

wird reaktionsfähiger, es kann erneut Farbstoff gebunden werden, bis schließlich alle basischen Gruppen besetzt sind.

Diese Vorstellungen erklären einerseits die verschiedene Affinität unterschiedlicher saurer bzw. substantiver Farbstoffe zu Hautsubstanz, andererseits auch die besonderen Verhältnisse beim Färben pflanzlich gegerbter Leder. Die pflanzliche Gerbung beansprucht bereits mehr oder weniger diejenigen Restvalenzkräfte, die eine Affinitätssteigerung zwischen Farbstoffen und ungegerbter Hautsubstanz herbeiführen. Bei der Chromgerbung werden derartige Restvalenzkräfte nicht oder nur in geringem Maße in Anspruch genommen. Das färberische Verhalten substantiver Farbstoffe wird bestimmt durch ihre in der Regel besonders ausgeprägte Fähigkeit, Restvalenzkräfte zu betätigen. Das geringere Diffusionsvermögen derartiger Farbstoffe spielt wohl eine untergeordnete Rolle, da manche von ihnen pflanzlich gegerbtes Leder leicht durchfärben. Zwischen sauren und substantiven Farbstoffen bestehen keine grundsätzlichen Unterschiede. Otto schlägt daher vor, die aus der Textilfärberei stammenden Bezeichnungen zur Klassifizierung von Lederfarbstoffen aufzugeben und zusammenfassend von anionisch aufziehenden Farbstoffen zu sprechen.

Mit diesen Vorstellungen hat die Theorie der Lederfärbung schon weitgehend die Feinheiten der Färbevorgänge erfaßt. Sie vermag eine befriedigende Erklärung der meisten in der Praxis der Lederfärberei zu beobachtenden Erscheinungen zu geben. Wie die folgende Zusammenstellung neuerer Beiträge zur Praxis der Lederfärberei zeigen wird, konnte die Theorie, selbst auf praktischer Erfahrung gewachsen, ihren Nährboden bereits wieder hier und da befruchten.

(Fortsetzung folgt.)

Schrifttum.

- (1) Lamb-Jablonski, Lederfärberei und Lederzurichtung. 2. Aufl. Berlin, Julius Springer, 1927. — (2) H. Salt, J. Soc. Dyers Colourists **44**, 134—135 [1928]. — (3) L. M. Chapman, D. M. Greenberg u. C. L. A. Schmidt, J. biol. Chemistry **72**, 707 [1927]. — (4) W. Schindler u. K. Klanfer, Kolloidchem. Beih. **31**, 101—148 [1930]. — (5) I. A. Wilson, The Chemistry of Leather Manufacture, New York, 2. Aufl. 1929, S. 881ff. — (6) A. W. Thomas u. M. D. Kelly, J. Amer. chem. Soc. **44**, 195 [1922]. — (7) K. H. Gustavson u. Foster, ebenda **48**, 489 [1926]. — (8) F. Hundeshagen, „Über Gesetzmäßigkeiten des Verhaltens organischer Farbstoffe gegenüber Proteinen, Proteinen, Albuminoiden und Nucleinsubstanzen“. Collegium **1932**, 854. — (9) G. A. Bravo u. F. Baldracco, Cuir techn. **24**, 427—440 sowie Collegium **1932**, 338. — (10) Dieselben, Boll. R. Staz. spermi. Ind. Pelli Materie concianti **10**, 143—154 [1932] sowie Collegium **1933**, 772. — (11) C. C. Hsiao u. E. O. Wilson, J. Amer. Leather Chemists Ass. **27**, 500 [1932]. — (12) C. Felzmann, „Beitrag zur Aufklärung einiger Vorgänge bei der Lederherstellung“, Collegium **1933**, 373. — (13) G. Otto, „Über die verschiedenartige Einwirkung von Säure auf die tierische Haut . . .“, ebenda **1933**, 586. — (14) A. Porai-Koschitz, „Zur Theorie der Färbeprozesse“, J. prakt. Chem. **137**, 179—215 [1933]. — (15) E. Elöd u. A. Köhlein, „Zur Theorie der Lederfärberei I“, Collegium **1933**, 754; E. Elöd u. H. Hänsel, „Zur Theorie der Lederfärberei II“, ebenda **1933**, 763. Siehe auch Egon Elöd, „On the theory of the Dyeing process. The influence of acid-dyes on animal fibres“, Trans. Faraday Soc. **29**, 327 [1933]. — (16) C. R. Strutt, J. int. Soc. Leather Trades Chemists **18**, 203 [1934]. — (17) R. H. Mariott, ebenda **18**, 92 [1934]. — (18) G. Otto, „Über den Einfluß des Entsäuerungsgrades von Chromleder auf dessen färberisches Verhalten“, Collegium **1934**, 597. — (19) G. Otto, „Zur Theorie der Lederfärberei“, ebenda **1935**, 371.

[A. 19.]

Der Einfluß der Temperaturkorrektur auf die Heizwertberechnung fester und flüssiger Brennstoffe.

Von Dr. H. H. MÜLLER-NEUGLÜCK.

Laboratorium des Vereins zur Überwachung der Kraftwirtschaft der Ruhrzechen zu Essen.

