

Aber nicht nur als Baumwollfarbstoff, sondern auch als Wollfarbstoff findet dieses Produkt allgemeine Anerkennung. Bemerkenswert ist die Schönheit und Echtheit der mit Thioindigoscharlach hergestellten Besatztuche.

Über die Parrsche Methode zur Bestimmung der Verbrennungswärme von Steinkohlen.

VON S. W. PARR.

(Eingeg. d. 23./1. 1906.)

Unter der vorstehenden Überschrift sind in dieser Zeitschrift wiederholt Abhandlungen erschienen. Die Verff. haben in einigen Fällen den Prozeß mehr oder weniger scharf kritisiert. Dr. L u n g e, der zuerst und meines Wissens auch zuletzt über den Gegenstand schrieb, hat stets daran festgehalten, daß die Methode für technische Zwecke von Wert sei. In der Hoffnung, daß ich zu dieser Frage einen Beitrag liefern kann, der seine Auffassung rechtfertigt, teile ich folgende Ergebnisse meiner Erfahrung mit.

Ein Überblick über die Streitfrage erübrigt sich wohl, da ein solcher in einem kürzlich er-

schienenen Artikel von Constam und Rougeot¹⁾ enthalten ist. Umsomehr muß aber in der folgenden allgemeinen Besprechung Stellung gegen über der Kritik genommen werden.

Zunächst ist es ungünstig, daß beim Experimentieren mit verschiedenen Proben von Natriumperoxyd die durch das Material absorbierte Feuchtigkeit nicht festgestellt wurde. Alle Ergebnisse, die sich auf Versuche mit Natriumperoxyd stützen, das gesiebt, gemahlen oder in einer anderen, die Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft gestatten- den Weise behandelt worden ist, sind fraglich. Bei der Aufnahme von Feuchtigkeit durch Natriumperoxyd bildet sich $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ²⁾, und diese Verbindung bildet bei der hohen Reaktionstemperatur NaOH unter Wärmeentwicklung. Die Tatsache der Wärmezunahme kann leicht durch folgenden Versuch nachgewiesen werden. 10 g Natriumperoxyd wurden auf ein Uhrglas geschüttet und während einer Stunde der Luft eines feuchten Raumes ausgesetzt. Die Menge der aufgenommenen Feuchtigkeit betrug annähernd 0,5 g, wie aus der Gewichtszunahme hervorging. Dieses Material wurde dann unter bestimmten Bedingungen zu einer Verbrennung verwendet, so daß ein Vergleich möglich war mit der Temperaturerhöhung, die sich ergab, wenn das Natriumperoxyd der feuchten Luft nicht ausgesetzt war. Die Ergebnisse sind aus Tafel 1 zu ersehen:

Tafel 1.
Wirkung der absorbierten Feuchtigkeit.

Natriumperoxyd	Brennstoff	Temperaturerhöhung	
		im Ganzen	im Durchschnitt
10 g $\text{Na}_2\text{O}_2 + 0,45$ g H_2O	0,5 g Benzoesäure	2,377°	2,374°
10 g $\text{Na}_2\text{O}_2 + 0,44$ g H_2O	0,5 g „	2,370°	
10 g Na_2O_2 ohne H_2O	Durchschnitt von 8 Proben	2,180°	2,180°
Temperaturerhöhung infolge der Absorption von H_2O			0,194°

Beim Experimentieren mit den durch Sieben des gewöhnlichen Natriumperoxyds erhaltenen feineren Substanz erzielt man meist bessere Resultate. Dasselbe gilt für Natriumperoxyd, das in einem Mörser fein gestoßen ist. Aber in diesem fein gemahlenden Zustande nimmt es auch in höherem Maße Feuchtigkeit auf. Dies sollte in der Praxis mehr beachtet werden. In den Vereinigten Staaten ist deshalb von den Fabrikanten für Natriumperoxyd ein besonderes Verbrennungsverfahren vereinbart, um ein Peroxyd zu gewinnen, das möglichst frei von Wasser und Kohlensäure ist. Dieses Produkt wird luftdicht versiegelt in Zinnbüchsen von solcher Größe aufbewahrt, daß der ganze Inhalt auf einmal in den Glasbehälter entleert werden kann,

aus dem es weiter verwendet wird. Dadurch ist es möglich gewesen, ein Produkt von außerordentlicher Gleichmäßigkeit zu verwenden, wie eine fortgesetzte Reihe von Versuchen beweist, die sich über die letzten 4 Jahre erstreckt, seit dieses Material erhältlich ist. Es sei ferner darauf hingewiesen, daß auch viel von der Art des Verschlusses abhängt. Flaschen mit den besten geschliffenen Glasstöpseln sind für diesen Zweck nicht zu gebrauchen. Ein Krug mit Hebelverschluß, ähnlich dem der Bierflaschen, ist bis jetzt allein als brauchbar befunden worden. In der folgenden Zusammenstellung ist ein Vergleich zwischen dem Peroxyd, das unter den oben beschriebenen Bedingungen aufbewahrt war, und dem besten sonst erhältlichen Material gezogen.

Tafel 2.

Vergleich zwischen Natriumperoxyd verschiedener Bezugsquellen.

