aufgefundene und ausgearbeitete ‘Rapid’-Verfahren wegen seiner Schnelligkeit und Einfachheit mit den bisher bekannten, wissenschaftlichen organischen Schwefelbestimmungsmethoden sicherlich konkurrieren kann“.

Inzwischen hatte Offerhaus im Laboratorium von Prof. Lunge das Studium des Verfahrens von Parr zur Bestimmung von Verbrennungswärmern fortgesetzt und die Ergebnisse seiner Beobachtungen in seiner Inauguraldissertation<sup>7)</sup> niedergelegt. In einem Auszuge aus dieser Arbeit<sup>8)</sup> spricht er die Ansicht aus, daß der Koeffizient, mit dem die im Parrschen Kalorimeter beobachtete Temperaturzunahme multipliziert werden müsse, nicht für alle Kohlen eine Konstante, sondern eine Funktion sei der Verbrennungswärme der brennbaren Substanz der Kohle, und daß dieser Koeffizient mit zunehmender Verbrennungswärme ansteige.

Aus den Offerhaus'schen Versuchszahlen folgerte dann Langbein<sup>9)</sup>, daß im Parrschen Apparate die Verbrennung bei Steinkohlen unvollständiger sei als bei Braunkohlen, und daß, je höher die Verbrennungswärme, umso unvollständiger die Verbrennung; da es daher nicht möglich sei, einen einheitlichen Wasserwert für den Apparat aufzustellen, sei die Methode zurzeit technisch unbrauchbar.

In weiterer Verfolgung des Studiums des Parrschen Verfahrens, fanden dann Lunge und Großmann<sup>10)</sup> bei der Untersuchung von 14 verschiedenen Kohlenproben (worunter auch fossiles Holz und Braunkohle), daß nicht nur die Qualität des Natriumsperoxyds, sondern auch dessen Körnung von Einfluß auf die Temperatursteigerung im Kalorimeter ist. Sie ziehen aus ihren Versuchen — im Gegensatz zu Langbein — den Schluß, daß das Parrsche Verfahren für

<sup>6)</sup> Diese Z. **16**, 519 (1903).

<sup>7)</sup> Zürich 1903.

<sup>8)</sup> Diese Z. **16**, 911 (1903).

<sup>9)</sup> Diese Z. **16**, 1075 ff. (1903).

<sup>10)</sup> Diese Z. **18**, 1250 ff. (1905).

Tabelle III  
für die Verbrennung von 0,5 g Kohle + 0,5 g Weinsäure + 1 Meßbecher  $\text{Na}_2\text{O}_2$ .

Art der Kohle	Temperaturzunahme im Parrschen Kalorimeter vermindert um 0,83 <sup>20)</sup>		Korrektur für hygroskopisches Wasser	Korrigierte Zunahme der Temperatur		Mit Lunge-Großmanns Faktor 1540 berechnete Verbrennungswärme für Reinkohle	Differenz von zwei Parallelversuchen in Kalorien
	Versuch I	Versuch II		Versuch I	Versuch II		
VI. Steinkohle . . . . .	4,754	4,662	0,009	4,745	4,653	7848	7696
VII. Blackband . . . . .	3,480	3,528	0,001	3,479	3,527	7757	7864
VIII. Glanzkohle . . . . .	5,166	5,082	0,002	5,164	5,080	8405	8269
IX. Anthracit . . . . .	5,382	5,336	0,003	5,379	5,333	8550	8477
X. Mattkohle . . . . .	5,242	5,206	0,001	5,241	5,205	8490	8432
XI. Sandkohle. . . . .	5,407	5,326	0,001	5,406	5,325	8649	8519
XII. Cardiffkohle . . . . .	4,960	4,980	0,001	4,959	4,979	8686	8721
XIII. Cannelkohle . . . . .	5,196	5,292	0,003	5,193	5,289	8632	8790
XIV. Reine Cannelkohle ..	5,456	5,440	0,001	5,455	5,439	8781	8757

Braunkohlen nicht anwendbar sei, daß es aber für eigentliche Steinkohlen (von mehr als 7500 Kal. Verbrennungswärme der reinen Kohlensubstanz) praktisch ganz brauchbare Resultate gebe, unter Zugrundelegung eines Koeffizienten von 1540 für jeden Grad der korrigierten Temperatursteigerung und bei Anwendung von feingepulvertem, hochgrädigem Natriumsperoxyd, das mit der feingepulverten (lufttrocknen) Kohle innig gemischt werden muß.

Diese Schlußfolgerung steht nicht im Einklang mit den rechnerischen Ergebnissen der Einzelversuche von G r o ß m a n n , die in dessen Inaugural-dissertation<sup>11)</sup> beschrieben sind. Erstens weichen

bei seinen Parallelversuchen die aus den Einzelbeobachtungen mittels des L u n g e - G r o ß m a n n - schen Faktors 1540 berechneten Verbrennungswärmern von 9 Steinkohlen in 5 Fällen um mehr als 100 Kal. voneinander ab, wie folgender Auszug aus der auf S. 34—35 der G r o ß m a n n schen Dissertation enthaltenen Tabelle zeigt.

Zweitens ist die Übereinstimmung der aus den im P a r r s chen Kalorimeter beobachteten Mittelwerten mittels des gemeinsamen Faktors 1540 berechneten Verbrennungswärmern mit den in der kalorimetrischen Bombe (in verdichtetem Sauerstoff) gefundenen Werten in 7 von 9 Fällen durchaus ungenügend, wie folgende Zusammenstellung beweist.

Art der Kohle	Verbrennungswärme (für Reinkohle)		
	A. gefunden in der Mahler- schen Bombe	B. berechnet aus der Tempe- ratursteigerung des Parr- schen Kalorimeters, mittels des Faktors 1540	Differenz von A und B
VI. Steinkohle . . . . .	7823 Kalorien	7772 Kalorien	— 51 Kalorien
VII. Blackband . . . . .	7880 "	7811 "	— 69 "
VIII. Glanzkohle . . . . .	8311 "	8341 "	+ 30 "
IX. Anthracit . . . . .	8394 "	8512 "	+ 118 "
X. Mattkohle . . . . .	8459 "	8461 "	+ 2 "
XI. Sandkohle . . . . .	8510 "	8582 "	+ 72 "
XII. Cardiffkohle . . . . .	8615 "	8704 "	+ 89 "
XIII. Cannelkohle . . . . .	8779 "	8712 "	+ 67 "
XIV. Reine Cannelkohle . . . . .	8809 "	8767 "	— 42 "

Aus dem Mitgeteilten geht hervor, daß sich folgende Angaben gegenüberstehen:

P a r r hält sein Verfahren für brauchbar zur Kalorimetrierung sämtlicher Kohlen und des Petroleums bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmaßregeln (Anwendung von Zusätzen bei der Verbrennung von älteren Steinkohlen) unter Benutzung des gemeinsamen Faktors 1550 pro Gramm verbrannter Substanz. Dieser Annahme entspricht die Gebrauchsanweisung, die vom Verfertiger der europäischen P a r r s chen Kalorimeter, Max Kohl, Präzisionsmechaniker, Chemnitz i. S., seinen Apparaten zurzeit noch mitgegeben wird.

