

Jacobsen <sup>1)</sup> beschriebene dritte Brompseudocumol,  $C_8H_2(CH_3)_6$ . Br, erhalten.

Anmerkung. Vorstehender Bericht ist ein Auszug aus der Dissertation des Hrn. K. Pathe, welche der philosophischen Facultät der Universität Freiburg schon während der Osterferien vorlag. Während sich die Arbeit im Druck befand, erschienen die Abhandlungen Jacobsen's <sup>2)</sup>, in denen derselbe zum Theil dieselben Gegenstände beschreibt, wie wir. Wir haben trotzdem keinen Anstand genommen unsere Arbeit zu veröffentlichen, weil wir zum Theil auf anderem Wege zu den beschriebenen Verbindungen gelangten, als Jacobsen, und weil unsere Angaben nicht überall mit denen Jacobsen's übereinstimmen.

Karlsruhe, im Juni 1886.

**323. W. Alexejew: Eine neue Einrichtung zur Bestimmung des Wärmewerthes der Steinkohlen im Calorimeter.**

(Eingegangen am 7. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Pinner.)

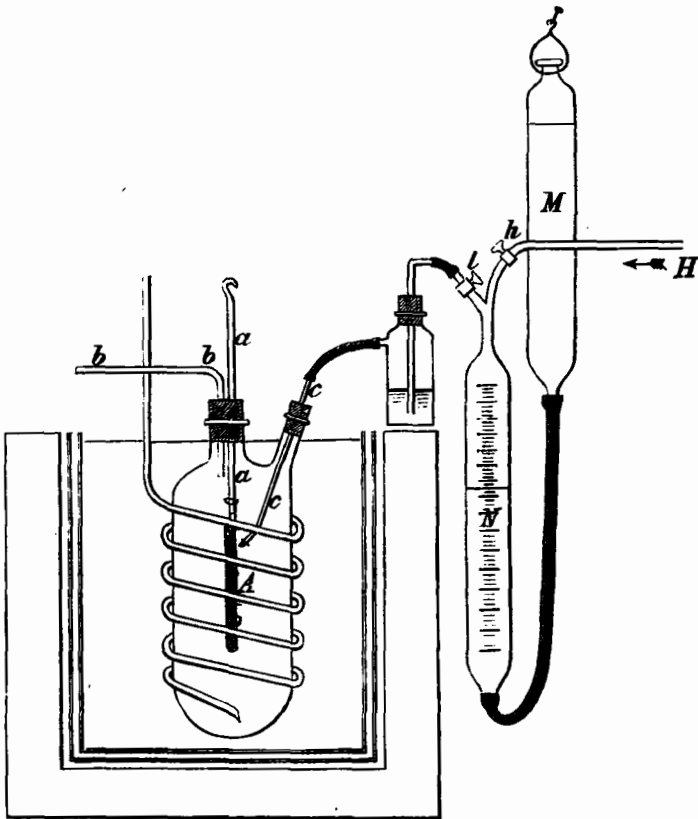
Nachdem durch die bekannten Arbeiten von Scheurer-Kestner die Unzulänglichkeit der analytischen Daten zur Berechnung der Verbrennungswärmen der Steinkohlen festgestellt wurde, erfordert nun die Frage einer practischen Methode zur directen Bestimmung derselben eine rasche Lösung. Ausser den Versuchen, die auf der Münchener Station im Grossen angestellt wurden und keine streng wissenschaftliche Bedeutung haben konnten, da dieselben keinen Begriff über die vollständige Verbrennungswärme der Steinkohlen geben, haben viele Personen calorimetrische Versuche angestellt, z. B. die bekannten Arbeiten von H.Hrn. Fischer, Schwachhöfer u. s. w. Die Verbrennungsapparate, welche diese Gelehrten benutzt haben, sind aber sehr complicirt, die Benutzung derselben ziemlich schwierig und die Berechnung der Resultate erfordert viele Correctionen, die recht bedeutend sind.

Es scheint mir daher nicht überflüssig, wenn ich hier eine Beschreibung meines Apparates mittheile, den ich seit einiger Zeit im Laboratorium des Berg-Instituts zu St. Petersburg construiert habe

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 1223.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIX, 1209 und 1218.

und der recht befriedigend seinen Zweck erfüllt. Bekanntlich liegen die Schwierigkeiten bei Verbrennung der Steinkohle in der Beobachtung des Verbrennungsprocesses, im Anzünden der Kohle und in der gleichmässigen, vollständigen Verbrennung derselben. Daher habe ich zuerst die unsichtbare Metallkammer, welche die genannten Autoren gebraucht haben, durch eine gläserne ersetzt und zwar durch die *chambre de combustion*, welche Hr. Berthelot angewandt und in seinem *Essai de mecanique chimique* T. I, p. 246, beschrieben hatte; zweitens nehme ich die Kohle nicht in Pulverform, sondern in kleinen Körnern und bringe dieselben in eine Platindrahtnetz-*hülse*, und drittens lege ich über die Kohle ein wenig Platinschwamm, womit ich den Wasserstoffstrahl anzünde, der wiederum die Kohle entzündet.