Material	Temperaturerhöhung
Na_2O_2 von d. Standard Calorimeter Co. . . . Mittel von 8 Proben	2,180°
Na_2O_2 von König & Co., Leipzig-Pl. „ „ 8 „	$\left\{ \begin{array}{l} 2,223^\circ \\ 2,213^\circ \end{array} \right\}$ 2,218 im Durchschnitt
Höhere Ziffer für das deutsche Peroxyd	0,038°

¹⁾ Diese Z. 19, 1796 (1906).

²⁾ J. chem. soc. 14, 267a.

Von einigen Forschern sind zahlreiche Versuche gemacht worden, um festzustellen, welchen Einfluß die wechselnden Mengen des im Peroxyd enthaltenen Sauerstoffs haben, d. h. des für die Verbrennung disponiblen. Während, wie sich später zeigen wird, die gewöhnlichen Verschiedenheiten an diesem Elemente im Natriumperoxyd bei den Resultaten keine bedeutende Rolle spielen, ist der in den verschiedenen Peroxyden der Tafel 2 disponible Sauerstoff, wie Tafel 3 zeigt, besonders bestimmt worden. Aus diesen Ergebnissen ist ersichtlich, daß das Peroxyd der Tafel 3, welches das geringste Volumen Sauerstoff entwickelt (153 ccm per g), in Tafel 2 die höhere Wärmeziffer ergibt; dies bildet eine Bestätigung für die Annahme, daß das Natriumperoxyd nach Absorption von Feuchtigkeit die Formel $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ hat und bei der Verbrennung eine Wärmeentwicklung ergibt.

Tafel 3.

Vergleich des disponibeln Sauerstoffs im Natriumperoxyd bei gleicher Temperatur und gleichem Druck.

Bezugsquelle	Menge	Volumen des dispon. Sauerstoffs.	Volumen des Sauerstoffs pro g Na_2O_2
Na_2O_2 von der Standard Calorimeter Co. . . .	2,445	407,2	166
aus East Moline Illinois	3,680	612,8	166
Na_2O_2 von Dr. H. König & Co., Leipzig-Pl. . .	2,668	408,1	153
	2,435	369,8	152

Zweitens ist wohl klar, daß eine totale Verbrennung des Materials nötig ist, ehe eine genaue Untersuchung des Prozesses vorgenommen werden kann. Es wurde bald gefunden, daß bei manchen Kohlearten eine totale Verbrennung nicht mit Natriumperoxyd allein erreicht werden konnte³⁾. Die zuerst vorgeschlagene Anwendung von Weinsäure und Kaliumpersulfat wurde bald gegen Substanzen vertauscht, die viel besser zur Verstärkung der Oxydation beitragen. Es fehlt leider an Raum, um all die Untersuchungsergebnisse über die verschiedenen Substanzen zu veröffentlichen. Man suchte nach einem möglichst hohen Verbrennungsgrad mit geringster Temperaturerhöhung durch die hinzugefügte chemische Substanz. Zwei Teile Kaliumpersulfat und ein Teil Ammoniumpersulfat bilden eine ausgezeichnete Mischung, und mit dieser Mischung wurden sehr wertvolle Resultate mit Naphthalin ermöglicht. Kaliumchlorat oxydierte ebenso energisch, wenn nicht stärker wie die Persulfatmischung und wurde, da es einen geringeren Wärmewert hat, als bestgeeignete aller Substanzen befunden, um dem Natriumperoxyd als Verbrennungsverstärker hinzugefügt zu werden. Die Methode zur Feststellung des Wärmewertes dieser Substanzen wird weiter unten noch besprochen werden.

³⁾ J. Am. Chem. Soc.

Drittens liegt, wenn wir annehmen, daß eine vollkommene Verbrennung stattfinden kann, der wichtigste Punkt des Prozesses in der Beständigkeit des Faktors von 73%, welcher das Verhältnis zwischen der normalen Verbrennungswärme und der Gesamtwärme der Reaktion mit Natriumperoxyd für Kohle und Wasserstoff darstellt. Das heißt von der Gesamtwärme, die durch die Reaktion zwischen Kohle und Natriumperoxyd erzeugt wird, sind 73% auf die Bildung von CO_2 zurückzuführen, und 27% stellen die Wärme der Verbindung zwischen CO_2 und Na_2O_2 dar. Dieselbe Konstante von 73% muß sich auch bei der Reaktion mit Wasserstoff ergeben, wenn der Prozeß überhaupt auf Substanzen angewendet werden soll, die wechselnde Mengen dieser Elemente enthalten.