L a n g b e i n hält die P a r r s che Methode für unbrauchbar für Steinkohlen, L u n g e und G r o ß - m a n n dagegen für unbrauchbar für Braunkohlen. Letztere halten den Apparat für anwendbar zur Kalorimetrierung von Steinkohlen bei Anwendung eines Gemisches von genau 0,5 g Kohle, 0,5 g Weinsäure und ca. 10 g Natriumperoxyd unter Zugrundelegung eines Koeffizienten von 1540 (für 1 g Kohle) für jeden Grad der korrigierten Temperatursteigerung. Sie betonen sehr mit Recht, daß man vor Anstellung der Versuche durch Verbrennung im Kalorimeter von 0,5 g Weinsäure mit einem Meßbecher des anzuwendenden Natriumperoxyds sich davon überzeugen müsse, ob letzteres genügend hochgrädig sei, um mit dem halben Gramm Weinsäure eine Temperaturerhöhung des Apparates von annähernd 0,832° hervorzurufen.

In Anbetracht dieser Widersprüche nahmen wir uns vor, folgendes zu ermitteln:

1. Ob die Temperaturerhöhung, welche beim Verbrennen von 0,5 g Weinsäure mit einem Meß-

becher, ungefähr 10 g, Natriumsperoxyd, in einer P a r r s chen Patrone hervorgerufen wird, konstant bleibt, wenn man das Superoxyd einer Flasche entnimmt, die häufig geöffnet wurde.

2. Ob sich bei systematischer Vergleichung der in der kalorimetrischen Bombe gefundenen Verbrennungswärmern von Proben der verschiedenen Steinkohlen g a t t u n g e n (von den gasarmen Anthraciten bis zu den gasreichen Gasflammkohlen) mit den im P a r r s chen Kalorimeter beobachteten Temperaturerhöhungen ein gemeinsamer Faktor für alle Steinkohlen oder vielleicht für jeden Kohlentypus ein besonderer Faktor ableiten lasse, der es ermögliche, die Verbrennungswärme der Steinkohle mit einer für technische Zwecke genügenden Genauigkeit zu ermitteln.

3. Ob ein solcher Faktor oder Koeffizient beeinflußt wird außer von der Qualität des verwendeten Natriumsperoxyds noch von dessen Körnung.

4. Welchen Einfluß die Vernachlässigung der Strahlungsverluste während des Versuchs auf die Endresultate der Kalorimetrierung im P a r r s chen Apparate ausübt.

5. Ob die Verbrennung von Steinkohlen im P a r r s chen Kalorimeter (bei Anwendung eines Zusatzes von Weinsäure und Kaliumpersulfat) eine vollständige ist, und wenn nicht, ob die Menge des verbrannten Rückstandes vernachlässigt werden kann.

### I.

Das Natriumsperoxyd, welches wir zur Ausführung der in Tabelle I zusammengestellten Versuche mit dem P a r r s chen Kalorimeter verwandten, war frisch von Kahlbaum bezogen und stellte die feinkörnige Handelsware dar. Es entsprach hinsichtlich

<sup>11)</sup> Zürich 1905.

### Tabelle I.

Ergebnisse der Verbrennung von je 0,5000 gr Kohle mit 0,5000 gr Weinsäure und einem Meßbecher (ca. 10 gr) käuflichem Natriumsuperoxyd.

I	Gasgehalt der Reinkohle in %	II   III   IV				V   VI Temperaturzunahme im Parr. schen Kalorimeter ohne mit Korrektur °C	VII   VIII Faktoren, berechnet mit   ohne Korrektur Korrektur °C	IX   X Mittlere Faktoren, berechnet mit ohne Korrektur Korrektur	XI   XII Verbrennungswär- men, berechnet mit Werten von Faktor 1570 (ohne Korrektur)	XIII   XIV Verbrennungswär- men, berechnet mit Werten von Faktor 1560 (mit Korrektur)	XV   XVI Einzel- versuchs- Kal.	Mittel- versuchs- Kal.							
		In der kalorimetrischen Brennungsgefäßwärmen		Versuch I Kal.	Versuch II Kal.														
		Versuch I Kal.	Mittel Kal.																
Steinkohlenprobe																			
Ruhranthracit .....	9,6	9616	6923	6920	4,4278	4,4434	1563	1557	1559	6935	+15	6932	6925						
Ruhrkohlenbriketts....	17,1	7904	7892	7898	5,0560	5,0716	1562	1557	1557	7038	+40	6917	7914						
Ruhrkohlenbriketts ...	18,3	7848	7845	7847	4,9760	5,0754	1562	1556	1557	7038	7917	7914	+16						
Cardiffkohle .....	18,4	8235	8231	8233	5,2000	5,2368	1583	1572	1571	7763	-60	7816	7795						
Ruhrkohlenbriketts ...	19,4	7797	7802	7800	4,9280	5,2446	1573	1570	1578	8182	-51	8169	8175						
Ruhrkohlenbriketts ...	20,5	7739	7752	7746	4,9260	4,9400	1571	1567	1566	7737	-24	8181	8175						
Saarkohle Maybach ...	32,4	7833	7827	7830	4,9680	5,0064	1576	1564	1571	8200	-51	7763	7770						
Saarkohle Dudweiler ...	32,7	8001	8003	8002	5,0960	5,1170	1570	1564	1577	7716	-24	7777	7770						
Saarkohle Altenwald ...	33,1	7638	7657	7648	4,8732	4,9632	1569	1561	1571	7734	-2	7706	7734						
Saarkohle Dudweiler ...	33,2	8050	8048	8049	5,1326	5,1630	1577	1569	1577	7800	-33	7810	7797						
Saarkohle Altenwald ...	34,6	7814	7801	7808	5,1000	5,1308	1569	1566	1562	7793	-33	7784	7784						
Saarkohle König .....	34,8	8015	8026	8021	5,1200	5,1580	1572	1558	1571	7734	-2	7742	7734						
Saarkohle Brefeld ....	34,8	8091	8078	8085	5,1220	5,1570	1568	1559	1564	8001	+1	7983	7994						
Saarkohle Altenwald ...	35,5	7806	7800	7803	4,9340	4,9658	1581	1567	1557	7651	-3	8004	-22						
Englische Flammkohle	37,2	7741	7727	7734	4,9734	5,0022	1581	1570	1571	7800	-57	7667	+19						
Saarkohle Heinitz .....	37,4	7995	8003	7999	5,0520	5,0820	1583	1574	1569	7888	-53	7904	+5						
					5,0800	5,1060	1583	1572	1567	8010	-62	8040	8054						
					5,0880	5,1180	1580	1565	1561	7832	+46	7815	7833						
					5,0600	5,0320	1556	1556	1557	7876	-3	7660	7667						
					4,9340	4,9658	1581	1567	1555	8038	+19	8045	8045						
					4,9734	4,9710	1581	1570	1567	8042	+33	8054	+5						
					4,9930	5,0240	1579	1566	1559	8105	-62	8040	-35						
					5,0120	5,0444	1553	1559	1553	7832	-37	8060	8050						
					5,0120	5,0444	1553	1559	1553	7876	-57	7747	7751						
					5,0120	5,0444	1553	1559	1553	8040	-53	7755	-52						
					5,0120	5,0444	1553	1559	1553	7888	-53	7901	7885						
					5,0120	5,0444	1553	1559	1553	7869	-53	7869	-47						
					5,0120	5,0444	1553	1559	1553	7988	-37	8027	8006						
					5,0120	5,0444	1553	1559	1553	7944	-37	7985	+3						
					5,0120	5,0444	1553	1559	1553	7808	+90	7803	7807						
					5,0120	5,0444	1553	1559	1553	7839	-37	7811	+73						
					5,0120	5,0444	1553	1559	1553	7932	-45	7928	-52						
					5,0120	5,0444	1553	1559	1553	7975	-45	7965	-52						