Vorgetragen in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie auf der 48. Hauptversammlung des V. d. Ch. zu Königsberg am 5. Juli 1935.

(Eing. 4. Dezember 1935.)

Bei der Berechnung des Heizwertes fester und flüssiger Brennstoffe aus der Temperaturerhöhung des Calorimeters muß dessen Wärmeaustausch mit der Umgebung berücksichtigt werden. Dieser Tatsache wird in der bekannten Formel zur Berechnung des oberen Heizwertes

$$H_o = \frac{Ww \cdot (t_m + c \cdot t_0) - \Sigma_b}{G}$$

Rechnung getragen, indem hierin neben dem Wasservwert Ww des Calorimeters, der Anfangs- t_0 und Endtemperatur t_m des Hauptversuches, der Einwaage G sowie der Summe der Berichtigungen Σ_b für Schwefelsäure- und Salpetersäurebildung ein Korrekturfaktor c für den Temperaturausgleich eingesetzt ist. Für die Berechnung dieses Faktors c stehen verschiedene graphische und rechnerische Methoden zur Verfügung. Hiervon sind außer dem graphischen Verfahren von Gramberg¹⁾, dem rechnerisch-graphischen Verfahren des Materialprüfungsamtes in Berlin²⁾ und den Berechnungen nach Roth³⁾ besonders die Formel von Regnault-Pfaundler⁴⁾ oder die daraus abgeleitete vereinfachte Formel von Langbein⁵⁾ zu erwähnen. Gerade die beiden letzten haben bei der technischen Heizwertbestimmung eine weite Verbreitung gefunden und sind auch in das Normblatt DIN DVM 3716 über die Bestimmung des oberen und unteren Heizwertes fester und flüssiger Brennstoffe aufgenommen worden.

¹⁾ A. Gramberg, Technische Messungen, 4. Aufl., Berlin 1920, S. 446. ²⁾ Strache u. Lant, Kohlenchemie, Leipzig 1924, S. 484.

³⁾ W. A. Roth, Thermochemie, Sammlung Göschen, Berlin und Leipzig 1932, S. 26 u. 30. ⁴⁾ Pogg. Ann. **129**, 102 [1866].

⁵⁾ J. prakt. Chem. **39**, 518 [1889].

Bei einer kritischen Nachprüfung haben nun kürzlich Schultes und Nübel⁶⁾ auf Grund mathematischer Überlegungen nachgewiesen, daß die Formel von Regnault-Pfaundler ihrer ganzen Anlage nach hinreichend genaue Werte geben muß, die Formel von Langbein dagegen für wissenschaftliche und technische Brennstoffuntersuchungen abzulehnen ist; denn die ihr zugrunde liegenden Voraussetzungen und Vereinfachungen müssen je nach dem Temperaturverlauf der Heizwertbestimmung zu mehr oder weniger falschen Ergebnissen führen. Da nun aber die Formel von Regnault-Pfaundler für Serienanalysen in ihrer Handhabung zu umständlich ist, haben die Autoren für technische Brennstoffuntersuchungen eine neue einfache Gleichung mit derselben Genauigkeit entwickelt. Für wissenschaftliche Arbeiten empfehlen sie schließlich ebenfalls eine neue genauere Formel zur Berechnung der Temperaturkorrektur.

Diese Ergebnisse bedurften in Anbetracht ihrer Bedeutung für die Genauigkeit der Brennstoffuntersuchungen einer experimentellen Bestätigung. Deshalb habe ich vergleichende Heizwertbestimmungen durchgeführt, bei deren rechnerischer Auswertung die Temperaturkorrektur gleichzeitig nach den Angaben von Roth, Regnault-Pfaundler, Langbein und Schultes-Nübel ermittelt wurde. Die unseren Berechnungen zugrunde liegende Formulierung der Gleichungen ist in Tabelle 1 enthalten, außer der Formel nach Langbein, die in folgender Schreibweise angewendet wurde:

$$c = -m \cdot \delta_n + \frac{\delta_n - \delta_v}{2}$$

⁶⁾ Wärme **58**, 15 [1935]; Brennstoff-Chem. **15**, 466 [1934].

Tabelle 1. Berechnungsbeispiele.

Formel Regnault-Pfaundter.

$$c = -m\delta_v - \frac{\delta_n - \delta_v}{t_n - t_v} \left(\sum_{i=1}^{m-1} t_i + \frac{t_0 + t_m}{2} - mt_v \right).$$

Brennstoff: Öl
Herkunft: D'dorf
Datum: 19. 11. 1935
Analytiker: Kg.