Um dies zu bestimmen wurden Verbrennungen mit Zuckerkohle und Naphthalin gemacht. Bei einigen früher, 1902, ausgeführten Versuchen ergaben 8 Verbrennungen von reiner Zuckerkohle einen Durchschnitt für die gesamte angegebene Wärme von 11 021 Einheiten. Wenn wir 8080 als richtigen Faktor für Kohlenstoff annehmen, ergibt sich ein Verhältnis von 8080/11021 oder 73,3%. Während des letzten Jahres wurde eine Reihe ähnlicher Versuche unter Beobachtung der äußersten Sorgfalt in allen Einzelheiten gemacht. Kaliumchlorat diente als Oxydationsverstärker. Die sehr geringe Menge Kohle, welche bei Anwendung dieser Substanz nicht verbrannte, wurde durch Sammeln in einem Goochtiigel und Wägen bestimmt. Da fein zerkleinerte Kohle außerordentlich hygroskopisch ist, wurde die enthaltene Feuchtigkeitsmenge bestimmt, um das genaue Gewicht der verbrannten Kohle festzustellen. Anstatt wie gewöhnlich die Kohle mit Chlorgas und durch Waschen zu reinigen, wurde sie zum Vergleich in einem Calorimeter vom Mahler-Atwater-Typ, das mit Platin ausgekleidet war, verbrannt. Beim Nach-eichen dieses Instrumentes mit Naphthalin ergab das beste erhältliche Material von Merck und Kahlbaum 0,16 resp. 0,13% Schwefelgehalt. Ein ausgedehnter Reinigungsprozeß wurde nun vorgenommen, bis das Naphthalin von dieser Verunreinigung frei war. Die Verbrennungen mit beiden Instrumenten wurden in einem Raum unter Temperaturkontrolle vorgenommen und alle möglichen Vorsichtsmaßregeln zur Erzielung genauer Ergebnisse getroffen. Das Wasseräquivalent des Parrapparats, wie es durch die „Electric Resistance method of Pfandler“⁴⁾ bestimmt ist, war 135 g oder für das Ganze 2135 g. Dies stimmte auch mit der Berechnung aus dem Gewicht der Legierung überein. Der Wärmewert des Kaliumchlorats wurde durch Versuche zu 0,04° für $\frac{1}{2}$ g gefunden. Die Resultate sind in Tafel 4 (siehe S. 972) wiedergegeben.

Hieraus ist ersichtlich, daß das Verhältnis der normalen Verbrennungswärme zur Gesamtwärmemenge der Reaktion zwischen Kohle und Natriumperoxyd 72,8% ist.

Bisher haben sich die Diskussionen über diesen Gegenstand lediglich auf die mit den Faktoren gemachten Erfahrungen bezogen, und tatsächlich waren zur Zeit der ersten Versuche in den Jahren

⁴⁾ Physical Review 1902.

Tafel 4.

Verbrennung von Zuckerkohle unter Verwendung von 10 g Na_2O_2 und 0,5 g KClO_3 .

Verbrannte Kohle, abzüglich Asche, Feuchtigkeit und unverbrannte Kohle	Gesamt- Temperatur- erhöhung unter Berücksichtigung der Ausstrahlung	Korrektur für Chlorat, Draht u. Feuchtigkeit 0,040 + 0,008 + 0,006 +	Berichtigte Temperatur- erhöhung	Gesamtwärme für 1 Kilo $t \times 2135$ Gewicht d. Kohle	Verhältnis des Mahlerbomben- Wertes zu der Ge- samtwärme vom Farrcalorimeter 82,18 Gesamtwärme
0,4655	2,515	0,054	2,461	11 280	72,80
0,4637	2,541	0,054	2,487	11 310	72,65
0,4706	2,538	0,054	2,484	11 265	72,95
0,4718	2,550	0,054	2,496	11 290	72,75
Durchschnitt:				11 286	72,8

1898—99 keine Zahlen erhältlich, auf welche man theoretische Betrachtungen hätte gründen können. Seither hat de Forcrand⁵⁾ die molekulare Bildungswärme von Na_2O_2 zu 119,8 bestimmt. Es ist deshalb von Interesse, unter Verwendung dieses Wertes für Natriumperoxyd das theoretische Verhältnis zu berechnen. Wenn wir die Reaktion darstellen wie folgt: $2\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{C} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O}$, ergibt sich daraus:

$$\frac{(100,3 + 272,6) - 2(119,8)}{12} = 11,108.$$

Wenn wir diesen Wert als Kilowärmeeinheiten auf den zugrunde gelegten Faktor von 8080 beziehen,

haben wir das Verhältnis von $\frac{8080}{11\,108}$ oder 72,74%.

Bei Verwendung von Wasserstoff handelt es sich auch darum, das Verhältnis zwischen der Verbrennungswärme des Wasserstoffs und der Gesamtwärme der Reaktion, welche auch die durch die Verbindung des Wassers mit Natriumperoxyd erzeugte Wärme einschließt, festzustellen. Dieser Faktor ist jedoch nicht so leicht zu finden wie bei Verwendung von Kohle. Das zu diesem Zweck geeignete Material ist Naphthalin, C_{10}H_8 , weil es in die Reaktion außer dem Wasserstoff nur Kohlenstoff bringt. Beim Studium dieses Teils unserer Untersuchung muß beachtet werden, daß mit der Verbrennung des Wasserstoffs zugleich die der Kohle erfolgt, und daß wir es demzufolge nicht mit Na_2O_2 allein, sondern mit $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ als dem Verbrennungsprodukt der Kohle zu tun haben. Ferner kann mit Naphthalin eine vollkommene Verbrennung nur erreicht werden durch Hinzufügen eines Mittels, welches die Verbrennung beschleunigt und freien Sauerstoff ergibt. Diese Punkte beeinflussen die weiter unten gegebene Diskussion der theoretischen Werte. Bei den Versuchen wurde die Verbrennung mit einer Mischung von Kaliumpersulfat und Ammoniumpersulfat im Verhältnis von 2 zu 1 vorgenommen, wie bereits oben angegeben. Um den Wärmewert dieses Stoffes zu erlangen, wurde eine ganze Reihe von Verbrennungen ausgeführt, unter Verwendung einer sich gleichbleibenden Menge Naphthalin und wechselnder Mengen Persulfat, die um je $\frac{1}{2}$ g von 1 bis $2\frac{1}{2}$ g erhöht wurden. Untenstehende Tabelle zeigt die Methode zur Feststellung des Wärmewerts für

$\frac{1}{2}$ g der Persulfatmischung. Die Ergebnisse sind reihenweise angeordnet, um auf einen Blick die größten Schwankungen in den ermittelten Wärmemengen für jede Verbrennung anzugeben.