Die Einrichtung des Apparates ist aus beiliegender Zeichnung ersichtlich. Die oben genannte Hülse *A* mit Kohle hängt an einem

dünnen Glasstab  $a$ , welcher durch den Kork der centralen Oeffnung einer gewöhnlichen Glaskammer mit Schlangenabführungsrohr durchgeht. Durch denselben Kork geht auch die Sauerstoffzuführungsröhre  $b$ . Die seitliche Tubulatur ist auch von einem Kork mit einem dünnen Glasrohr  $c$  verschlossen, welches mit einer Platinspitze am unteren Ende versehen ist und oben mit dem Wasserstoffgasometer  $N$  in Verbindung steht. Um die Kohle anzuzünden, öffnet man den Hahn  $l$  des Gasometers und richtet die Spitze der genannten Röhre auf den Platinschwamm, dadurch entzündet sich der Wasserstoff und theilt die Flamme der Kohle mit. Ist die Kohle einmal im Brennen, so dreht man den Hahn zu und liest das verbrauchte Wasserstoffvolumen ab, wobei natürlich das Wasser in beiden Gefässen  $N$  und  $M$  ins gleiche Niveau gebracht werden muss. Löscht aber die Kohle aus<sup>1)</sup>, so lässt sie sich natürlich auf dieselbe Weise wieder anzünden. Zum Füllen des Gasometers dient der Hahn  $k$ , welcher mit einem constanten Wasserstoffentwicklungsapparate in Verbindung steht. Das zum Anzünden verbrauchte Wasserstoffvolumen in Gramme umgerechnet und mit 34000 Cal. multiplicirt zeigt seine Verbrennungswärme an, welche von der im Calorimeter beobachteten in Abzug gebracht werden muss. Gewöhnlich schwankt sein Volum zwischen 20—40 ccm, was 1—1.5 pCt. der gesammten beobachteten Wärme entspricht.

Das Calorimeter ist das gewöhnliche Berthelot'sche aus dünnem Messing; es befindet sich in einem polirten Messingcylinder, welcher wiederum in dem doppelwandigen Gefäss mit Wasser steht, genau so, wie es bei Berthelot in seiner *Mecanique chimique* beschrieben ist. Das Calorimeter fasst 2500 ccm, eine Quantität, welche bei Anwendung eines helycoidalen Rührers und Schlangenrohres der Kammer vollständig genügt, um die gesammte in der Kammer erzeugte Wärme auf das Calorimeter zu übertragen. Die Temperatur wird von einem Bodin'schen Thermometer, in  $\frac{1}{30}^{\circ}$  eingetheilt, gemessen. Um den Paralaxfehler zu vermeiden, geschieht das Ablesen durch eine Lupe, was die Temperatur bis zu 0.005<sup>o</sup> zu bestimmen gestattet. Die Erwärmung des Calorimeters schwankt zwischen 1.5<sup>o</sup> und 2.0<sup>o</sup>, wodurch die Correctionen auf die Abkühlung nie mehr als 0.02<sup>o</sup> betragen. Die Temperaturbestimmung kann man also bis 0.01<sup>o</sup> genau feststellen, was also höchstens einem Fehler von 0.6 pCt. in der Wärmebestimmung entspricht, gewöhnlich ist der Fehler nur 0.2 pCt. Ist das Thermometer in  $\frac{1}{30}^{\circ}$  eingetheilt, so werden die Bedingungen minder günstig, da man nicht mehr als 1000 ccm Wasser nehmen kann, wodurch die Correctionen und zugleich die Fehler bedeutend grösser werden. Die Correctionen auf die Abkühlung werden nach Regnault-

<sup>1)</sup> Dieses geschah bei mir bis jetzt noch kein einziges Mal.

Pfaundler ausgeführt, was nach den Versuchen von H. Luginin<sup>1)</sup> vollständig genügend erscheint. Die Platinhülse hat 4—6mm Durchmesser und 4—5cm Höhe. Die Kohle zur Verbrennung wird in Körnern von 2.5—3.5 mm angewandt. Das Wasserstoffgasometer ist in Cubikcentimeter eingetheilt und seine Construction aus der Figur ersichtlich.

