

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 Kupfercyanür und Goldecyanür, 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 Hebewerke 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 Dekantationsgefäße laufen, wo man sich des Prinzips bedienen würde, welches angewendet wird, um Kesselspeisewasser, welches doppelkohlensäure 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 Dervaux, Reiser). 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 getrübbte 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 Aufstiegs, 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 Zinnoxydhydrat 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 getrübbter Flüssigkeit entgolden. 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 übereinstimmen 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, kalorimetriert worden waren, wobei die größte Abweichung der gefundenen Verbrennungswärme bei zwei Parallelversuchen 19 Kal. betrug.

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

Parr, der Erfinder des Verfahrens, brennbare Substanzen mittels des aus Natriumsuperoxyd enthaltenen Sauerstoffs zu verbrennen, hat in seiner ersten Veröffentlichung¹⁾ ausdrücklich seinen Apparat als geeignet bezeichnet, um bei jüngeren, gasreichen, amerikanischen Kohlen die Verbrennungswärme zu ermitteln. Parrs Beobach-

¹⁾ J. Am. Chem. Soc. 22, 646 (1900).

tungen, bei Verwendung von Natrium-superoxyd, 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 Publikation²⁾, 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 Natrium-superoxyd in der Patrone noch Weinsäure zugesetzt werden müsse, bei anthracitischen Kohlen außerdem noch Kaliumpersulfat. Unter Zugrundelegung seiner ursprünglichen Annahme, daß 73% der entwickelten Wärme herrühren 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 Mahler'schen Bombe gefundenen Werten ab. Aus dieser Tatsache zieht Lunge, der das Parrsche Verfahren eingehend beschreibt, den Schluß³⁾: „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.) —

Hempel⁴⁾ 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 Lunge⁵⁾ die außerordentliche Einfachheit und Leichtigkeit des Arbeitens mit dem Parrschen Apparate betonte.

Zwei Jahre später hat v. Konek als Resultat seiner Versuche mit dem Parrschen Kalorimeter angegeben⁶⁾, 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, 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 Verbrennungswärmen fortgesetzt und die Ergebnisse seiner Beobachtungen in seiner Inauguraldissertation⁷⁾ niedergelegt. In einem Auszuge aus dieser Arbeit⁸⁾ 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 Langbein⁹⁾, 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 Großmann¹⁰⁾ bei der Untersuchung von 14 verschiedenen Kohlenproben (worunter auch fossiles Holz und Braunkohle), daß nicht nur die Qualität des Natrium-superoxyds, 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

⁶⁾ Diese Z. **16**, 519 (1903).

⁷⁾ Zürich 1903.

⁸⁾ Diese Z. **16**, 911 (1903).

⁹⁾ Diese Z. **16**, 1075 ff. (1903).

¹⁰⁾ Diese Z. **18**, 1250 ff. (1905).

Tabelle III
für die Verbrennung von 0,5 g Kohle + 0,5 g Weinsäure + 1 Meßbecher Na₂O₂.

| Art der Kohle | Temperatur- zunahme im Parrschen Kalo- rimer vermindert um 0,832 ^o | | Korrektur für hygro- skopisches Wasser | Korrigierte Zu- nahme der Temperatur | | Mit Lunge-Groß- manns Faktor 1540 berechnete Verbrennungs- wärme für Rein- kohle | | Differenz von zwei Parallel- versuchen in Kalorien |
|---------------------------|---|------------|---|--|------------|---|------|--|
| | Versuch I | Versuch II | | Versuch I | Versuch II | | | |
| VI. Steinkohle | 4,754 | 4,662 | 0,009 | 4,745 | 4,653 | 7848 | 7696 | 152 |
| VII. Blackband | 3,480 | 3,528 | 0,001 | 3,479 | 3,527 | 7757 | 7864 | 107 |
| VIII. Glanzkohle | 5,166 | 5,082 | 0,002 | 5,164 | 5,080 | 8405 | 8269 | 146 |
| IX. Anthracit | 5,382 | 5,336 | 0,003 | 5,379 | 5,333 | 8550 | 8477 | 73 |
| X. Mattkohle | 5,242 | 5,206 | 0,001 | 5,241 | 5,205 | 8490 | 8432 | 58 |
| XI. Sandkohle | 5,407 | 5,326 | 0,001 | 5,406 | 5,325 | 8649 | 8519 | 130 |
| XII. Cardiffkohle | 4,960 | 4,980 | 0,001 | 4,959 | 4,979 | 8686 | 8721 | 35 |
| XIII. Cannelkohle | 5,196 | 5,292 | 0,003 | 5,193 | 5,289 | 8632 | 8790 | 158 |
| XIV. Reine Cannelkohle .. | 5,456 | 5,440 | 0,001 | 5,455 | 5,439 | 8781 | 8757 | 24 |