Abgerundetes Mittel sämtlicher Faktoren:

der Korngröße der von Parr aufgestellten Bedingung, durch ein Sieb von 1 mm Maschenweite hindurchzugehen.

Den Gehalt dieses Superoxyds an nutzbarem Sauerstoff bestimmten wir nach der von Großmann ausgearbeiteten Methode<sup>12)</sup> im Lungeschen Nitrometer. Die am 6./2. gefundenen Werte waren folgende:

1 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  gab, auf 0° und 760 mm reduziert, Sauerstoff:

$$\begin{aligned} 137,78 \text{ ccm} &= 0,1970 \text{ g} \\ 138,55 \text{ ccm} &= 0,1980 \text{ g} \\ 136,71 \text{ ccm} &= 0,1954 \text{ g} \\ 136,63 \text{ ccm} &= 0,1953 \text{ g} \\ 136,63 \text{ ccm} &= 0,1953 \text{ g} \\ 137,72 \text{ ccm} &= 0,1969 \text{ g}, \end{aligned}$$

woraus sich der Gehalt des verwendeten Produktes an  $\text{Na}_2\text{O}_2$  zu 95% berechnet. Unser Superoxyd war also hochgrädiger, als das von Großmann angewandte, und dementsprechend fanden wir auch beim Verbrennen damit von 0,5 g Weinsäure (bei Anwendung eines eisernen Zünddrahts von 0,4 g Gewicht) die folgenden Temperaturzunahmen in der Parrischen Patrone: 0,845°, resp. 0,850, resp. 0,8478° (in einer anderen Patrone), während Großmann im Mittel seiner Versuche 0,832° gefunden hatte. Diesse 0,850° haben wir bei allen unseren Versuchen mit dem beschriebenen Superoxyd von der beobachteten Temperaturerhöhung in Abzug gebracht.

Nach etwa 60maligem Öffnen der Vorratsflasche, ergab die Untersuchung des noch vorhandenen Superoxyds, am 19./3., einen Gehalt desselben von 0,1973 g Sauerstoff pro Gramm Superoxyd. Eine Verschlechterung der Qualität des Natriumsuperoxyds im Laufe von 1½ Monaten war also, trotz häufigen Öffnens der Flasche, nicht eingetreten.

## II.

Um zu prüfen, ob sich ein brauchbarer, gemeinsamer Faktor für die verschiedenen Steinkohlentypen auffinden lasse, verbrannten wir zunächst 18 Proben verschiedener Steinkohlen (inbegriffen 4 Proben oberrheinischer Steinkohlenbriketts aus Ruhrkohle) unter Verwendung des oben beschriebenen, frisch von Kahlbaum bezogenen, käuflichen Natriumsuperoxyds. Wir verfuhren dabei genau nach der von Lunge und Großmann<sup>13)</sup> gegebenen Vorschrift (Anwendung bei jedem Versuch von genau 0,5000 g der feinst gepulverten, lufttrockenen Kohle, von 0,5000 g feingepulverter Weinsäure und einem Meßbecher Superoxyd). Die Korrektur für Strahlungsverluste während des Versuchs berechneten wir nach der von Mahler<sup>14)</sup> angegebenen Formel.

Die Ergebnisse dieser Versuche stellen wir in umstehender Tabelle I zusammen, worin wir die untersuchten Kohlen nach steigendem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen (in Prozenten der brennbaren Substanz ausgedrückt) angeordnet haben. Kolonne I enthält die Gasgehalte der Kohlenproben, Kolonnen II u. III die in den kalorimetrischen

Bomben (in verdichtetem Sauerstoff) bei den Parallelversuchen gefundenen Verbrennungswärmen.

Kolonne IV die Mittel dieser Werte für jede Probe, Kolonne V die in dem Parrischen Kalorimeter ohne Berücksichtigung der Strahlungskorrektur beobachteten Temperaturzunahmen (doch mit Berücksichtigung der Korrektur für Weinsäure, den Zünddraht, sowie für den jeweiligen Feuchtigkeitsgehalt der Probe), Kolonne VI die korrigierten (wahren) Temperaturzunahmen der Versuche im Parrischen Apparate; Kolonne VII die aus den Werten von Kolonne V berechneten Beiträge des Koeffizienten; Kolonne VIII die aus Kolonne VI sich ergebenden Faktoren; Kolonne IX die Mittelwerte von Kolonne VII für jede einzelne Probe; Kolonne X die Mittel von Kolonne VIII. In Kolonne XI u. XII sind die Verbrennungswärmen aufgeführt, die sich berechnen aus den Beobachtungen der Einzelversuche unter Zugrundelegung des Mittelwertes sämtlicher, ohne Strahlungskorrektur, gefundenen Faktoren, nämlich 1570 pro Gramm Kohle. Kolonne XIII zeigt die Abweichungen der so berechneten Verbrennungswärmen von den in der kalorimetrischen Bombe ermittelten. Kolonnen XIV u. XV entsprechen den Kolonnen XI u. XII, nur enthalten sie die, unter Berücksichtigung der Strahlungskorrektur, mittels des Faktors 1560 berechneten Verbrennungswärmen. Kolonne XVI zeigt die Differenzen zwischen dem im komprimierten Sauerstoff und den mittels Natriumsuperoxyd gefundenen Verbrennungswärmen.