Wasserwert 3579 Ww
Thermometerkorrektur 1,001 t_K
Einwaage 0,5 g
Wasserstoff im Sauerstoff in 25—30 at = 9,0 kcal/kg
Wollfaden 0,0217 g.4000 = 87,0 kcal/kg
96,0 kcal/kg

$$H_o = \frac{Ww \cdot [(t_m + c - t_0) \cdot t_K] - \Sigma b}{G}$$

Vorversuch			Hauptversuch			Nachversuch		
0 1,340 = 1,348	$\frac{0,011}{5} =$		5 1,351 = 1,359	$t_0 =$		10 2,892 = 2,895	$t_m =$	
1 1,342 = 1,350	$\frac{5}{+ 0,0022 \delta_v} =$		6 2,400 = 2,410	$\frac{5 m}{10.982 \sum_{i=1}^{m-1} t_i} =$		11 2,891 = 2,894	$\frac{0,012}{5} =$	
2 1,344 = 1,352			7 2,800 = 2,805	t_m		12 2,888 = 2,891		
3 1,346 = 1,354			8 2,870 = 2,874	$\frac{10.982 \sum_{i=1}^{m-1} t_i}{9} =$		13 2,885 = 2,889	$\frac{5}{-0,0024 \delta_n} =$	
4 1,349 = 1,357			9 2,890 = 2,893	t_m		14 2,882 = 2,886		
5 1,351 = 1,359	$= t_0$		10 2,892 = 2,895	t_m		15 2,879 = 2,883		

$\frac{n/10 \text{ Ba(OH)}_2}{2,2 \text{ cm}^3} = 4,3 \text{ cm}^3$	$\frac{2,1 \text{ cm}^3 \cdot 3,6}{2,2 \text{ cm}^3} = 8,0 \text{ kcal/kg}$
$n/10 \text{ Na}_2\text{CO}_3 = 20,0 \text{ cm}^3$	
$n/10 \text{ HCl} \cdot 1,25 = 17,8 \text{ cm}^3$	
$2,2 \text{ cm}^3 \cdot 1,48 = 3,0 \text{ kcal/kg}$	
Korrektur für Wollfaden und Wasserstoff = 96,0 kcal/kg	
Gesamtabzug 107,0 kcal/kg	

$$\begin{aligned} c &= -m \cdot \delta_v - \frac{\delta_n - \delta_v}{t_n - t_v} \left(\sum_{i=1}^{m-1} t_i + \frac{t_0 + t_m}{2} - m t_v \right) \\ c &= -5 \cdot 0,0022 + \frac{0,0024 + 0,0022}{2,889 - 1,354} \left(10,982 + \frac{1,359 + 2,895}{2} - 5,1,354 \right) \\ c &= -0,011 + 0,00300 \cdot 6,339 = + 0,00802 \\ \frac{t_m 2,895}{t_0 1,359} &= \frac{1,536}{+ c 0,00802} \\ 1,54402 \cdot 1,001 t_K &= 1,54556 \cdot 3579 Ww = 5532 \\ &\quad - 107 \Sigma b \\ 5425 : 0,5 &= 10850 \text{ kcal/kg} \end{aligned}$$

$$H_o = \frac{3579 \cdot [(2,895 + 0,00802 - 1,359) \cdot 1,001] - 107}{0,5} = 10850 \text{ kcal/kg}$$

Einfachere Formel Schultes-Nübel II.

$$c = -m\delta_v - (\delta_n - \delta_v) \cdot \left(\frac{1}{2} + \frac{\sum_{i=1}^{m-1} (t_i - t_0)}{t_m - t_0} \right)$$

Brennstoff: Feinkohle
Herkunft: Hugo I
Datum: 20. 11. 1935
Analytiker: Kg.

Wasserwert 3565 Ww
Thermometerkorrektur 1,001 t_K
Einwaage 1,0000 g
Wasserstoff im Sauerstoff in 25—30 at = 9,0 kcal/kg
Wollfaden 0,0227 g.4000 = 90,8 kcal/kg
100,0 kcal/kg

$$H_o = \frac{Ww \cdot [(t_m + c - t_0) \cdot t_K] - \Sigma b}{G}$$

Vorversuch			Hauptversuch			Nachversuch		
0 1,290 = 1,297	$\frac{0,010}{5} =$		5 1,300 = 1,307	$t_0 =$		10 3,373 = 3,380	$t_m =$	
1 1,291 = 1,298	$\frac{5}{+ 0,0020 \delta_v} =$		6 2,500 = 2,509	$\frac{5 m}{12,454 \sum_{i=1}^{m-1} t_i} =$		11 3,369 = 3,376	$\frac{0,030}{5} = -0,0060 \delta_n$	
2 1,293 = 1,300			7 3,200 = 3,205	t_m		12 3,361 = 3,368		
3 1,298 = 1,305			8 3,350 = 3,357	$\frac{12,454 \sum_{i=1}^{m-1} t_i}{9} =$		13 3,357 = 3,364	$\frac{5}{+ 0,02189} = + 0,02189$	
4 1,299 = 1,306			9 3,375 = 3,383	t_m		14 3,350 = 3,357		
5 1,300 = 1,307	$= t_0$		10 3,373 = 3,380	t_m		15 3,344 = 3,350		