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 Natriumsuperoxyd, das mit der feingepulverten (lufttrocknen) Kohle innig gemischt werden muß.

Diese Schlußfolgerung steht nicht im Einklang mit den rechnerischen Ergebnissen der Einzelversuche von Großmann, die in dessen Inauguraldissertation¹¹⁾ beschrieben sind. Erstens weichen

bei seinen Parallelversuchen die aus den Einzelbeobachtungen mittels des Lunge-Großmannschen Faktors 1540 berechneten Verbrennungswärmen von 9 Steinkohlen in 5 Fällen um mehr als 100 Kal. voneinander ab, wie folgender Auszug aus der auf S. 34—35 der Großmannschen Dissertation enthaltenen Tabelle zeigt.

Zweitens ist die Übereinstimmung der aus den im Parrschen Kalorimeter beobachteten Mittelwerten mittels des gemeinsamen Faktors 1540 berechneten Verbrennungswärmen 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:

Parr hält sein Verfahren für brauchbar zur Kalorimetrierung sämtlicher Kohlen und des Petroleum 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 Parrschen Kalorimeter, Max Kohl, Präzisionsmechaniker, Chemnitz i. S., seinen Apparaten zurzeit noch mitgegeben wird.

Langbein hält die Parrsche Methode für unbrauchbar für Steinkohlen, Lunge und Großmann 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, Natriumsuperoxyd, in einer Parrschen 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 Verbrennungswärmen von Proben der verschiedenen Steinkohlengattungen (von den gasarmen Anthraciten bis zu den gasreichen Gasflammkohlen) mit den im Parrschen 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 Natriumsuperoxyds noch von dessen Körnung.

4. Welchen Einfluß die Vernachlässigung der Strahlungsverluste während des Versuchs auf die Endresultate der Kalorimetrierung im Parrschen Apparate ausübt.

5. Ob die Verbrennung von Steinkohlen im Parrschen 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 Natriumsuperoxyd, welches wir zur Ausführung der in Tabelle I zusammengestellten Versuche mit dem Parrschen Kalorimeter verwandten, war frisch von Kahlbaum bezogen und stellte die feinkörnige Handelsware dar. Es entsprach hinsichtlich

¹¹⁾ 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.