Wie aus obiger Tabelle I erhellt, sind die größten Abweichungen der mittels des Faktors 1570 (ohne Berücksichtigung der Strahlungskorrektur) berechneten Verbrennungswärmen von den in der kalorimetrischen Bombe gefundenen + 90 Kal. resp. - 62 Kal.; die größten Differenzen zwischen den mittels des (korrigierten) Faktors 1560 erhaltenen Werten und denen der kalorimetrischen Bomben betragen + 73 Kal. resp. - 58 Kal. In keinem Falle war es uns möglich, eine vollständige Verbrennung der Probe in der Parrischen Patrone zu erzielen, auch 4 Versuche unter Zusatz von Kaliumpersulfat gaben kein besseres Resultat.

Einen Parallelismus zwischen Faktor und Verbrennungswärme der Steinkohle haben wir — im Gegensatz zu Offerhaus — nicht nachweisen können, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht, worin die Proben nach steigender Verbrennungswärme der brennbaren Anteile geordnet sind. Auch scheinen keine Beziehungen zwischen dem Gasgehalte der Reinkohle und dem Betrage des Faktors zu bestehen.

Vergleicht man die in folgender Tabelle angeführten Koeffizienten für die Ablesungen, ohne Berücksichtigung der Strahlungskorrektur, mit den korrigierten Faktoren, so erkennt man, daß die mittlere Abweichung der einander entsprechenden Faktoren 10 Einheiten, die größte dagegen (bei Saarkohle, Sulzbach) 23 Einheiten beträgt. Wollte man also z. B. mit dem von Parr benutzten Natriumperoxyd und mit Parrs Faktor 1550 operieren, so dürfte man keine Strahlungskorrektur anwenden, sonst würde man einen mittleren Fehler von 50 Kalorien ( $5^\circ \times 10 \text{ g}$ ) be-

<sup>12)</sup> Inaug.-Diss.; Chem.-Ztg. 29, 137 (1905).

<sup>13)</sup> Loc. cit.

<sup>14)</sup> Etudes sur les Combustibles, 2. Aufl., S. 19 ff.

### Tabelle II.

gehen. Würde man dagegen mit dem von Großmann verwendeten Superoxyd und dem Lungengroßmannschen Faktor 1540 arbeiten wollen, so wäre bei Außerachtlassung der Strahlungskorrektur gleichfalls ein mittlerer Fehler von 50 Kal. zu erwarten.

Der Koeffizient, mit welchem man die im Parrischen Kalorimeter beobachtete Temperaturerhöhung multiplizieren muß, um die Verbrennungswärme der betreffenden Probe zu finden, ist also nicht nur abhängig von der Qualität und (wie wir unten zeigen werden) der Korngroße des verwendeten Natrimumsuperoxyds, sondern auch davon, ob man die Strahlungsverluste während der Versuche berücksichtigt oder nicht.

III.

Nachdem uns, wie bereits erwähnt, in keinem einzigen Falle eine vollständige Verbrennung einer Steinkohlenprobe mittels Natriumperoxyd gelungen war, nachdem besonders einige Magerkohlen — trotz der Beimengung von je 1 g Kaliumpersulfat zu  $\frac{1}{2}$  g Kohle — nur sehr unvollständig verbrannt waren, ließen wir 1 kg unseres Superoxydes auf einer Peugeotmühle mit emailliertem Trichter und Porzellanuntersatz feinmahlen, bis das Pulver durch ein Sieb Nr. 5 (27 Maschen auf 1 cm) hindurchging.

Um festzustellen, ob das feingemahlene Superoxyd Feuchtigkeit angezogen und Sauerstoff verloren habe, untersuchten wir das Mahlgut analytisch und fanden den Sauerstoffgehalt desselben genau gleich demjenigen des gröberen Handelsprodukts: 1 g fein gepulvertes  $\text{Na}_2\text{O}_2$  gab 0,1969 g O. (1 Monat später, nach häufigem Öffnen der Vorratsflasche, war eine Verschlechterung der Qualität auch dieser Probe nicht nachweisbar.) Zur Kontrolle der Analyse führten wir noch eine Verbrennung von 0,5 g Weinsäure in der Patrone aus und bekamen dieselbe Temperaturerhöhung wie mit der Handelsware: 0,8493°.

Mit diesem feinpulverigen Natriumsuperoxyd untersuchten wir 10 Steinkohlenproben, wobei wir — wie früher — auf je einen Meßbecher des Superoxyds 0,5 g Kohle und 0,5 g Weinsäure anwandten. Bei 30 Versuchen, die wir in dieser Weise ausführten, blieb stets etwas Kohle unverbrannt, weshalb wir beschlossen, das Unverbrannte zu wägen, um es bei der Berechnung der Versuchsergebnisse in Abzug bringen zu können, wodurch wir hofften, eine bessere Übereinstimmung der Koeffizienten zu finden —

Die Menge der unverbrannt gebliebenen Kohle bestimmten wir in folgender Weise: Nach vollzogener Verbrennung in der Patrone wurde das hinterbliebene Reaktionsgemisch vorsichtig in warmem Wasser gelöst, nach dem Entfernen des Zünddrahtes mit Salzsäure versetzt, um alles Eisen in Lösung zu bringen. Die Lösung wurde durch ein, bis zu konstantem Gewicht getrocknetes, tariertes „quantitatives“ Filter filtriert, und der Rückstand auf dem Filter (Schlacke + Kohle) so lange ausgewaschen, bis das Filtrat keine Chlorreaktion mehr zeigte. Hierauf wurde das Filter samt Inhalt wiederum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, dann im Platintiegel eingeäschert, gegläüht und gewogen.