Die einzige Fehlerquelle besteht bei solchen Versuchen darin, dass nicht der ganze Kohlenstoff zu Kohlensäure verbrennt, sondern dass sich immer eine nachweisbare Quantität Kohlenoxyd bildet. Dieser Fehler ist aber dennoch gering, besonders bei meiner Einrichtung, wo die Kohle immer im Contact des Platinnetzes ist. Ich habe nie bei der nachträglichen Verbrennung der Gase durch Kupferoxyd über 0.01 g von Kohlensäure erhalten, was einem Fehler von 0.35 pCt. entspricht, daher findet bei meinen Versuchen diese Verbrennung der Gase nicht statt. Um die bei mir vorkommenden unbedeutenden Correctionen anschaulicher zu machen, führe ich hier als Beispiel die Verbrennung der Steinkohle aus Routschenkowo (Süd-Russland) an.

Gewicht der angewandten Substanz 0.529 g. Die Anfangstemperatur im Calorimeter betrug 14.778°. Zum Anzünden der Kohle wurden 36.4 ccm Wasserstoff verbraucht. Die Dauer der Verbrennung war 4 Minuten; 2 Minuten nach derselben zeigt das Thermometer eine constante Abkühlung von 0.005° pro Minute. Die Endtemperatur ist 16.46°; daraus berechnet sich die Correction auf die Abkühlung = 0.02° und das Steigen der Temperatur im Calorimeter auf = 1.702°. Wasser und Calorimeter mit Accessuaren, auf Wasser reducirt, betragen 2551 g, und der Wärmeeffect berechnet sich zu 4341.8 Cal., wovon 114.2 Cal., d. h. die Verbrennungswärme des verbrauchten Wasserstoffs in Abzug zu bringen ist. Somit erhält man bei der Verbrennung 7991 Cal. pro 1 g Kohle. Hr. Nikolaew, Laborant an unserem Institut, war so liebenswürdig, mir die Analyse dieser Steinkohle mitzutheilen, die ich hier anführe:

	I.	II.	III.	IV.
C	81.52	81.3	—	—
H	4.81	4.9	—	—
N	—	—	—	0.74
Wasser	—	—	1.7	—
Asche	0.73	0.73	—	—
O + N	12.94	13.07	—	—
	<hr/>			
	100.00			

<sup>1)</sup> Annales de chimie et de physique, 5. Serie, t. XXVII.

Daraus lässt sich nach der Dulong'schen Regel die Verbrennungswärme der Kohle zu 7699 Cal. berechnen.

Die übrigen Versuche, die ich angestellt habe, werde ich später in einer besonderen Abhandlung über die Wärmewerthe der russischen Steinkohlen mittheilen.

St. Petersburg,  $\frac{3. \text{ Juni}}{21. \text{ Mai}}$  1886.

**324. Fr. Iwig und O. Hecht: Ueber die Producte der Oxydation des Mannits mit übermangansaurem Kali.**

**Erwiderung.**

(Eingegangen am 20. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Unsere anspruchslose Mittheilung im 5. Hefte dieser Berichte S. 468, welche wir ausdrücklich als Nachtrag zu einer älteren Abhandlung (Diese Berichte XIV, 1760) bezeichnet hatten, veranlasste Hrn. F. W. Dafert (Diese Berichte XIX, 911) zu einer Kritik, welche wir, da sie grossentheils auf irriger Auffassung unserer Angaben beruht, nicht unerwidert lassen können.

Dass wir Dafert's Untersuchungen nicht erwähnten, hat nicht etwa darin seinen Grund, dass Dafert in seiner Mittheilung vom Jahre 1884 (Diese Berichte XVII, 227) unsere mehr als zwei Jahre vorher veröffentlichte Arbeit über denselben Gegenstand unbeachtet gelassen hatte, sondern nur darin, dass wir das von ihm angewandte Oxydationsverfahren nicht kannten, sonach auch nicht in der Lage waren, seine Resultate mit den unserigen vergleichen zu können. Die Zeitschrift des Vereins für Rübenzucker-Industrie, worin jenes Verfahren beschrieben sein soll, ist uns leider nicht zugänglich. Uebrigens war uns schon deshalb unmöglich, »unter den von Dafert angegebenen Umständen« zu arbeiten, weil unsere Arbeit bereits abgeschlossen war und gedruckt vorlag, ehe Dafert eine Zeile über diesen Gegenstand veröffentlicht hatte <sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Iwig's Dissertation, welche die ausführliche Beschreibung unserer sämtlichen Versuche auf diesem Gebiete enthält, wurde anfangs Januar 1884 gedruckt; Dafert's erste Mittheilung steht im 1. Februarheft 1884 der Berichte.