| Steinkohlenprobe | I Gasgehalt der Reinkohle | II In der Bombe Verbrennungswärmen | III Versuch I | IV Versuch II | V Temperatur- zunahme im Pär- schen Kalorimeter für 1 gr Kohle | VI Temperatur- Korrektur o C | VII Faktoren, berechnet mit ohne Korrektur | IX Mittlere Faktoren, berechnet mit ohne Korrektur | XI Verbrennungswär- men, berechnet mit Faktor 1570 (ohne Korrektur) | XII Mittel Kal. | XIII Δ von den Werten von Kolonne IV | XIV Verbrennungswär- men, berechnet mit Faktor 1560 (mit Korrektur) | XV Mittel Kal. | XVI Δ von den Werten von Kolonne IV |
|--------------------------|------------------------------------|---|---------------------|---------------------|--|---------------------------------------|--|--|---|-----------------------|---|---|----------------------|--|
| | | | | | | | | | | | | | | |
| Ruhranthracit | 9,6 | 9616 | 6923 | 6920 | 4,4278 4,4058 4,4338 | 4,4434 4,4338 | 1563 1571 1561 | 1567 | 6952 6917 | 6935 | + 15 | 6932 6917 | 6925 | + 5 |
| Ruhrkohlenbriketts | 17,1 | 7904 | 7892 | 7898 | 5,0560 5,0716 5,0638 | 5,0754 5,0716 | 1562 1562 1562 | 1562 | 7938 7938 | 7938 | + 40 | 7911 7917 | 7914 | + 16 |
| Ruhrkohlenbriketts ... | 18,3 | 7848 | 7845 | 7847 | 4,9760 4,9446 4,9603 | 5,0190 4,9824 5,0007 | 1577 1587 1575 | 1582 | 7812 7763 | 7787 | — 60 | 7816 7773 | 7795 | — 52 |
| Cardiffkohle | 18,4 | 8235 | 8231 | 8233 | 5,2000 5,2226 5,2113 | 5,2368 5,2446 5,2407 | 1583 1573 1570 | 1578 | 8164 8200 | 8182 | — 51 | 8169 8181 | 8175 | — 58 |
| Ruhrkohlenbriketts ... | 19,4 | 7797 | 7802 | 7800 | 4,9280 4,9660 4,9470 | 4,9766 4,9854 4,9610 | 1583 1572 1565 | 1577 | 7737 7734 | 7776 | — 24 | 7763 7706 | 7770 | — 30 |
| Ruhrkohlenbriketts ... | 20,5 | 7739 | 7752 | 7746 | 4,9260 4,9380 4,9320 | 4,9400 4,9632 4,9486 | 1572 1569 1561 | 1571 | 7734 7753 | 7744 | — 2 | 7706 7742 | 7724 | — 22 |
| Saarkohle Maybach ... | 32,4 | 7833 | 7827 | 7830 | 4,9680 4,9640 4,9660 | 5,0064 4,9900 5,0084 | 1576 1577 1569 | 1577 | 7800 7793 | 7797 | — 33 | 7810 7784 | 7797 | — 33 |
| Saarkohle Dudweiler .. | 32,7 | 8001 | 8003 | 8002 | 5,0960 5,1000 5,0980 | 5,1170 5,1308 5,1240 | 1570 1569 1558 | 1570 | 8001 8007 | 8004 | + 1 | 7983 8004 | 7994 | — 8 |
| Saarkohle Altenwald .. | 33,1 | 7638 | 7657 | 7648 | 4,8732 4,8652 4,8692 | 4,9100 4,9100 4,9100 | 1569 1572 1558 | 1571 | 7631 7638 | 7645 | — 3 | 7674 7660 | 7667 | + 19 |
| Saarkohle Dudweiler .. | 33,2 | 8050 | 8048 | 8049 | 5,1326 5,1626 5,1476 | 5,1630 5,1626 5,1626 | 1568 1559 1559 | 1564 | 8058 8105 | 8082 | + 33 | 8054 8054 | 8054 | + 5 |
| Saarkohle Altenwald .. | 34,6 | 7814 | 7801 | 7808 | 4,9888 5,1626 4,9888 | 5,0094 5,0320 5,0094 | 1559 1556 1559 | 1561 | 7832 7876 | 7854 | + 46 | 7815 7850 | 7833 | + 25 |
| Saarkohle König | 34,8 | 8015 | 8026 | 8021 | 5,1200 5,1220 5,1220 | 5,1580 5,1570 5,1540 | 1567 1566 1569 | 1567 | 8038 8042 | 8040 | + 19 | 8046 8045 | 8045 | + 24 |
| Saarkohle Brefeld | 34,8 | 8091 | 8078 | 8085 | 5,1180 4,9340 4,9340 | 5,1670 4,9658 4,9658 | 1580 1581 1571 | 1583 | 8035 7746 | 8023 | — 62 | 8040 8060 | 8050 | — 35 |
| Saarkohle Altenwald .. | 35,5 | 7806 | 7800 | 7803 | 5,0240 4,9640 4,9640 | 5,0648 4,9710 4,9710 | 1579 1581 1570 | 1581 | 7888 7746 | 7746 | — 57 | 7747 7755 | 7751 | — 52 |
| Saarkohle Altenwald .. | 36,5 | 7930 | 7934 | 7932 | 5,0120 5,0444 5,0444 | 5,0444 5,0444 5,0444 | 1583 1572 1566 | 1581 | 7869 7888 | 7879 | — 53 | 7901 7869 | 7885 | — 47 |
| Saarkohle Sulzbach ... | 36,9 | 8004 | 8001 | 8003 | 5,0880 5,0600 5,1188 | 5,1456 5,1188 5,1188 | 1573 1582 1563 | 1577 | 7944 7908 | 7966 | — 37 | 8027 7985 | 8006 | + 3 |
| Englische Flammkohle | 37,2 | 7741 | 7727 | 7734 | 4,9734 4,9930 5,0070 | 5,0022 5,0070 5,0070 | 1555 1549 1545 | 1552 | 7808 7839 | 7824 | + 90 | 7803 7811 | 7807 | + 73 |
| Saarkohle Heinitz | 37,4 | 7995 | 8003 | 7999 | 5,0520 5,0800 5,1060 | 5,0820 5,1060 5,1060 | 1583 1574 1567 | 1579 | 7932 7975 | 7954 | — 45 | 7928 7965 | 7947 | — 52 |