Tafel 5.

Feststellung des Wärmewertes für das (zur Beschleunigung der Verbrennung) zugesetzte Persulfat.

Chemische Konstanten	Gesamte Wärmeehöhung			
	1 g Per- sulfat	1,5 g Per- sulfat	2 g Per- sulfat	2,5 g Per- sulfat
annähernd 10 g (ge- messen) Na_2O_2 und	1,634	1,827	2,022	2,214
0,2 g reines Naph- thalin C_{10}H_8	1,635	1,828	2,022	2,220
	1,636	1,829	2,024	2,222
	1,636	1,830	2,025	2,226
		1,837	2,028	2,229
		1,838	2,030	2,231
		1,839	2,030	2,233
			2,032	2,241
Durchschnitt:	1,635	1,832	2,026	2,225
Unterschied:		0,197	0,194	0,199

Durchschnitt der Unterschiede: 0,197.

Nach dieser Tafel ist der Wärmewert für $\frac{1}{2}$ g Persulfatmischung zu 0,197 anzunehmen. Diesen Wert führen wir nun in eine Reihe von Verbrennungen ein (Tafel 6), um die gesamte Wärme für die Verbrennung von Naphthalin zu erlangen. Diese Verbrennungen brauchen nicht notwendigerweise von denen in Tafel 5 verschieden zu sein; es sind deshalb einige dieser Versuchsreihen benutzt worden. Die erste und letzte Reihe in Tafel 6 stellt den Durchschnitt von 4, die anderen den von 8 Verbrennungen dar. Ferner sind in jedem Fall die höchsten und niedrigsten Resultate gegeben, um die Übereinstimmung der Wärmeeinheiten zu zeigen.

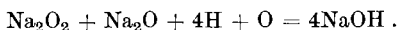
Wir haben daher bei der Naphthalinverbrennung für Kohle sowohl als Wasserstoff ein Verhältnis von 73,2%, d. h. die wirkliche Verbrennungswärme bei Bildung von CO_2 und H_2O ist 73,2% der gesamten angezeigten Reaktionswärme. Das ist ein wenig höherer als der für Kohle allein gefundene Wert; er kommt diesem Faktor aber so nahe, daß die Annahme des ursprünglich angenommenen Faktors von 73% für beide Verbrennungsarten gerechtfertigt erscheint.

⁵⁾ Compt. r. d. Acad. d. sciences 128, 1449.

Tafel 6.
Verbrennungskonstante für Naphthalin.

Persulfat- Mischung g	Gehalt an Naphthalin $C_{10}H_8$	Gesamte Temperatur- erhöhung unter Berücksichtigung der Strahlung		Durch- schnitt- liche Gesamt- erhöhung	Abzug des Ver- brennungs- zusatzes	Korrigierte Tem- peratur	Gesamte ermittelte Wärme per kg $t \times 2135$ Gewicht	Verhältnis von 9692 zur gesamten Wärme
		niedrigste	höchste					
1,0	0,2	1,634	1,636	1,635	0,384	1,241	13250	73,1
1,5	0,2	1,827	1,839	1,832	0,591	1,241	13250	73,1
2,0	0,2	2,022	2,032	2,026	0,788	1,238	13220	73,3
2,5	0,2	2,214	2,241	2,225	0,985	1,240	13240	73,2
2,0	0,25	2,313	2,350	2,333	0,788	1,545	13190	73,4
2,5	0,25	2,527	2,528	2,531	0,985	1,546	13200	73,4
Durchschnitt:								73,25

Wenn wir nun versuchen, für Wasserstoff einen theoretischen Wärmewert auszurechnen, müssen wir uns erst klar werden, welche Elemente bei dieser Wärmereaktion auftreten. Das ganze Verhalten dieser Substanz deutet darauf hin, daß die wesentliche Reaktion folgende ist:



Wenn wir die gefundene Wärme nach dieser Reaktion berechnen, würden wir von den angewandten Faktoren abhängige, erheblich schwankende Resultate erzielen. Unter Anwendung von Thom-
sens Wert für NaOH = 101,9 würden wir

$$\frac{4(101,9) - (119,8 + 100,3)}{4} = 46\,875$$

erhalten. Wenn wir das Verhältnis mit 34 460 als Faktor für Wasserstoff darstellen, ergibt sich

$$\frac{34\,460}{46\,875} = 73,5$$

Wenn wir an Stelle von Thom-
sens Faktor für NaOH den Berthelotschen 102,7, einsetzen, würden wir erhalten

$$\frac{4(102,7) - (119,8 + 100,3)}{4} = 47\,675,$$

und dies nun wieder auf den Wasserstofffaktor von 34 460 bezogen, ergibt für letzteren 72,3%. Wir können hier nicht die Unterschiede zwischen Berthelots und Thom-
sens Faktor besprechen, aber wenn wir von den mit beiden Fak-

toren erzielten Resultaten den Durchschnitt nehmen, erhalten wir 72,9 als prozentualen Faktor für Wasserstoff.