$\frac{n/10 \text{ Ba(OH)}_2}{6,2 \text{ cm}^3} = 11,8 \text{ cm}^3$	$\frac{5,6 \text{ cm}^3 \cdot 3,6}{6,2 \text{ cm}^3} = 20,0 \text{ kcal/kg}$
$n/10 \text{ Na}_2\text{CO}_3 = 20,0 \text{ cm}^3$	
$n/10 \text{ HCl} \cdot 1,25 = 13,8 \text{ cm}^3$	
$6,2 \text{ cm}^3 \cdot 1,48 = 9,0 \text{ kcal/kg}$	
Korrektur für Wollfaden und Wasserstoff = 100,0 kcal/kg	
Gesamtabzug 129,0 kcal/kg	

$$\begin{aligned} \frac{\sum_{i=1}^{m-1} t_i}{m - 1 \cdot t_0} &= \frac{12,454}{4 \cdot t_0} = \frac{5,228}{t_0 = 1,307} \\ 7,226 : &= 2,073 = 3,4858 \\ &\quad + 0,5 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c &= -0,010 + 0,0080 \cdot 3,9858 = + 0,02189 \\ \frac{t_m 3,380}{t_0 1,307} &= \frac{2,073}{+ c 0,02189} \\ 2,09489 \cdot 1,001 t_K &= 2,09489 \cdot 3565 Ww = 7476 \\ &\quad - 129 \Sigma b \end{aligned}$$

$$H_o = \frac{3565 \cdot [(3,380 + 0,02189 - 1,307) \cdot 1,001] - 129}{1,0000} = 7347 \text{ kcal/kg}$$

(Wasserwertbestimmung.)

Genauere Formel Schultes-Nübel I.

$$c = -\Delta_v - \frac{\Sigma_0^{m-1} t'' - \Sigma_0^{m-1} t'}{2} + \frac{\Delta_u - \Delta_v}{2}$$

Brennstoff: Benzoesäure (6325 kcal/kg)
Herkunft: —
Datum: 19. 11. 1935
Analytiker: Kg.

Wasserwert	---	Ww
Thermometerkorrektur	1,001 tk	
Einwaage	1,3624 g	
Wasserstoff im Sauerstoff in 25–30 at	=	9,0 kcal/kg
Wollfaden	0,0276 g. 4000 =	110,0 kcal/kg

$$W_w = \frac{G + \Sigma b}{(t_m + e - t_0) \cdot t_K}$$

die beiden Berechnungsarten von *Roth* sind in seinem Buch³⁾ sehr ausführlich und leicht verständlich beschrieben. Die Fassung der Formeln von *Regnault-Pfaundler* und *Langbein* entspricht den Forderungen von *Schultes-Nübel*⁷⁾ und weicht insofern von der bisher üblichen Schreibweise ab, daß nicht mehr der mittlere Temperaturabfall Δ_m oder Δ_{av} des Vor- und

negativem Vorzeichen in die Berechnung eingesetzt werden. Auch in der einfachen Formel von *Schultes-Nübel* wird mit der mittleren Temperaturänderung des Vor- und Nachversuches gearbeitet, in der genaueren Formel dagegen mit der gesamten Temperaturänderung. Da also die Summen aus den abgelesenen Temperaturen gebildet werden, muß bei der Verwendung der genaueren Formel von *Schultes-*

Tabelle 2. Heizwertberechnung eines Mineralöles nach den verschiedenen Gleichungen für die Temperaturkorrektur.

	<i>Regnault-Pfaundler</i>	<i>Langbein</i>	<i>Schultes-Nübel I</i>	<i>Schultes-Nübel II</i>	<i>Roth I</i>	<i>Roth II</i>
1. oberer Heizwert H_o	10854	10868	10848	10854	10852	10856
unterer Heizwert H_u	10154	10168	10148	10154	10152	10156
2. oberer Heizwert H_o	10853	10866	10858	10852	10856	10860
unterer Heizwert H_u	10159	10172	10164	10158	10162	10166
3. oberer Heizwert H_o	10834	10848	10832	10833		10840
unterer Heizwert H_u	10144	10158	10142	10143		10150
4. oberer Heizwert H_o	10844	10861	10831	10843		10848
unterer Heizwert H_u	10150	10167	10137	10149		10154
5. oberer Heizwert H_o	10850	10863	10850	10850		10854
unterer Heizwert H_u	10154	10167	10154	10154		10158
6. oberer Heizwert H_o	10852	10865	10862	10849		10856
unterer Heizwert H_u	10162	10175	10172	10159		10166
7. oberer Heizwert H_o	10840	10854	10837	10840		10842
unterer Heizwert H_u	10144	10158	10141	10144		10146

Nachversuches, sondern deren mittlere Temperaturänderungen δ_v oder δ_n der Berechnung zugrunde gelegt sind. Dadurch erfahren diese beiden Gleichungen in ihren Vorzeichen zwar einige Veränderungen; gleichzeitig ist aber damit die Annehmlichkeit verknüpft, daß die Temperaturänderungen sinngemäß anzuwenden sind. Der Temperaturanstieg muß mit positivem und der Temperaturabfall mit

Nübel auf Gleichzähligkeit der Ablesungen im Vor-, Haupt- und Nachversuch geachtet werden. Bei den übrigen Formeln ist dies nicht unbedingt notwendig. Weitere Einzelheiten mathematischer Art können aus Tabelle 1 ersehen werden, in der je ein Berechnungsbeispiel für die Formel von *Regnault-Pfaundler* sowie die einfache und genauere Formel von *Schultes-Nübel* wiedergegeben ist. Ein Eingehen auf die Formel von *Langbein* erübrigत sich nach den Ergebnissen unserer Versuche.

7) 1. c.

Tabelle 3. Heizwertberechnung fester Brennstoffe nach den verschiedenen Gleichungen für die Temperaturkorrektur.