Abgerundetes Mittel sämtlicher Faktoren: 1570

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 Methode¹²⁾ im Lungen Nitrometer. Die am 6./2. gefundenen Werte waren folgende:

1 g Na_2O_2 gab, auf 0° und 760 mm reduziert, Sauerstoff:

| |
|------------------------|
| 137,78 ccm = 0,1970 g |
| 138,55 ccm = 0,1980 g |
| 136,71 ccm = 0,1954 g |
| 136,63 ccm = 0,1953 g |
| 136,63 ccm = 0,1953 g |
| 137,72 ccm = 0,1969 g, |

woraus sich der Gehalt des verwendeten Produktes an Na_2O_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 Parrschen Patrone: 0,845°, resp. 0,850, resp. 0,8478° (in einer anderen Patrone), während Grossmann im Mittel seiner Versuche 0,832° gefunden hatte. Diese 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 verfahren dabei genau nach der von Lunge und Grossmann¹³⁾ 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 Mahler¹⁴⁾ 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 Parrschen 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 Parrschen Apparate; Kolonne VII die aus den Werten von Kolonne V berechneten Beträge 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 den 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 Parrschen 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 ($5^\circ \times 10$ g) be-

¹²⁾ Inaug.-Diss.; Chem.-Ztg. 29, 137 (1905).

¹³⁾ Loc. cit.

¹⁴⁾ Etudes sur les Combustibles, 2. Aufl., S. 19 ff.

Tabelle II.

| Bezeichnung der Proben | Saarkohle Altenwald | Englische Flamm- kohle | Saarkohle Altenwald | Saarkohle Altenwald | Saarkohle Heimitz | Saarkohle Altenwald | Saarkohle König | Saarkohle Sulzbach | Saarkohle Brefeld | Dudweiler | Saarkohle Dudweiler | Saarkohle Maybach | Stein- kohlen- briketts | Stein- kohlen- briketts | Anthrazit | Stein- kohlen- briketts | Stein- kohlen- briketts | Englische Fettkohle |
|--|------------------------|------------------------------|------------------------|------------------------|----------------------|------------------------|--------------------|-----------------------|----------------------|-----------|------------------------|----------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------|
| Gasgehalt der Reinkohle | 34,6 | 37,2 | 35,5 | 33,1 | 37,4 | 36,5 | 34,8 | 36,9 | 34,8 | 32,7 | 33,2 | 32,4 | 20,5 | 19,4 | 9,6 | 18,3 | 17,1 | 19,4 |
| Verbrennungswärme der Reinkohle (berechnet aus den im kompromier- ten O gefundenen Werten) | 8320 | 8357 | 8366 | 8393 | 8394 | 8408 | 8453 | 8453 | 8471 | 8474 | 8475 | 8476 | 8566 | 8575 | 8581 | 8592 | 8657 | 8658 |
| Ohne Strahlungskorrektur gefun- dener Koeffizient | 1561 | 1552 | 1581 | 1571 | 1579 | 1581 | 1567 | 1577 | 1583 | 1570 | 1564 | 1577 | 1571 | 1577 | 1567 | 1582 | 1592 | 1578 |
| Mit Strahlungskorrektur gefundener Koeffizient | 1556 | 1546 | 1571 | 1557 | 1571 | 1569 | 1555 | 1554 | 1567 | 1562 | 1559 | 1567 | 1565 | 1566 | 1556 | 1571 | 1557 | 1571 |