Wenn wir annehmen, daß das Verhältnis von 73% den Wärmewert für die Verbrennung von Wasserstoff darstellt, so können wir daraus entweder die Wärme, die aus der Absorption des bei der Verbrennung gebildeten Wassers auftritt, berechnen, oder die Wärme, die bei der Absorption von Wasser entsteht, das bereits im Material enthalten war, und welches wir als „Verbindungswasser“ bezeichnen könnten. So würde die Wärme (W), welche sich bei der Absorption des bei der Verbrennung von 1 kg Wasserstoff gebildeten Wassers ergibt, durch folgende Formel dargestellt sein;

$$W = \frac{34\,460}{0,73} - 34\,460; \text{ also } W = 12\,748.$$

Ein Neuntel dieser Zahl, also 1416 Wärmeeinheiten, würde dann den Absorptionswert für 1 kg Wasser darstellen.

Da das Wasseräquivalent des Apparates 3135 g ist, ist es klar, daß die Temperaturerhöhung pro Gramm des im Apparat verwendeten Wassers 0,663° sein würde. Bei Verbrennungen von Benzoesäure würde der Korrektionsfaktor für das in 5 g enthaltene Wasser 0,097° sein, entsprechend 2 Mol. oder 29,5 % Verbindungswasser. Wenn wir diese Korrektion auf eine Reihe von Verbrennungen auf Benzoesäure anwenden und dabei auch die 0,5 g Chlorat wie in Tafel 4 berücksichtigen, erhalten wir folgende Resultate:

Tafel 7.

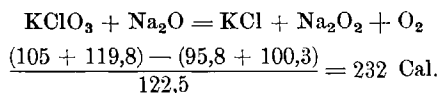
Verbrennung von 0,5 g Benzoesäure unter Verwendung mit 0,5 g $KClO_3$.

Gesamt- erhöhung unter Berücksichtig. der Ausstrahlung	Abzug für Ver- bindungswasser, Beschleuniger u. Draht 0,097 0,040 0,008	Korrigierte Temperatur	Gesamte Wärme $T \times 2135$ 0,5	Verbrennungs- wärme in Cal.	Verglichen mit 6335 cal.
2,176	0,145	2,031	8675	6330	—5
2,180	0,145	2,035	8690	6340	+5
2,180	0,145	2,035	8690	6340	+5
2,185	0,145	2,040	8715	6360	+25
2,170	0,145	2,025	8645	6315	—20
2,198	0,145	2,053	8780	6410	+75
2,162	0,145	2,017	8610	6280	—55
2,186	0,145	2,041	8720	6365	+30
Durchschnitt:				6330	—5

Hieraus darf nicht geschlossen werden, daß alle organischen Sauerstoffverbindungen sich ebenso verhalten. Es ist wohl bekannt, daß die ermittelte Wärmemenge für Zucker z. B. nicht mit der identisch ist, die man aus der Anwendung der Dulong'schen Formel berechnen würde. Es ist wohl die Annahme berechtigt, daß 6 Wasserstoffatome hier die Rolle des freien Wasserstoffs spielen, und daß also nur 8 Mol. Kompositionswasser die Anwendung der oben beschriebenen Korrektur verlangen. Bei der Anwendung der Korrektur auf Versuche mit Rohrzucker erhält man befriedigende Resultate; es fehlt uns aber hier an Raum, uns hierüber weiter auszulassen.

Das Verhalten des Kaliumchlorats bei unseren Versuchen war insofern interessant, als sich beim Öffnen der Bombe am Schluß der Reaktion kein Gasdruck bemerkbar machte, wenn nicht weit über 1 g Chlorat angewandt war. Bei diesen Versuchen wurde eine Bombe mit luftdichtem Verschuß und elektrischer Zündung verwandt. Die Vermutung, daß ein Teil des disponiblen Sauerstoffs frei wird und sich dann wieder verbindet, gründet sich auf

die Tatsache, daß der beobachtete Wert für die 0,5 g Chlorat (0,04°) um etwas den theoretischen Wert für den Zerfall dieser Substanz allein (0,030°) übersteigt. Ferner ist der beobachtete Wert für 1 g dieser Substanz 0,108, obgleich diese Menge Chlorat gewöhnlich nicht verwendet wird, ausgenommen bei Naphthalin, bei dessen Verbrennung diese Menge bessere Werte ergibt als die gewöhnlich angewandte. Dieser beobachtete Wert für Kaliumchlorat rechtfertigt möglicherweise zusammen mit der Untersuchung über das Verhalten des Wasserstoffs folgende Formel:



Wenn wir diese auf 1 g Chlorat berechnete Calorienzahl durch das Wasseräquivalent der Verbindung, 2135, teilen, erhalten wir 0,108° als Wärmewert für 1 g Chlorat. Bei Anwendung dieses Wertes auf eine Reihe von Verbrennungen von Naphthalin erhielten wir folgende Ergebnisse.

Tafel 8.
Verbrennung von Naphthalin, 10 g Na₂O₂ und 1 g KClO₃.