Lufttrocken	Regnault-Pfaundler	Langbein	Schultes-Nübel I	Schultes-Nübel II	Roth I	Roth II	Flüchtige Bestandteile der Reinkohle in %	Asche in %
1. Rheinische Rohbraunkohle	H _o 5105 H ₂ O 206 H _u 4899	5113	5105	5105	5105	5108	56,56	5,05
2. Rheinische Braunkohlebriketts	H _o 5144 H ₂ O 204 H _u 4940	5152	5145	5143		5148	57,62	6,63
3. Lignin	H _o 5356 H ₂ O 215 H _u 5141	5364	5360	5356		5358	53,41	4,65
4. Russische Kohle	H _o 6791 H ₂ O 235 H _u 6556	6804	6788	6790		6787	38,54	12,35
5. Russische Kohle	H _o 6760 H ₂ O 231 H _u 6529	6777	6765	6759		6765	37,23	13,77
6. Ruhrkohle, Mittelprodukt	H _o 5997 H ₂ O 208 H _u 5789	6009	6001	5996		6001	38,12	23,50
7. Ruhrnuß 1V	H _o 7962 H ₂ O 257 H _u 7705	7976	7963	7960		7965	34,51	4,94
8. Russische Kohle	H _o 7190 H ₂ O 221 H _u 6969	7203	7188	7189		7193	29,88	12,35
9. Ruhrkohle (Kesselkohle)	H _o 6596 H ₂ O 219 H _u 6377	6606	6592	6595	6593	6597	30,30	20,22
10. Ruhrkohle (Mischung), Filterschlamm, Staub und Mittelprodukt	H _o 6678 H ₂ O 224 H _u 6454	6691	6683	6677		6676	30,30	19,53
11. Ruhrkohle (Rostdurchfall)	H _o 4498 H ₂ O 132 H _u 4366	4508	4499	4497		4501	26,49	46,01
12. Ruhrkohle	H _o 8084 H ₂ O 244 H _u 7840	8100	8084	8083		8082	24,27	5,90
13. Ruhrkohle (Mischung)	H _o 7427 H ₂ O 204 H _u 7223	7442	7427	7427		7428	16,61	12,69
14. Ruhr-Nußkohle	H _o 8157 H ₂ O 222 H _u 7935	8180	8155	8156		8159	15,95	5,02
15. Ruhr-Nußkohle	H _o 8112 H ₂ O 211 H _u 7901	8133	8107	8111	8109	8111	13,95	5,54
16. Ruhr-Staubkohle	H _o 7604 H ₂ O 201 H _u 7403	7622	7604	7603		7604	14,75	10,65
17. Ruhrstaubkohle	H _o 7488 H ₂ O 199 H _u 7289	7509	7489	7487		7489	14,63	10,85
18. Ruhrkohlenstaub	H _o 7584 H ₂ O 174 H _u 7410	7595	7582	7583		7581	9,88	10,11
19. Russische Kohle	H _o 6111 H ₂ O 86 H _u 6025	6124	6111	6111		6116	6,29	20,33
20. Ruhrbrechkoks	H _o 7138 H ₂ O 27 H _u 7111	7159	7139	7137		7143	1,02	9,46
21. Ruhrkoksgrus	H _o 6931 H ₂ O 36 H _u 6895	6951	6930	6930		6933	2,42	11,59
		6915	6894	6894		6897		