gehen. Würde man dagegen mit dem von G r o ß - m a n n verwendeten Superoxyd und dem L u n g e - G r o ß m a n n s c h e n 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 P a r r s c h e n 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 Korngröße des verwendeten Natriumsuperoxyds, 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 Na_2O_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, geglüht und gewogen.

Tabelle III. Ergebnisse der Verbrennung von je 0,5000 g Kohle mit

| Steinkohlenprobe | I Gas- gehalt der Rein- kohle in % | II | | III | IV | V | | VI | VII | | VIII | IX | | X |
|-------------------------|--|--|-----------------|-------------|--------|---|--|-------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|-----------------------------------|------------------|------|
| | | In der kalorimetrischen Bombe gefundene Verbrennungswärmen | | | Mittel | Temperaturzunahme im Parrschen Kalori- meter für 1 gr Kohle | | ohne Korrektur | mit Korrektur | | Faktoren, berechnet | Mittlerer Faktor, berechnet | | |
| | | Ver- such I | Ver- such II | Kal. | | ohne ° C | mit ° 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 1510 1506 | 1516 1511 1501 | | 1513 | | 1509 |
| Ruhrmagerkohle I | 11,1 | 8344 | 8345 | 8345 | | 5,3844 5,3572 | 5,4120 5,3988 | | 1549 1557 | 1542 1545 | | 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 1547 1547 1549 1529 | 1544 1537 1540 1539 1519 | | 1546 | | 1536 |
| Ruhrmagerkohle III ... | 11,7 | 8312 | 8294 | 8303 | | 5,4034 5,3814 5,4014 | 5,4478 5,4018 5,4322 | | 1537 1543 1537 | 1524 1537 1528 | | 1539 | | 1530 |
| Ruhresskohle | 13,7 | 8448 | 8454 | 8451 | | 5,4530 5,4410 5,4530 | 5,4862 5,4798 5,4914 | | 1550 1553 1550 | 1540 1542 1539 | | 1551 | | 1540 |
| Ruhrfettkohle | 17,0 | 8247 | 8266 | 8257 | | 5,4468 5,4828 | 5,4818 5,5028 | | 1516 1506 | 1506 1501 | | 1511 | | 1504 |
| Cardiffkohle | 18,4 | 8235 | 8231 | 8233 | | 5,3584 5,3586 | 5,3894 5,3916 | | 1537 1537 | 1528 1527 | | 1537 | | 1528 |
| Ruhrfettkohle | 25,7 | 7511 | 7508 | 7510 | | 5,0360 5,0520 | 5,0634 5,0816 | | 1491 1487 | 1482 1478 | | 1489 | | 1480 |
| Saarkohle Altenwald ... | 33,1 | 7638 | 7657 | 7648 | | 5,0112 4,9612 | 5,0416 4,9996 | | 1526 1546 | 1517 1530 | | 1536 | | 1524 |
| Saarkohle Dudweiler ... | 33,2 | 8050 | 8048 | 8049 | | 5,3406 5,3126 | 5,3630 5,3442 | | 1507 1515 | 1501 1506 | | 1511 | | 1504 |
| Englische Flammkohle . | 35,8 | 7372 | 7378 | 7375 | | 4,8806 4,8326 | 4,9070 4,8886 | | 1511 1526 | 1503 1509 | | 1519 | | 1506 |
| Französische Flammkohle | 36,4 | 7864 | 7847 | 7855 | | 5,1558 5,1598 | 5,1818 5,1868 | | 1524 1522 | 1516 1514 | | 1523 | | 1515 |

Abgerundetes Mittel sämtlicher Faktoren: **1530 1520**

Tabelle 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 |

Abgerundetes Mittel sämtlicher Faktoren: **1515 1510**

0,5000 g Weinsäure und einem Meßbecher feingepulvertem Natriumsuperoxyd.