Naphthalin	Chlorat	Gesamttemperaturerhöhung unter Berücksichtigung der Ausstrahlung	Abzug für Chlorat u. Draht	Berichtigte Temperaturerhöhung	Gesamtwärme per Kilo t × 2135 Gewicht	Verhältnis des Naphthalins zur Gesamtwärme 9692 Gesamtwärme
0,3	1,0	1,988	0,116	1,870	13 320	72,70%
0,3	1,0	1,986	0,116	1,870	13 310	72,80%
0,3	1,0	1,987	0,116	1,871	13 315	72,75%
0,3	1,0	1,967	0,116	1,851	13 160	73,50%
0,3	1,0	1,970	0,116	1,854	13 190	73,40%
0,3	1,0	1,972	0,116	1,856	13 220	73,30%
Durchschnitt:						73,10%

Hieraus geht folgende Tatsache klar hervor: Wir haben in Substanzen wie Naphthalin und Benzoesäure das beste Material zur Prüfung des Instrumentes und der Bedingungen, unter denen es verwendet werden kann; sodann auch für die Prüfung des Natriumperoxyds und die Abweichungen in seiner Zusammensetzung, wie sie sich durch Absorption von Wasser ergeben usw. Die richtige Temperatur für 1/2 g Benzoesäure kann unter normalen Verhältnissen leicht entwickelt werden. Bei dem hier gebrauchten Apparat würde die gesamte Temperaturerhöhung für 1/2 g Säure in Verbindung mit 1/2 g KClO₃ nach Berichtigung für Ausstrahlung, auf 2,180° steigen. Benzoesäure hat Naphthalin gegenüber den Vorteil, daß eine größere Menge verwandt werden kann und sich gleichmäßiger verhält.

Soweit haben wir die „Konstanten des Prozesses“ besprochen; ferner ist praktisch gezeigt worden, daß die versuchsmäßigen Erfahrungen auf eine theoretische Basis gegründet werden können. Nun bedürfen noch einige Begleiterscheinungen einer kurzen Erwähnung.

Der Stickstoff oxydiert sich nur wenig; dafür bedarf es keiner Korrektur. Der Schwefel oxydiert sich gänzlich zu Na₂SO₄, wobei das Produkt der Reaktion vortrefflich zur Bestimmung von

Schwefel geeignet ist. Aber die Verbrennungswärme des Schwefels — die wir auf SO₂ berechnen möchten — und die Wärme der Reaktion, die zur Bildung von Na₂SO₄ führt, entsprechen der Konstanten von 73% nicht. Das konnte durch eine Reihe von Verbrennungen mit bestgeeignetem Material wie Benzoesäure geprüft werden unter Hinzufügen einer bestimmten Menge von gepulvertem Schwefel oder Pyrit. Da der Wärmewert des freien Schwefels nicht sehr verschieden ist von dem, welchen die äquivalente Menge Schwefel im Pyrit besitzt (das Eisen verbindet sich zu Ferrat), und da der meiste Schwefel in Kohle als Pyrit auftritt, wurden die Versuche mit diesem Material angestellt. 1/4 g ließ sich gut mit 0,5 g Benzoesäure und Kaliumchlorat verbrennen. Die durchschnittliche Temperaturerhöhung war 0,362°. Wie diese Zahl mit dem gesuchten Wärmewert in Verbindung steht, geht aus folgendem hervor: Wenn wir 2250 Wärmeinheiten als den Wert für Schwefel, der zu SO₂ verbrennt, annehmen, dann würde $\frac{2250^6}{3117}$ oder 0,7225 die Temperaturerhöhung darstellen, die durch 1/2 g

⁶⁾ $\frac{2135 \times 0,73}{0,5} = 3117.$

angezeigt werden sollte. Da aber, wie oben angegeben, $0,362^\circ$ die Temperaturerhöhung für 0,133 g Schwefel ist, würde sich aus dieser Zahl für den in 0,5 g Pyrit enthaltenen Schwefel folgender Wert ergeben:

$$\frac{0,362}{0,1333 \times 2} = 1,356^\circ.$$

Hieraus geht hervor, daß die angezeigte Erhöhung für 0,5 g Schwefel um $(1,356 - 0,7225)$ oder $0,634^\circ$ zu hoch ist, und für 0,005 g Schwefel oder das Äquivalent von 1% in der gebräuchlichen Menge von 0,5 g wäre der Fehler $0,00634^\circ$. Hieraus ist ersichtlich, daß Schwefel, weil veränderlich, leicht korrigiert werden kann, indem man von der angezeigten Temperaturerhöhung $0,006^\circ$ für jedes Prozent Schwefel in der Probe abzieht. Dies ist für Kohlen mit 3 oder 4% Schwefel von großer Bedeutung.

Zur Bestimmung der Schmelzwärme der Asche wurde eine Reihe von Verbrennungen ausgeführt, unter Verwendung von 0,5 g Substanz mit 0,5 g Benzoesäure und 0,5 g Kaliumchlorat. Die Temperaturerhöhung für 0,005 g oder das Äquivalent von 1% Silicat ergab sich wie folgt:

T a f e l 9.

Kaolin	0,0011°
Reine Kieselerde	0,0017°
Glas	0,0009°
Asche von verschiedenen Kohlen	0,0010°
Asche von Kohle a	0,0010°
„ „ „ b	0,0012°
„ „ „ c	0,0010°

Hieraus ergibt sich also ein Korrektionsfaktor von $0,001^\circ$ für jedes Prozent Asche.