T a b e l l e III. Ergebnisse der Verbrennung von je 0,5000 g Kohle mit

Steinkohlenprobe	Gasgehalt der Rein-kohle in %	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
		In der kalorimetrischen Bombe gefundene Verbrennungswärmen			Temperaturzunahme im Parrischen Kalorimeter für 1 gr Kohle			Faktoren, berechnet		Mittlerer Faktor, berechnet	
		Ver-such I Kal.	Ver-such II Kal.	Mittel Kal.	ohne Korrektur °C	mit Korrektur °C	ohne Korrektur	mit Korrektur	ohne Korrektur	mit Korrektur	
Ruhranthrazit .....	9,6	6916	6923	6920	4,5460 4,5815 4,5938	4,5638 4,5804 4,6094	1522	1516	1513	1509	
Ruhrmagerkohle I .....	11,1	8344	8345	8345	5,3844 5,3572	5,4120 5,3988	1549	1542	1551	1544	
Ruhrmagerkohle II .....	11,3	8329	8343	8336	5,3580 5,3900 5,3880 5,3800 5,4520	5,3970 5,4234 5,4130 5,4160 5,4868	1556	1544	1547	1537	
Ruhrmagerkohle III ...	11,7	8312	8294	8303	5,4034 5,3814 5,4014	5,4478 5,4018 5,4322	1537	1524	1539	1530	
Ruhresskohle .....	13,7	8448	8454	8451	5,4530 5,4410 5,4530	5,4862 5,4798 5,4914	1550	1540	1551	1540	
Ruhrfettkohle .....	17,0	8247	8266	8257	5,4468 5,4828	5,4818 5,5028	1516	1506	1501	1511	
Cardiffkohle .....	18,4	8235	8231	8233	5,3584 5,3586	5,3894 5,3916	1537	1528	1537	1528	
Ruhrfettkohle .....	25,7	7511	7508	7510	5,0360 5,0520	5,0694 5,0816	1491	1482	1489	1480	
Saarkohle Altenwald ...	33,1	7638	7657	7648	5,0112 4,9612	5,0416 4,9996	1526	1517	1536	1524	
Saarkohle Dudweiler ...	33,2	8050	8048	8049	5,3406 5,3126	5,3630 5,3442	1507	1501	1511	1504	
Englische Flammkohle .	35,8	7372	7378	7375	4,8806 4,8326	4,9070 4,8886	1511	1503	1519	1506	
Französische Flammkohle	36,4	7864	7847	7855	5,1558 5,1598	5,1818 5,1868	1524	1516	1523	1515	

A b g e r u n d e t e s M i t t e l s ä m t l i c h e r F a k t o r e n : 1530 1520

T a b e l l e IV Ergebnisse der Verbrennung von je 0,5000 g Kohle mit 0,5000 g Weinsäure,

Ruhranthrazit .....	9,6	6916	6923	6920	4,5870	4,6202	1509	1498	1509	1498
Ruhrmagerkohle I .....	11,1	8344	8345	8345	5,5090 5,4960	5,5356 5,5352	1514 1518	1507 1507	1516	1507
Ruhrmagerkohle II .....	11,3	8329	8345	8336	5,4600	5,4920	1525	1518	1525	1518
Ruhrmagerkohle III ...	11,7	8312	8294	8303	5,4762	5,4774	1516	1516	1516	1516

A b g e r u n d e t e s M i t t e l s ä m t l i c h e r F a k t o r e n : 1515 1510

0,5000 g Weinsäure und einem Meßbecher feingepulvertem Natriumsuperoxyd.

XI Gewicht d. unver- brannten Kohlen- stoffs mg	XII Verbren- nungs- wärmens (8100) d. unverbr. Kohlen- stoffs Kal.	XIII Berech- nete „wahre“ Tempera- turzunah- men °C	XIV Berech- nete „wahre“ Fak- toren	XV Verbrennungs- wärmens, berech- net mit Faktor <b>1530</b> (ohne Korr.)	XVI Einzel- versuche Kal.	XVII von den Werten von Kol. IV	XVIII Verbrennungs- wärmens, berech- net mit Faktor <b>1520</b> (mit Korr.)	XIX Einzel- versuche Kal.	XX von den Werten von Kol. IV	XXI Verbrennungs- wärmens, berech- net mit wahrem Faktor <b>1500</b>	XXII Mittel Kal.	XXIII „ von den Werten von Kol. IV Kal.
3,8	30,8	4,6508	1488	6955 7010 7029	<b>6998</b>	+ 78	6937 6962 7006	<b>6968</b>	+ 48	6976	<b>6976</b>	+ 56
6,4	51,8	5,4665	1526	8238 8197	<b>8218</b>	-127	8226 8206	<b>8216</b>	-129	8200	<b>8200</b>	-145
5,6	45,4	5,5473	1503	8198 8247 8244 8231	<b>8252</b>	- 84	8203 8243 8228 8232	<b>8249</b>	- 67		<b>8321</b>	- 15
4,8	38,9	5,4773	1514	8342			8340			8321		
8,2	66,4	5,5773	1515	8267 8234 8264	<b>8255</b>	- 48	8281 8211 8257	<b>8250</b>	- 53	8216	<b>8216</b>	- 87
2,8	22,7	5,5121	1498	8343 8325	<b>8337</b>	-114	8329 8347	<b>8338</b>	-113	8366	<b>8366</b>	- 85
1,8	14,6	5,5226	1495	8333 8388	<b>8360</b>	+ 103	8334 8364	<b>8349</b>	+ 92	8268 8284	<b>8276</b>	+ 19
6,4	51,8	5,4583	1508	8198	<b>8198</b>	- 35	8192 8195	<b>8194</b>	- 39	8187 8155	<b>8171</b>	- 62
4,2	34,0	5,4369	1515	8198								
2,2	17,8	5,0924	1475	7705	<b>7717</b>	+ 207	7704 7724	<b>7714</b>	+ 204	7638 7658	<b>7648</b>	+ 138
2,2	17,8	5,1056	1471	7729	<b>7717</b>	+ 207	7704 7724	<b>7714</b>	+ 204	7638 7658	<b>7648</b>	+ 138
3,2	25,9	5,0761	1507	7667	<b>7629</b>	- 19	7663 7599	<b>7631</b>	- 17	7614 7580	<b>7597</b>	- 51
5,0	40,5	5,0531	1514	7591	<b>7629</b>	- 19	7663 7599	<b>7631</b>	- 17	7614 7580	<b>7597</b>	- 51
4,2	34,0	5,4084	1488	8171	<b>8150</b>	+ 101	8152 8123	<b>8138</b>	+ 89	8113 8099	<b>8106</b>	+ 57
5,1	41,3	5,3994	1490	8128	<b>8150</b>	+ 101	8152 8123	<b>8138</b>	+ 89	8113 8099	<b>8106</b>	+ 57
4,7	38,1	4,9581	1487	7467	<b>7432</b>	+ 57	7459 7431	<b>7445</b>	+ 70	7437 7409	<b>7423</b>	+ 48
4,7	38,1	4,9394	1493	7394	<b>7432</b>	+ 57	7459 7431	<b>7445</b>	+ 70	7437 7409	<b>7423</b>	+ 48
4,6	37,3	5,2315	1502	7888	<b>7891</b>	+ 36	7876 7884	<b>7880</b>	+ 25	7847 7870	<b>7859</b>	+ 3
5,5	45,0	5,2470	1497	7894	<b>7891</b>	+ 36	7876 7884	<b>7880</b>	+ 25	7847 7870	<b>7859</b>	+ 3

1500

einem Meßbecher feingepulvertem Natriumsuperoxid und 1.0000 g Kaliumpersulfat.