| XI | XII | XIII | XIV | XV | XVI | XVII | XVIII | XIX | XX | XXI | XXII | XXIII |
|--|--|--|---|---|-------------|---|--|-------------|---|---|-------------|---|
| Gewicht d. unver- brannt- en Kohlen- stoffs | Verbren- nungs- wärmen (8100) d. unverbr. Kohlen- stoffs | Berech- nete "wahre" Tempera- turzunah- men | Berech- nete "wahre" Fak- toren | Verbrennungs- wärmen, berech- net mit Faktor 1530 (ohne Korr.) | | Δ von den Werten von Kol. IV | Verbrennungs- wärmen, berech- net mit Faktor 1520 (mit Korr.) | | Δ von den Werten von Kol. IV | Verbrennungs- wärmen, berech- net mit wahrem Faktor 1500 | | Δ von den Werten von Kol. IV |
| mg | Kal. | ° C | | Einzel- versuche | Mittel | Kal. | Einzel- versuche | Mittel | Kal. | Einzel- versuche | Mittel | Kal. |
| 3,8 | 30,8 | 4,6508 | 1488 | 6955 7010 7029 | 6998 | + 78 | 6937 6962 7006 | 6968 | + 48 | 6976 | 6976 | + 56 |
| 6,4 | 51,8 | 5,4665 | 1526 | 8238 8197 | 8218 | —127 | 8226 8206 | 8216 | —129 | 8200 | 8200 | —145 |
| | | | | 8198 8247 8244 | 8252 | — 84 | 8203 8243 8228 | 8249 | — 67 | | 8321 | — 15 |
| 5,6 | 45,4 | 5,5473 | 1503 | 8231 8342 | | | 8232 8340 | | | 8321 | | |
| | | | | 8267 8234 | 8255 | — 48 | 8281 8211 | 8250 | — 53 | 8216 | 8216 | — 87 |
| 4,8 | 38,9 | 5,4773 | 1514 | 8264 | | | 8257 | | | | | |
| | | | | 8343 8325 | 8337 | —114 | 8339 8329 | 8338 | —113 | | 8366 | — 85 |
| 8,2 | 66,4 | 5,5773 | 1515 | 8343 | | | 8347 | | | 8366 | | |
| 2,8 | 22,7 | 5,5121 | 1498 | 8333 | | | 8334 | | | 8268 | | |
| 1,8 | 14,6 | 5,5226 | 1495 | 8388 | 8360 | + 103 | 8364 | 8349 | + 92 | 8284 | 8276 | + 19 |
| 6,4 | 51,8 | 5,4583 | 1508 | 8198 | | | 8192 | | | 8187 | | |
| 4,2 | 34,0 | 5,4369 | 1515 | 8198 | 8198 | — 35 | 8195 | 8194 | — 39 | 8155 | 8171 | — 62 |
| 2,2 | 17,8 | 5,0924 | 1475 | 7705 | | | 7704 | | | 7638 | | |
| 2,2 | 17,8 | 5,1056 | 1471 | 7729 | 7717 | + 207 | 7724 | 7714 | + 204 | 7658 | 7648 | + 138 |
| 3,2 | 25,9 | 5,0761 | 1507 | 7667 | | | 7663 | | | 7614 | | |
| 5,0 | 40,5 | 5,0531 | 1514 | 7591 | 7629 | — 19 | 7599 | 7631 | — 17 | 7580 | 7597 | — 51 |
| 4,2 | 34,0 | 5,4084 | 1488 | 8171 | | | 8152 | | | 8113 | | |
| 5,1 | 41,3 | 5,3994 | 1490 | 8128 | 8150 | + 101 | 8123 | 8138 | + 89 | 8099 | 8106 | + 57 |
| 4,7 | 38,1 | 4,9581 | 1487 | 7467 | | | 7459 | | | 7437 | | |
| 4,7 | 38,1 | 4,9394 | 1493 | 7394 | 7432 | + 57 | 7431 | 7445 | + 70 | 7409 | 7423 | + 48 |
| 4,6 | 37,3 | 5,2315 | 1502 | 7888 | | | 7876 | | | 7847 | | |
| 5,5 | 45,0 | 5,2470 | 1497 | 7894 | 7891 | + 36 | 7884 | 7880 | + 25 | 7870 | 7859 | + 3 |