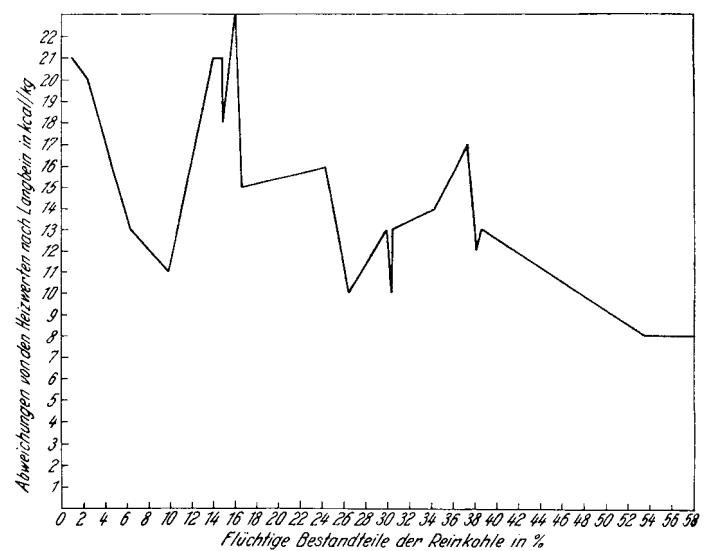
Die vergleichenden Heizwertbestimmungen habe ich unter Berücksichtigung aller für eine einwandfreie Meßgenauigkeit erforderlichen Vorsichtsmaßregeln in zwei von einander getrennten Versuchsreihen durchgeführt. Zunächst wurden von ein- und derselben Mineralölprobe sieben Heizwerte bestimmt und diese unter Verwendung der verschiedenen Berechnungsarten für die Temperaturkorrektur ausgewertet. Das Ergebnis war deshalb von Interesse, weil auf diese Weise ein eventueller Einfluß der Zusammensetzung des Brennstoffes sowie apparativer Verschiedenheiten auf den Heizwert ausgeschaltet wurde. Abgesehen von subjektiven Einflüssen blieb nur der durch die mathematischen Grundlagen bedingte Unterschied übrig. Die nach den verschiedenen Formeln errechneten Heizwerte der Mineralölprobe sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Zur Vereinfachung ist dabei die genauere Formel von *Roth* bzw. *Schultes-Nübel* mit Nr. I und die vereinfachte mit Nr. II bezeichnet. Die Ergebnisse lassen erkennen, daß die auf Grund der Gleichungen von *Roth*, *Regnault-Pfaundler* und *Schultes-Nübel* errechneten Heizwerte des Mineralöls, abgesehen von zwei Sonderfällen, auf die ich später eingehe, höchstens einen Unterschied von 8 kcal/kg ergeben. Diese gute Übereinstimmung ist als ein Beweis dafür anzusehen, daß die mathematischen Grundlagen dieser Formeln als richtig anzusehen sind. Die Abweichungen der nach der Formel von *Langbein* errechneten Heizwerte betragen dagegen 13 bis 18 kcal/kg, und zwar liegen die Werte immer zu hoch. In dieser Gleichmäßigkeit der Differenz in Richtung und Größenordnung ist eine Bestätigung der Auffassung von *Schultes-Nübel* zu sehen, daß nämlich die Voraussetzungen von *Langbein* für seine Vereinfachungen im mathematischen Ansatz nicht allgemeingültig sind. Abweichungen in derartiger Höhe, die allein aus der Berechnung der Temperaturkorrektur herrühren, sind aber nicht nur für wissenschaftliche, sondern auch für technische Untersuchungen abzulehnen. Denn nach den neuesten Richtlinien für die technische Heizwertbestimmung in Brennstoffen bei Abnahmever suchen an Dampfkesseln⁸⁾ darf die äußerste Streugrenze nicht mehr als ± 20 kcal/kg betragen. Allerdings ist bei diesen Heizwertbestimmungen zu berücksichtigen, daß sie in Anbetracht des hohen Heizwertes des Mineralöls nur mit $1/2$ g Substanz durchgeführt wurden, damit die vorgeschriebenen Grenzen für die Temperaturerhöhung im Calorimeter eingehalten werden konnten, und daß die Verdoppelung des gefundenen Heizwertes am Schluß der Berechnung sich natürlich auch auf die Streuungen ausgewirkt hat. Aber auch unter Berücksichtigung dieser Tatsache ist die Formel von *Langbein* abzulehnen, da weitere Faktoren die Ungenauigkeit der Heizwertbestimmung vergrößern können.

Die auffallenden Abweichungen der Proben Nr. 5 und 7 bei Verwendung der genaueren Formel von *Schultes-Nübel* sind darin begründet, daß der Temperaturanstieg bei der Verbrennung flüssiger Brennstoffe von so hohem Reinheitsgrad sehr steil ist. Man kommt dabei an die Grenze der Ablesegenauigkeit, selbst bei Verwendung von Differentialthermometern. Dadurch werden bei der genauen Formel von *Schultes-Nübel* infolge der Summenbildung aus sämtlichen Temperaturablesungen größere Streuungen im Heizwert hervorgerufen, während die Formeln von *Regnault-Pfaundler* und die einfachen Formeln von *Schultes-Nübel* und *Roth* mit ihrer Mittelwertbildung unempfindlicher gegen diese Schwankungen in der Temperaturablesung sind. Diese Beobachtung berechtigt zu der Forderung, bei der Heizwertbestimmung von leicht verbrennlichen Stoffen, wie Mineralölen, die Temperaturablesungen im Hauptversuch nicht

mehr von Minute zu Minute, sondern mit Zwischenräumen von nur $1/2$ min vorzunehmen.

Eine zweite Versuchsreihe habe ich mit einer größeren Anzahl von Kohlenproben durchgeführt, für deren Auswahl neben der Höhe des Heizwertes in der lufttrockenen Probe insbesondere der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen in der wasser- und aschefreien Substanz sowie der Aschengehalt maßgeblich waren. Denn wenn die Art des Verbrennungsverlaufes im Calorimeter nicht bei allen Gleichungen zur Berechnung der Temperaturkorrektur allgemein gültig berücksichtigt ist, dann müssen je nach dem Gas- und Aschengehalt der Brennstoffe Unterschiede zwischen den Ergebnissen der einzelnen Gleichungen auftreten. Beide Bestandteile wirken nämlich beschleunigend oder hemmend auf die Geschwindigkeit der Durchzündung ein. Deshalb habe ich systematisch eine große Anzahl von Brennstoffen mit verschiedenem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen untersucht. Die Reihe beginnt mit rheinischer Braunkohle bei einem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen von 57—58% in der Reinkohle und verläuft über Lignin und Steinkohlen verschiedensten Alters, wie Gas-, Fett- und Magerkohlen, bis zum Koks. Innerhalb dieser Reihe finden sich Kohlen gleicher Altersstufe mit verschiedenen Aschengehalten.