Der Gewichtsverlust ergab die Menge des bei Kalorimetrierung mittels Natriumsperoxyds unverbrannten gebliebenen Kohlenstoffs, dessen Verbrennungswärme mit 8,1 Kal. pro Milligramm in Anrechnung gebracht wurde. Behufs möglichst genauer Ermittlung der (wahren) Koeffizienten für 1 g verbrannte Steinkohle berechneten wir aus der durch Multiplikation der Milligramme unverbrannten Kohlenstoffs mit  $2 \times 8,1$  gefundenen, Verbrennungswärme des Versuchsrückstands, unter Zugrundelegung der in der kalorimetrischen Bombe gefundenen Verbrennungswärme der betreffenden Kohle, das Gewicht des unverbrannten gebliebenen Anteils der Kohlenprobe und korrigierten dementsprechend die im Parrischen Apparate beobachtete Temperaturerhöhung (s. Tabelle III, Kolonne XIII). Mit letzterer wurden die unter Kolonne XIV der Tabelle III (s. unten) befindlichen Faktoren berechnet.

In dieser Tabelle sind die von uns mit dem fein gemahlenen Natriumsperoxyd verbrannten Kohlenproben ebenfalls nach steigendem Gasgehalt (der Reinkohle) angeordnet. Die Kolonnen I—X enthalten dieselben Angaben wie die gleich numerierten der Tabelle I. Kolonne XI dagegen von Tabelle III enthält die Milligramme unverbrannt gebliebenen Kohlenstoffs; Kolonne XII die entsprechenden Verbrennungswärmen; Kolonne XIII die „wahren“ Temperaturerhöhungen für 1 g Kohle; Kolonne XIV die entsprechenden „wahren“ Koeffizienten; Kolonne XV die aus dem abgerundeten Mittel (1150) der Faktoren der Kolonne VII, und den Einzelbeobachtungen (ohne Strahlungskorrektur und ohne Berücksichtigung des Unverbrannten) berechneten Verbrennungswärmen; Kolonne XVI die Mittelwerte der Kolonne XV; Kolonne XVII die Abweichungen dieser Mittelwerte von den in der kalorimetrischen Bombe gefundenen Verbrennungswärmen. Die Zahlen der Kolonne XVIII entsprechen denjenigen der Kolonne XV, doch ist bei ihnen die Strahlungskor-

rektur in Rechnung gebracht (mittlerer Faktor: 1530). Kolonne XIX umfaßt die Mittelwerte von Kolonne XVIII; Kolonne XX die Abweichungen der Werte von Kolonne XIX von denen von Kolonne III. Kolonne XXI endlich enthält die mit dem „wahren“ mittleren Faktor, 1500, berechneten Verbrennungswärmen; Kolonne XXII die Mittelwerte derselben; Kolonne XXIII die Abweichungen dieser Mittelwerte von den in verdichtetem Sauerstoff gefundenen Verbrennungswärmen.

Wie die Zahlen obiger Tabelle III beweisen, stimmen die mittels Berücksichtigung der unverbrannten Kohle gefundenen „wahren“ Faktoren nicht besser miteinander überein, als die mit und ohne Berechnung der Strahlungskorrektur ermittelten Koeffizienten. Zweitens hatte die feinere Körnung des Natriumsperoxyds (ohne daß dieses Sauerstoff verloren oder Wasser angezogen hätte) eine Erniedrigung des Faktors zur Folge, in unserem Falle um 40 Einheiten.

Demzufolge sind auch die Abweichungen der mittels der ersten Faktoren berechneten Verbrennungswärmen von den in der kalorimetrischen Bombe gefundenen nicht kleiner geworden, und die größten Differenzen betragen fast  $\pm 2\%$  der Verbrennungswärme der Kohle. — Durch Zusatz von je 1 g Kaliumpersulfat zu dem Verbrennungsgemisch wollte es uns nicht gelingen, die Menge des Unverbrannten zu verringern (s. Tabelle IV), weshalb wir zuletzt noch bei 4 Steinkohlenproben einen Überschuß von Natriumsperoxyd anwandten und jede dieser Proben ( $1/2$  g Kohle) je einmal mit 12 g  $\text{Na}_2\text{O}_2$  und  $1/2$  g Weinsäure verbrannten und dann noch zweimal die Verbrennung der Probe mit 11 g Superoxyd,  $1/2$  g Weinsäure und 1 g Kaliumpersulfat wiederholten. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tabelle V zusammengestellt. Die eingeklammerten Zahlen der Kolonnen XVI, XVIII und XX bedeuten die Verbrennungswärmen der ohne Persulfatzusatz verbrannten Proben, die wir berech-

Tabelle V. Ergebnisse der Verbrennung von je 0,5000 g Kohle mit mehr (11—12 g)

Steinkohlenprobe	I Gas- gehalt der Reinkohle %	II In der Bombe gefunde- ne Ver- brennungs- wärmen Ver- such I Kal.	III kalorimetrischen gefunde- ne Ver- brennungs- wärmen Ver- such II Kal.	IV gefunde- ne Ver- brennungs- wärmen Ver- such III Kal.	V Menge des Natriumsper- oxyds für jeden Versuch g	VI Temperaturzunahme im Parrischen Kalorimeter für 1 g Kohle ohne mit Korrektur °C	VII Temperaturzunahme im Parrischen Kalorimeter für 1 g Kohle ohne mit Korrektur °C	IX Faktoren, berechnet ohne mit Korrektur	VIII
	%	Kal.	Kal.	Kal.	g	°C	°C		
Ruhresskohle .....	13,7	8448	8454	8451	12 12 + $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 11 + $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 12	5,4560 5,5600 5,5380 4,9372	5,4760 5,6024 5,5800 4,9732	1549 1520 1526 1549	1543 1508 1515 1537
Saarkohle Altenwald .....	33,1	7638	7657	7648	11 + $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 11 + $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 12	5,0872 5,0732 5,2726	5,1188 5,1178 5,3296	1503 1508 1527	1493 1494 1510
Saarkohle Dudweiler .....	33,2	8050	8048	8049	11 + $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 11 + $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 12	5,3586 5,4106 5,1698	5,3776 5,4222 5,1916	1502 1487 1519	1497 1484 1513
Französische Flammkohle...	36,4	7864	7847	7855	11 + $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 11 + $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	5,2218 5,2220	5,2534 5,2530	1539 1539	1495 1495

Abgerundetes Mittel sämtlicher Faktoren (für Weinsäure mit Persulfat):

Abgerundetes Mittel der 4 gefundenen Faktoren (für Weinsäure ohne Persulfat):

neten aus dem entsprechenden Mittel der bei 4 Versuchen gefundenen Faktoren (1535, 1525 und 1520).