1500

einem Meßbecher feingepulvertem Natriumsuperoxyd und 1,0000 g Kaliumpersulfat.

| | | | | Mit Faktor 1510 berechnete Ver- brennungswär- men | | | Mit Faktor 1510 berechnete Ver- brennungswär- men | | | Mit "wahrem" Faktor 1500 be- rechnete Ver- brennungswär- men | | |
|-----|------|--------|------|--|-------------|------|--|-------------|------|--|-------------|------|
| 5,3 | 42,9 | 4,6782 | 1479 | 6949 | 6949 | + 29 | 6976 | 6976 | + 56 | 7017 | 7017 | + 97 |
| 6,1 | 49,4 | 5,6019 | 1492 | 8346 | | | 8359 | | | 8403 | | |
| 4,0 | 32,4 | 5,5787 | 1495 | 8326 | 8336 | — 9 | 8358 | 8359 | + 14 | 8368 | 8386 | + 41 |
| 4,5 | 36,5 | 5,5408 | 1514 | 8272 | 8272 | — 64 | 8293 | 8293 | — 43 | 8311 | 8311 | — 25 |
| 2,7 | 21,9 | 5,5059 | 1508 | 8296 | 8296 | — 7 | 8271 | 8271 | — 32 | 8259 | 8259 | — 44 |

1500

Der Gewichtsverlust ergab die Menge des bei Kalorimetrierung mittels Natriumsuperoxyds unverbrannt 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 unverbrannt gebliebenen Anteils der Kohlenprobe und korrigierten dementsprechend die im Parrschen 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 gemahlten Natriumsuperoxyd 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 Natriumsuperoxyds (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 ersteren Faktoren berechneten Verbrennungswärmen von den in der kalorimetrischen Bombe gefundenen nicht kleiner geworden, und die größten Differenzen betragen fast $+2\%$ 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 Natriumsuperoxyd anwandten und jede dieser Proben ($\frac{1}{2}$ g Kohle) je einmal mit 12 g Na_2O_2 und $\frac{1}{2}$ g Weinsäure verbrannten und dann noch zweimal die Verbrennung der Probe mit 11 g Superoxyd, $\frac{1}{2}$ 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 | II | III | IV | V | VI | VII | IX | VIII |
|----------------------------|---|---|---|--------------------------|--|--|------------------------|------------------------|------------------|
| | Gas- gehalt der Rein- kohle | In der Bombe gefundene Ver- brennungswärmen | kalorimetrischen Bombe gefundene Ver- brennungswärmen | | Menge des Natriumsuper- oxyds für jeden Versuch | Temperaturzunahme im Parrschen Kalorimeter für 1 g Kohle | | Faktoren, berechnet | |
| | % | Ver- such I Kal. | Ver- such II Kal. | Ver- such III Kal. | g | ohne Korrektur °C | mit Korrektur °C | ohne Korrektur | mit Korrektur |
| Ruhresskohle | 13,7 | 8448 | 8454 | 8451 | 12 | 5,4560 | 5,4760 | 1549 | 1543 |
| | | | | | 12 + $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ | 5,5600 | 5,6024 | 1520 | 1508 |
| | | | | | 11 + $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ | 5,5380 | 5,5800 | 1526 | 1515 |
| | | | | | 12 | 4,9372 | 4,9732 | 1549 | 1537 |
| Saarkohle Altenwald | 33,1 | 7638 | 7657 | 7648 | 11 + $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ | 5,0872 | 5,1188 | 1503 | 1493 |
| | | | | | 11 + $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ | 5,0732 | 5,1178 | 1508 | 1494 |
| | | | | | 12 | 5,2726 | 5,3296 | 1527 | 1510 |
| Saarkohle Dudweiler | 33,2 | 8050 | 8048 | 8049 | 11 + $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ | 5,3586 | 5,3776 | 1502 | 1497 |
| | | | | | 11 + $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ | 5,4106 | 5,4222 | 1487 | 1484 |
| | | | | | 12 | 5,1698 | 5,1916 | 1519 | 1513 |
| Französische Flammkohle... | 36,4 | 7864 | 7847 | 7855 | 11 + $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ | 5,2218 | 5,2534 | 1539 | 1495 |
| | | | | | 11 + $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ | 5,2220 | 5,2530 | 1539 | 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 Natrium-superoxyd 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 Parrschen 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 Parrschen Apparate berechneten Verbrennungswärmen von den in der kalorimetrischen Bombe gefundenen Werten nicht kleiner sind, als die mit Hilfe der unkorrigierten Faktoren ermittelten, läßt uns vermuten, daß das Parrsche Verfahren mit einem methodischen Fehler behaftet ist. Die Tatsache, daß bei Berücksichtigung der Korrekturen für Strahlungsverluste während des Versuchs und für unverbrannt gebliebene Kohle die Differenzen der Ergebnisse der Parallelversuche abnehmen, ohne daß die Abweichungen der so gefundenen Mittelwerte von den in der kalorimetrischen Bombe gefundenen Verbrennungswärme kleiner werden, können wir uns nur erklären durch die Annahme, daß in der Parrschen Patrone nicht der gesamte Kohlenstoff der Kohlen zu Kohlensäure verbrennt (die sich mit Na_2O_2 unter Sauerstoffentwicklung zu Na_2CO_3 verbindet), sondern daß daneben noch — vielleicht lokal — unvollständige Verbrennungen einhergehen. Eine ähnliche Vermutung (mit Bezug auf die Weinsäure) äußert schon Offerhaus (Dissertation, S. 15).