Noch eine weitere Veränderliche muß in Betracht gezogen werden: Das Verbindungswasser oder der Sauerstoff der Kohle mit seinem Äquivalent an Wasserstoff. Bei der Besprechung des Wasserstoffs haben wir bemerkt, daß die Absorptionswärme für Wasser $0,663^\circ$ per Gramm ist. Für 0,005 g oder das Äquivalent von 1% der gewöhnlichen Menge Kohle würde der Korrektionsfaktor $0,0033^\circ$ sein. Bei Anthrazitkohlen fällt dieser Korrektionsfaktor natürlich fort. Bei Kohlen der halb bituminösen Klasse oder solchen, die weniger als 25% flüchtige Substanzen haben, ist der Gehalt an solchem Konstitutionswasser gering und kommt 4% sehr nahe, woraus sich demnach für diese Kohleart ein Korrektionsfaktor von $0,012^\circ$ ergibt. In den stark bituminösen Kohlen oder solchen, die an flüchtigen Substanzen sagen wir mehr als 30% haben, ist das verbundene Wasser darin ganz gleichmäßig, daß es nur wenig von 10% abweicht, was einen Korrektionsfaktor für diese Art Kohle von $0,033^\circ$ beansprucht. Bei schwarzen Braunkohlen beträgt er $0,066^\circ$ und für braune Braunkohlen und Torf $0,111^\circ$. Hieraus ist ersichtlich, daß die in den verschiedenen Kohlearten enthaltene Menge dieses Bestandteils genügend bestimmt ist, um leicht einen Korrektionsfaktor anzuwenden.

Eine Korrektur für die hygroskopische Feuchtigkeit wurde nicht vorgenommen. Es wurde versucht, bei dem Prozeß das Trocknen der Substanzen im Ofen zu umgehen; wir haben aber die Versuche

wegen des oben besprochenen unkontrollierbaren Zerfalls des $\text{Na}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ nicht weiter verfolgt.

Der Wert für die Verbrennung des bei diesen Untersuchungen verwandten Drahtes (elektrischer Zünder) wurde durch eine Verbrennung von 10 Drähten jedesmal mit 0,5 g Benzoesäure und 0,5 g KClO_3 bestimmt. Von dem ursprünglichen Gewicht der Drähte wurden einige unverbrannte Teilchen abgezogen; es kann aber auf diese Weise eine fast vollständige Verbrennung von Eisendraht erreicht werden, die einen Wärmewert von $0,008^\circ$ für 10 mg zeigt.

Über die Explosionen der Bombe ist schon verschiedentlich geschrieben worden. Bei Hunderten von Untersuchungen, die in unserm Laboratorium vorgenommen wurden, sind uns keine vorgekommen. Wir haben viele Versuche gemacht, um die Bedingungen zu ermitteln, welche zu Explosionen führen; diese Versuche sind absichtlich bis an die Grenze der Sicherheit verfolgt worden. In kurzen Umrissen scheinen diese Bedingungen zu sein: a) Überladung an Brennstoffen. Die Sicherheitsgrenze scheint bei ungefähr 1,5 g Verbrennungszuschlag zu 10 g Natriumperoxyd zu liegen. Ungefähr die gleichen Bedingungen bestehen, wenn z. B. die gebräuchliche Menge von $\frac{1}{2}$ g brennbarer Stoffe auf das Natriumperoxyd geschüttet und die Masse nur oberflächlich gemischt wird, wie dies etwa durch einfaches Hantieren mit der Bombe geschieht, anstatt daß die Masse durch Schütteln gründlich gemischt wird. b) Ein lose eingeschraubtes oder fehlerhaftes Gasrohr. Dies begünstigt das Ausblasen aus dem Gasrohr und bringt die geschmolzene Masse mit dem Wasser in Berührung. Unter diesen Umständen ist die Zersetzung so stark, daß sie die Wirkung einer Explosion hat. Die Enden der Patrone müssen ordentlich versiegelt und festgehalten werden, ferner muß über und unter jedem Gasrohr vollständige Berührung zwischen Wasser und Metall bestehen, um ein Überhitzen und Schmelzen des letzteren zu verhindern. Wo die Enden der Patrone durch äußere Stützen festgehalten werden, sollten sie über und unter jedem Gasrohr 4 Löcher haben, um die Zirkulation des Wassers zu sichern.

Eine kürzlich erschienene Besprechung der Konstanten und Variablen dieses Prozesses hat folgende Zusammenstellung ergeben⁷⁾.

Z u s a m m e n s t e l l u n g.

1. Die Verbrennungswärme von Kohlenstoff ist 73% der Wärme der Reaktion von Kohlenstoff mit Natriumperoxyd.

2. Die Verbrennungswärme des Wasserstoffs (zu flüssigem Wasser) ist 73% der Wärme der Reaktion von Wasserstoff mit Natriumperoxyd.

3. Das Natriumperoxyd muß frei von absorbierter Feuchtigkeit sein, oder es muß ein Korrektionsfaktor bestimmt werden.

4. Durch planmäßiges Vorgehen auf Grund theoretischer Erwägungen gelangt man zu einer vollkommenen Beherrschung des Untersuchungsmaterials und des Apparates.

5. Die Konstanten sind die ausschlaggebenden Elemente und bestimmen die Genauigkeit des Prozesses.

7) J. Am. Chem. Soc., November 1907.

6. Die Korrekturfaktoren können leicht auf eine einheitliche Basis zurückgeführt werden, wie folgt:

Schwefel	0,006° für 1% in 0,5 g Substanz
Asche	0,001 „ 1% „ 0,5 g „
Verbindungswasser	0,0033 „ 1% „ 0,5 g „
KClO ₃	0,040° „ 0,5 g verwandt
Zündungsdraht	0,008 „ 10 mg verbrannt

7. Als Beispiele seien Korrekturen für verschiedene Kohlearten angeführt:

a) Durchschnittsanthrazitkohle:

1/2 g KClO ₃	0,040°
1% Schwefel	0,006°
7% Asche	0,007°
Zündungsdraht	0,008°
Gesamt:	0,061°

b) Durchschn. halbbituminöse Kohle (mit weniger als 25% flüchtiger Substanz).