Aus Tabelle V scheint hervorzugehen, daß bei gleichzeitiger Anwendung von mehr Natriumperoxyd als in einem Meßbecher enthalten ist, mit Kaliumpersulfat die Verbrennung der Kohlenproben eine vollständigere wird, und wir halten es nicht für ausgeschlossen, daß man durch fortgesetzte Versuche dazu gelangen könne, die Verbrennung im Parrischen Kalorimeter so zu bewerkstelligen, daß keine unverbrannte Kohle mehr hinterbleibt.

Der Umstand jedoch, daß trotz Berücksichtigung aller greifbaren Fehlerquellen die Abweichungen der mittels der korrigierten Faktoren im Parrischen Apparate berechneten Verbrennungswärmern von den in der kalorimetrischen Bombe gefundenen Werten nicht kleiner sind, als die mit Hilfe der unkorrigierten Faktoren ermittelten, läßt uns vermuten, daß das Parrische Verfahren mit einem methodischen Fehler behaftet ist. Die Tatsache, daß bei Berücksichtigung der Korrekturen für Strahlungsverluste während des Versuchs und für unverbrannten gebliebene Kohle die Differenzen der Ergebnisse der Parallelversuche abnehmen, ohne daß die Abweichungen der so gefundenen Mittelwerte von den in der kalorimetrischen Bombe gefundenen Verbrennungswärmen kleiner werden, können wir uns nur erklären durch die Annahme, daß in der Parrischen Patrone nicht der gesamte Kohlenstoff der Kohlen zu Kohlensäure verbrennt (die sich mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  unter Sauerstoffentwicklung zu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  verbindet), sondern daß daneben noch — vielleicht lokal — unvollständige Verbrennungen einhergehen. Eine ähnliche Vermutung (mit Bezug auf die Weinsäure) äußert schon Offenhauß (Dissertation, S. 15).

Zur Warnung erwähnen wir noch, daß uns einmal bei der Wiederholung einer Verbrennung einer

Magerkohle im Parrischen Apparate, die glatt verlaufen war, beim Einwerfen des Zünddrahtes die Patrone mit heftigem Knall explodierte, wobei zum Glück der Boden derselben herausgerissen wurde.

In Amerika infolge Versagens der Feder, der Inhalt einer Patrone beim Einbringen des Zünddrahtes den Beobachtern ins Gesicht geschleudert worden<sup>15)</sup>, weshalb dort die elektrische Zündung auch beim Parrischen Kalorimeter angewandt wird.

Beim Arbeiten mit diesem Apparat ist also Vorsicht am Platze!

Die Ergebnisse unserer Versuche kurz zusammenfassend, schließen wir:

1. Der Faktor, mittels dessen man aus der beobachteten Temperaturerhöhung die Wärmeentwicklung im Parrischen Kalorimeter berechnet, ist für ein und dieselbe Kohle nicht nur abhängig von der Qualität des Natriumperoxyds (seinem Inhalte an  $\text{Na}_2\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ ), sondern auch von dessen Korngröße, sowie von der Art der Temperaturmessung (ob mit oder ohne Berücksichtigung der Strahlungskorrektur). Die davon herrührenden Differenzen können für die gleiche Kohle über 3% der Verbrennungswärme betragen.

2. Die Korrektur für Strahlungsverluste während des Versuchs kann wegen der sonstigen Unsicherheit der Versuchsergebnisse vernachlässigt werden.

3. Die Abweichungen der im Parrischen Kalorimeter gefundenen Verbrennungswärmern, von den in der kalorimetrischen Bombe bestimmten sind bei Verwendung von hochgrädigem Natriumperoxyd des Handels nicht größer, als bei Benutzung von feingepulvertem Superoxyd. Sie werden am

<sup>15)</sup> Norton, Laboratory Notes on Heat Measurements, Boston 1902.

### feingepulvertem Natriumperoxyd, mit 0,5 g Weinsäure und mit oder ohne 1 g Kaliumpersulfat.

X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVII	XVIII	XIX	XX	XXI
Mittlere Faktoren, berechnet ohne mit Korrektur		Gewicht des unverbrannten Kohlenstoffs	Verbrennungswärme (8100) desselb.	Berechnete „wahre“ Temperaturzunahmen	Berechnete „wahre“ Faktoren	Verbrennungswärme, ber. mit Faktor 1515 (ohne Korr.)	$\Delta$ von den Werten von Kol. IV	Verbrennungswärme, ber. mit Faktor 1500 (mit Korr.)	$\Delta'$ von den Werten von Kol. IV	Verbrennungswärme, ber. mit „wahrem“ Faktor 1495	$\Delta''$ von den Werten von Kol. IV
		mg	Kal.	°C		Kal.	Kal.	Kal.	Kal.	Kal.	Kal.
1549	1543	2,2	17,8	5,4991	1537	(8315)	— 76	(8351)	— 100	(8359)	— 92
1523	1512	0,6	4,9	5,6009	1507	8423	— 28	8403	— 48	8386	— 65
		1,4	11,3	5,5950	1510	8390	— 61	8370	— 81	8365	— 86
1549	1537	3,2	25,9	5,0072	1527	(7579)	— 69	(7584)	— 64	(7611)	— 37
		0,2	1,6	5,1189	1494	7707	+ 59	7678	+ 30	7653	+ 5
1506	1494	0,2	1,6	5,1179	1495	7686	+ 38	7677	+ 29	7651	+ 3
1527	1510	4,5	36,4	5,3781	1497	(8094)	+ 45	(8128)	+ 79	(8175)	+ 126
1495	1491	3,2	25,9	5,4122	1487	8118	+ 69	8065	+ 16	8090	+ 41
1519	1513	1,7	13,8	5,4395	1479	8191	+ 142	8133	+ 84	8134	+ 85
		2,0	16,2	5,2129	1507	(7936)	+ 81	(7917)	+ 62	(7924)	— 69
1539	1495	2,0	16,2	5,2751	1489	7911	+ 56	7880	+ 25	7886	+ 31
		2,0	16,2	5,2749	1490	7911	+ 56	7880	+ 25	7886	+ 31
1515	1500					1495					
1535	1525					1520					

kleinsten bei Verwendung eines Überschusses von feingepulvertem Natriumsperoxyd gleichzeitig mit Kaliumpersulfat. Dadurch wird aber das Verfahren komplizierter und die Versuchsdauer länger.