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

Magerkohle im Parrschen 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 worden¹⁵⁾, weshalb dort die elektrische Zündung auch beim Parrschen 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 Parrschen Kalorimeter berechnet, ist für ein und dieselbe Kohle nicht nur abhängig von der Qualität des Natrium-superoxyds (seinem Inhalte an Na_2O_2 und H_2O), 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 Parrschen Kalorimeter gefundenen Verbrennungswärmen, von den in der kalorimetrischen Bombe bestimmten sind bei Verwendung von hochgrädigem Natrium-peroxyd des Handels nicht größer, als bei Benutzung von feingepulvertem Superoxyd. Sie werden am

¹⁵⁾ Norton, Laboratory Notes on Heat Measurements, Boston 1902.

feingepulvertem Natriumsuperoxyd, 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 unver- brannten Kohlen- stoffs | Verbren- nungs- wärme (8100) desselb. | Berechnete „wahre“ Temperatur- zunahmen | Berech- nete „wahre“ Faktoren | Verbren- nungswärme, ber. mit Faktor 1515 (ohne Korr.) | d von den Werten von Kol. IV | Verbren- nungswärme ber. mit Faktor 1500 (mit Korr.) | d' von den Werten von Kol. IV | Verbren- nungswärme, ber. mit „wahrem“ Faktor 1495 | d'' von den Werten von Kol. IV |
| | | mg | Kal. | ° C | | Kal. | Kal. | Kal. | Kal. | Kal. | Kal. |
| 1549 | 1543 | 2,2 | 17,8 | 5,4991 | 1537 | (8375) | — 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 Natriumsuperoxyd 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 Turmfüllungen¹⁾.

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 Heinz anknüpfen, in welcher es heißt, daß die wichtigsten Teile eines Kammer-systems, 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 Langerohrmannschen Platten die Guttmannschen 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 Guttmannsche 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 Kammerraum bei einer Zugabe an Reaktionsraum in den Türmen um ein Vielfaches davon eingeschränkt werden kann.

Ein Füllmaterial für Glover- und Gay-Lussactürme 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 Kammer-system 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 Kammerraumes.

Wenn nun zugunsten der Guttmannschen 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 Kammerraumes —, und diesen mit Hohlkugeln ausfüllen, kann nur ein Krösus, der sich eine Schwefelsäurefabrik aus Liebhaberei 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 Verbindungslinie 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

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