1/2 g KClO ₃	0,040°
1% Schwefel	0,006°
7% Asche	0,007°
4% Verbindungswasser	0,013°
Zündungsdraht	0,008°
Gesamt:	0,074°

c) Durchschn. bituminöse Kohle (mit über 30% flüchtiger Substanz).

1/2 g KClO ₃	0,040°
2% Schwefel	0,012°
10% Asche	0,010°
10% Verbindungswasser	0,033°
Zündungsdraht	0,008°
Gesamt:	0,103°

Universität von Illinois, November 1907.

Nachschrift der Redaktion.

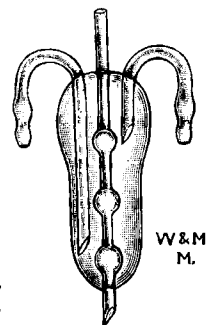
Nachdem die Parrsche Methode von den verschiedensten Forschern in unserer Zeitschrift scharf kritisiert worden ist, glaubten wir, auch dem Erfinder des Verfahrens für seine Verteidigung den Platz gewähren zu sollen. Wir können aber nicht verhehlen, daß uns seine Untersuchungen trotz allen angewandten Scharfsinns und experimentellen Geschicks nicht zu Anhängern seines Verfahrens haben machen können. Der Korrekturfaktoren sind es gar zu viele, und was das Schlimmste ist, der variablen Faktoren. Wir glauben mit der Mehrzahl der Sachverständigen auf calorimetrischem Gebiet übereinzustimmen, wenn wir sagen, daß die Berthelotsche Bombe (in ihrer ursprünglichen Form oder in irgend einer Abänderung) zwar in der Anschaffung teuer ist und bei der Handhabung einen komplizierteren Apparat verlangt, als das Parrsche Calorimeter, daß aber die Verbrennung mit Natriumperoxyd durch die mit komprimiertem Sauerstoff hinsichtlich Sicherheit der Ausführung und Einfachheit der Berechnung weitaus übertroffen wird. Und das letztere dürfte den Ausschlag geben.

Ein neuer Rückflußkühler für Extraktionsapparate¹⁾.

Von Dr. EDUARD MERKEL-Nürnberg.

(Eingeg. d. 7./4. 1908.)

Die bisher für Extraktionsapparate gebrauchten Kugelkühler hatten den Nachteil, daß einerseits dieselben infolge ihres Gewichtes die Stabilität des Apparates beeinträchtigten, und daß andererseits infolge der Porosität der Korkscheibe, mittels welcher der Kühler auf dem Apparate befestigt wurde, leicht ein Verlust von Extraktionsmittel eintrat. Durch Konstruktion eines Kühlers, welcher in den Extraktionsapparat selbst eingesetzt werden konnte, mußte nicht nur eine bessere Kühlung der Dämpfe erzielt, sondern auch die Stabilität des Apparates wesentlich erhöht werden. Ein von Storch angegebener, in den Extraktionsapparat einzuhängender Metallkühler von zylindrischer Form, welcher diese erreichen sollte, konnte seinen Zweck nur in unvollkommener Weise erfüllen. Derselbe war nämlich für eine ausreichende Kühlung der Dämpfe zu kurz, so daß diese entweichen konnten; eine Befestigung des Kühlers auf dem Apparate war aber mangels einer Röhre zur Vermittlung des Luftausgleiches vom Innern des Apparates mit der Außenluft ausgeschlossen. Diesen Übelständen hilft der neben abgebildete neue Kühler, welcher ebenfalls in



den Extraktionsapparat eingesetzt wird, ab. Derselbe besitzt ein durch seine Mitte führendes Lüftungsrohr, welches nicht nur gestattet, daß der Kühler auf dem Apparate selbst eingeschliffen oder mittels eines Korkringes befestigt werden kann, sondern es wird auch durch das Lüftungsrohr eine bedeutend bessere Kühlung erzielt, indem dasselbe bei stärkerer Dampfbildung zu einer weiteren Kühlung der Dämpfe beiträgt und so ein Verlust von Extraktionsmittel unmöglich gemacht wird. Außerdem besitzt der Kühler auch durch seine längere Form eine vorzügliche Kühlwirkung, da beim Austritte der Dämpfe aus dem seitlichen Rohre des Extraktionsapparates in den oberen Raum diese auf die kalte Wandung des Kühlers stoßen und sofort abgekühlt werden. Es wird dadurch auch ein loses Einhängen des Kühlers in den Extraktionsapparat ermöglicht. Die Herstellung und den Vertrieb des Kühlers hat die Firma Wagner & Munz in München übernommen.

Die Druckmessung bei der Vakuumdestillation.

(Eingeg. d. 11./3. 1908.)

Zu der Mitteilung von Dr. Hartmann (diese Z. 21, 439 [1908]), welche meine Angaben bestätigt, habe ich zu bemerken, daß meinerseits

¹⁾ Mitgeteilt in der Sitzung des Mittelfränkischen Bezirksvereins am 6./12. 1907.