Nach den Ergebnissen dieser systematischen Untersuchungen, die in Tabelle 3 unter Beifügung des Aschen- und Gasgehaltes des betreffenden Brennstoffs wiedergegeben sind, sind die Schwankungen im Heizwert bei der Anwendung der Gleichungen von *Regnault-Pfaundler*, *Roth* und *Schultes-Nübel* nur geringfügig. Der Unterschied beträgt bei der vorliegenden Versuchsreihe höchstens 6 kcal/kg und liegt somit im Rahmen der Fehlertoleranzen. Die unter Benutzung der Formel von *Langbein* errechneten Heizwerte liegen dagegen wiederum alle zu hoch. Zum Teil sind die Abweichungen so groß, daß sie die nach den neuesten Richtlinien für die technische Heizwertbestimmung bei Abnahmever suchen an Dampfkesseln zulässige Streugrenze von ± 20 kcal/kg überschreiten. Diese abweichende Beeinflussung der Heizwerte durch die Formel von *Langbein* tritt



besonders klar im Kurvenblatt hervor, das die Streuungen der nach *Langbein* errechneten Heizwerte gegenüber den nach *Regnault-Pfaundler* errechneten in Abhängigkeit vom Gehalt an flüchtigen Bestandteilen in der Reinkohle wiedergibt. Mit steigendem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen verringern sich die Unterschiede. Dabei ergibt sich naturgemäß keine gleichmäßig abfallende Gerade vom Koks zu den Braunkohlen. Vielmehr sind nicht unerhebliche Streuungen vorhanden, die aber in der komplizierten Zusammensetzung der Kohlen und dem gleichzeitigen Einwirken

⁸⁾ Anleitung für die Probenahme und Untersuchung von festen Brennstoffen bei Abnahmever suchen an Dampfkesseln, Chem. Fabrik 8, 339 [1935].

mehrerer Ursachen auf die Berechnungswerte begründet sind. Während also ein Einfluß des Aschengehaltes nicht festgestellt werden kann, ist ein Zusammenhang zwischen dem Gasgehalt des Brennstoffes und der Genauigkeit der Heizwertbestimmung bei Verwendung der *Langbeinschen* Formel für die Errechnung der Temperaturkorrektur unverkennbar. Auch in dieser Tatsache liegt eine Bestätigung für die Behauptung von *Schultes-Nübel*, daß die Vereinfachungen, die *Langbein* für die Formel von *Regnault-Pfaundler*

getroffen hat, keine Allgemeingültigkeit haben, sondern allenfalls bei jungen Brennstoffen zutreffen. Diese starke Einschränkung läßt die Formel von *Langbein* als ungeeignet für die Berechnung der Temperaturkorrektur bei der calorimetrischen Heizwertbestimmung erscheinen. Die Gleichungen von *Regnault-Pfaundler*, *Roth* und *Schultes-Nübel* erfüllen dagegen alle Voraussetzungen und geben unabhängig von der Zusammensetzung der Brennstoffe gut übereinstimmende Heizwerte. [A. 9.]

VEREIN DEUTSCHER CHEMIKER

AUS DEN BEZIRKSVEREINEN

Bezirksverein Mittel- und Niederschlesien. Sitzung am 13. Dezember 1935 im Chemischen Institut der Universität Breslau. Vorsitzender Prof. Dr. O. Ruff. Teilnehmerzahl: 68 Mitglieder und Gäste.

Prof. Dr. W. Hückel, Breslau: „*Strukturchemische Untersuchungen an bicyclischen Systemen*.“

Die Tetraederhypothese van 't Hoff's wurde nicht immer von allen Forschern für bis in die letzten Konsequenzen anwendbar gehalten. Lange Zeit hindurch war auf Grund von Versuchen, die nicht genügend kritisch betrachtet wurden, die Annahme einer ebenen Struktur des Cyclohexanrings weit verbreitet. Vorstellungen von *Sachs* und *Mohr* sowie von *Bredt* wurden nicht allgemein anerkannt. Eine folgerichtige Anwendung der Tetraederhypothese im Sinne dieser Forscher ließ voraussehen:

1. Die Existenz stabiler, vielgliedriger Ringe.
2. Die Existenz cis-trans-isomerer bicyclischer Systeme,
- z. B. beim Dekalin und Hydrindan.
3. Die Lage der Doppelbindung bei ungesättigten kondensierten Ringsystemen an der Ringverzweigungsstelle.

Diese Folgerungen sind heute alle als richtig erkannt. Die Verhältnisse bei vielgliedrigen Ringen hat *Ruzicka* geklärt, für die Synthese solcher Ringe hat später *Ziegler* wichtige Beiträge geliefert. Über die bicyclischen Systeme hat Vortr. ausführliche Untersuchungen angestellt.

Es wurde der Nachweis der Existenz des cis- und trans-Dekalins, des cis- und trans-Hydrindans, des cis- und trans-Dekahydrochinolins geführt. Die aus den Verbrennungswärmeln hergeleiteten Energieverhältnisse zeigen, daß hier die letzten Feinheiten durch die Spannungstheorie nicht wiedergegeben werden können, sondern daß dazu noch Kraftwirkungen entfernter Atome in Rechnung zu stellen sind.

Die Herstellung des $\Delta_{1,9}$ -Oktalins beweist die Existenzfähigkeit von kondensierten Ringsystemen mit der Doppelbindung an der Ringverzweigung in Übereinstimmung mit dem Modell.