Es ist uns in keinem einzigen Falle gelungen, eine Kohlenprobe in der Parrschen Patrone vollständig zu verbrennen. —

Nach den gewonnenen Erfahrungen würden wir es nicht wagen, gestützt auf die mittels eines Parrschen Kalorimeters erhaltenen Versuchsergebnisse, ein Urteil über die Verbrennungswärme und den daraus abgeleiteten Heizwert einer Steinkohle zu fällen.

Zürich, 7./V. 1906.

## Über Turmfüllungen<sup>1)</sup>.

Von J. M. LIEBIG, Zuckmantel b. Teplitz.

(Eingeg. d. 24./7. 1906.)

In letzter Zeit brachten die für angewandte Chemie maßgebenden Fachblätter eine Menge Beiträge, die dem Fachmann der Schwefelsäureindustrie äußerst wertvolle Fingerzeige gaben, in welcher Richtung der schon so alte Kammerprozeß sich immer ausgiebiger und rationeller gestalten läßt. Auch das alte Sprichwort: „Wenn zwei sich zanken, freut sich der dritte“, war hierbei angebracht, und die literarischen Kämpfe haben großen Nutzen gestiftet.

Ich beabsichtige jedoch nicht, mich in diese einzulassen, sondern will an eine in der „Zeitschrift für angewandte Chemie“ erschienene Abhandlung von Rudolf Heinzen anknüpfen, in welcher es heißt, daß die wichtigsten Teile eines Kammerystems, die Reaktionstürme, zurückgeblieben sind, und die Schuld ausschließlich an dem Umstande liege, daß kein geeignetes Füllmaterial vorhanden sei. Der Verf. führt dann die bis jetzt gebräuchlichen Füllkörper an und kommt zu dem Schluß, für Reaktionstürme außer den üblichen Lang-Rohrmannschen Platten die Guttmanischen Hohlkugeln zu empfehlen.

Man kann nun als Schwefelsäuretechniker durchaus nicht erkennen, warum die Kugelfüllung etwas vor der Plattenfüllung voraus haben soll, denn der Verf. läßt ganz außer Acht, daß die Reaktion zwischen schwefeliger Säure, Sauerstoff und Stickstoffoxyden außer einer großen Reaktionsfläche auch einen großen Reaktionsraum und eine gewisse Zeit beansprucht, so daß ein Apparat mit noch so großer Reaktionsfläche ungenügend ist, wenn die Gase ihn zu schnell passieren. Sonst wären die großen Kammerräume schon längst gefallen, um nur Reaktionstürmen Platz zu machen; die diesbezüglichen Versuche sind jedoch aus erwähnten Gründen gescheitert.

Sogenannte Zwischentürme sind im Kammerbetriebe zur Wiederbelebung der Reaktion gewiß

sehr am Platze; nach der in diesen erfolgten Mischung müssen die Gase aber Zeit haben, zu reagieren und sich in großen Räumen ausdehnen können. Aus diesem Grunde wären als Füllung für Zwischentürme die Platten noch besser als die Kugeln, da den Gasen schon zwischen den Platten Gelegenheit geboten wird, sich auszudehnen. Allerdings haftet den Platten der Mangel der geringeren Oberfläche an, und außerdem sind sie aus Gründen, die ich später erörtern werde, überhaupt kein geeignetes Füllmaterial für Reaktionstürme.

Die Guttmanische Kugelfüllung nun bildet mit ihrer großen Oberfläche von 123 qm pro Kubikmeter Füllung den Gasen eine außerordentlich günstige Gelegenheit, mit der Flüssigkeit zu reagieren, indes kann wohl nicht im Ernst daran gedacht werden, dieselben in den großen Glover- und Gay-Lussactürmen des Kammerbetriebes zu verwenden; und groß müssen die Türme sein, das macht sich immer bezahlt, da der Kamerraum bei einer Zugabe an Reaktionsraum in den Türmen um ein Vielfaches davon eingeschränkt werden kann.

Ein Füllmaterial für Glover- und Gay-Lussac-türme ist nur brauchbar, wenn es bei einem Maximum an Oberfläche einen Preis aufweist, der es ermöglicht, Türme von 30—60 und mehr Kubikmeter damit zu füllen. Ein mittlerer Turm mit 45 cbm ausgefüllten Raumes kostet mit Platten- oder Kugelfüllung heute noch ca. 14 000 M, die keine Fabrik für derartige Türme anlegen wird. Außerdem ist zu bedenken, daß ein rationelles Kammersystem mit mindestens zwei Absorptionstürmen versehen sein muß, nicht nur zur vollständigen Zurückhaltung der salpetrigen Säure, sondern auch, um sich vor einem allzu großen Salpeterverlust zu schützen, wenn einmal infolge von Unregelmäßigkeiten im Betriebe der Prozeß in den Gay-Lussac schlägt; und derartige Unregelmäßigkeiten hat wohl jeder Schwefelsäuretechniker schon mitgemacht, besonders bei der heute so beliebten intensiven Inanspruchnahme des Kamerraumes.

Wenn nun zugunsten der Guttmanischen Hohlkugeln geltend gemacht wird, daß wegen ihrer großen Reaktionsoberfläche der zweite Gay-Lussac ganz fallen und sogar der erste in seinen Dimensionen wesentlich kleiner gehalten werden könnte, so ist die vorhin erwähnte Vorsichtsmaßregel außer Acht gelassen. Außerdem ist für die Absorption der nitrosen Dämpfe neben der Oberfläche ein größerer Aufwand an Reaktionsraum von nicht zu unterschätzender Bedeutung — man geht sogar vorteilhaft bis zu 4% des Kamerraumes —, und diesen mit Hohlkugeln ausfüllen, kann nur ein Krösus, der sich eine Schwefelsäurefabrik aus Liebhäberei baut, aber nicht, um damit Geld zu verdienen.

Weiter wird sich beim Einfüllen der Kugeln sicher ein großer Teil der Durchbohrungen verlegen, und dann ist auch die Innenwirkung der Kugeln sehr zweifelhaft, da die Gase lieber den bequemeren Weg um die Kugeln herum nehmen, als daß sie sich durch die engen Öffnungen hindurch zwängen.

Selbst wenn diese Annahme falsch wäre, so würden doch zum mindesten diejenigen Öffnungen, deren Verbindungsleitung senkrecht zur Bewegungsrichtung der Gase liegt, ohne weiteres für den Durchtritt der Gase nicht in Betracht kommen; in diesem Falle kann aber auch von einem Wirbeln

<sup>1)</sup> Vortrag gehalten am 21. Juni 1906 in der Versammlung des rheinisch-westfälischen Bezirksvereins in Gelsenkirchen.