Vom $\Delta_{9,10}$ -Oktalin führte die Spaltung der Doppelbindung zum Cyclodekan-dion und weiter zum Cyclodekan, das eine normale Verbrennungswärme aufweist, also spannungsfrei ist.

Die bei der Herstellung der stereoisomeren Dekaline und Hydrindane verwendeten stereoisomeren Alkohole lieferten ein günstiges Material zur Bearbeitung des Problems der sterischen Hinderung. Es wurden Verseifungsgeschwindigkeiten von Bernsteinsäureestern und Phthalsäureestern bei verschiedenen Temperaturen gemessen. Aus den erhaltenen Werten wurden nach der *Arrheniuschen* Formel:

$$k = \alpha \cdot e^{-\frac{q}{R} \cdot T}$$

die Aktionskonstante α und die Aktivierungsenergie q berechnet und damit der Einfluß eines sterischen und eines energetischen Faktors herausgeschält. Es ergibt sich dabei, daß der Begriff der sterischen Hinderung nicht ganz einfach zu erklären ist und noch weitere Messungen gemacht werden müssen, um zu einem vollständigen Verständnis der Erscheinungen zu gelangen.

Im Zusammenhang mit der verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeit der stereoisomeren Alkohole steht ihre Fähigkeit zur Assoziation. Die zur Ermittlung der Assoziation gemachten Messungen von Gefrierpunktserniedrigungen haben außerdem ergeben, daß Beziehungen zwischen dem räumi-

lichen Bau des Kohlenstoffgerüstes und den Abweichungen der kryoskopischen Konstanten vom theoretischen Wert bestehen, die man beobachtet, wenn man Cyclohexan als Lösungsmittel anwendet.

Sitzung am 8. Januar 1936 im Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau. Vorsitzender: Prof. Dr. O. Ruff. Teilnehmerzahl: 73 Mitglieder und Gäste.

Dozent Dr. habil. Wurin, Astrophysikalisches Institut der Universität Berlin, Potsdam: „*Photochemische Prozesse in Kometen*“¹⁾.

Sitzung am 24. Januar 1936 im Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau. Vorsitzender: Prof. Dr. O. Ruff. Teilnehmerzahl: 47 Mitglieder und Gäste.

Dozent Dr. habil. Voss, Breslau: „*Über den Aufbau verholzter Zellwände*.“

Vortr. brachte eine Erweiterung des auf der Chemiedozenten-Tagung in Halle Vorgetragenen²⁾ und nahm außer der Besprechung der Unterschiede der verschiedenen Xylane (nach *E. Schmidt* leichtlöslich und schwerlöslich) auch zu den von *Hilpert* in letzter Zeit entwickelten Anschauungen über Lignin Stellung, wobei er auf das experimentelle Material der bisherigen Forschung besonders in morphologischer Beziehung verwies, das mit den *Hilbertschen* Anschauungen unvereinbar ist. Aus eigenen Untersuchungen erwähnte Vortr. Beobachtungen beim Lösen des Ligninanteils in 2%iger methylalkoholischer Salzsäure. Isolierte Ligninkörper, die unmittelbar nach der Darstellung in organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind, verlieren diese Löslichkeit vollkommen, wenn sie in trockenem Zustand mehrere Monate im Exsiccator aufbewahrt werden. Eine derartige Kondensation ist mit dem Übergang der noch löslichen und schmelzbaren Resolstufe von Phenoplasten in die nicht mehr lösliche und schmelzbare Resiststufe vergleichbar. Da bei Substanzen, die aus kohlenhydratartigem Material durch Einwirkung von alkoholischer Säure zu gewinnen sind, in keinem Falle eine gleiche oder ähnliche zeitliche Veränderung zu beobachten ist, muß in verholzten Zellwänden ein Anteil vorhanden sein, der sich im chemischen Aufbau grundsätzlich von Kohlenhydraten unterscheidet.

Bezirksverein Nordbayern. Sitzung vom 27. Januar im Künstlerhaus, Nürnberg. Jahreshauptversammlung. Teilnehmerzahl: 18.

Prof. Dr. R. Dietzel, Erlangen: „*Die Entstehung und biologische Funktion der Alkaloide*.“

Für die biologische Bedeutung der Alkaloide ist von Bedeutung, daß sie nicht in allen Pflanzenfamilien, sondern nur in einigen wenigen vorkommen, und auch hier nicht in allen Arten, ja, daß die spezifischen Alkaloide in ein und derselben Art in verschiedenen Mengen enthalten sind, selbst ganz fehlen können, ohne daß morphologische oder anatomische Veränderungen damit Hand in Hand gehen. Die Alkaloide können demnach für die Pflanze nicht die gleiche biologische Bedeutung wie die Kohlenhydrate, Fette und Eiweißstoffe haben, d. h. sie können nicht wie diese als Nähr- und Lebensstoffe aufgefaßt werden. Da an dem Aufbau der Alkaloide der für die Pflanze so wichtige Stickstoff beteiligt ist, ist zunächst an die Möglichkeit gedacht worden, daß die Alkaloide Nähr- bzw. Reservestoffe für die Pflanze seien. Gegen diese zuerst von *Heckel* geäußerte Auffassung haben sich im Laufe

¹⁾ Vgl. hierzu diese Ztschr. 48, 165 [1935].

²⁾ S. diese Ztschr. 48, 709 [1935].