

### 108. K. Kroecker: Die Elementar-Analyse in der Berthelot'schen Bombe.

(Eingegangen am 8. März.)

In meiner Arbeit »Ueber die Bestimmung der nutzbaren Verbrennungswärme der Heizmaterialien« (Zeitschrift des Vereins für die Rübenzucker-Industrie des Deutschen Reiches, 46, 177) habe ich gezeigt, dass für die Beurtheilung eines Brennstoffes die Verbrennungswärme, wie sie in einer Mahler'schen oder Hempel'schen Verbrennungsbombe ermittelt wird, nicht maassgebend, sondern vielmehr irreführend sei, und dass, wenn die calorimetrische Untersuchungsmethode für die Beurtheilung des Werthes unserer Brennstoffe Verwendung finden solle, unbedingt eine Bestimmung des hygroskopischen, sowie des aus der Verbrennung resultirenden Wassers damit verbunden werden müsse.

Um diese Bestimmung ohne Ausführung einer Elementar-Analyse auch in technischen Laboratorien mit mangelhafter Ausstattung ausführen zu können, habe ich die Berthelot'sche Bombe in der Weise umgebaut, dass ich den Deckel mit zwei gasdicht verschliessbaren Canälen versah, deren einer durch ein Platinrohr bis auf den Boden verlängert war. Diese Construction gestattet, nach der Verbrennung getrocknete Luft durch die Bombe strömen zu lassen, die unter gleichzeitigem Erwärmen der Bombe auf 105° eine schnelle Austreibung des nach der Verbrennung resultirenden Wassers und ein Auffangen desselben in Chlorcalcium-Rohren ermöglicht.

Meine ersten diesbezüglichen Versuche darüber, wie gross die Genauigkeit sei, mit der unter diesen Bedingungen das Wasser bestimmt werden könne, wurden mit chemisch reinem Zucker ausgeführt.

Die erhaltenen Zahlen waren folgende:

Versuch I.	Verbrannt 1.217 g Zucker, gewogen	0.733 g Wasser,
	davon waren in dem angewendeten	
	Sauerstoff enthalten . . . . .	0.025 g »
	mithin lieferten 1.217 g Zucker . .	0.708 g = 58.2 pCt. Wasser.
Versuch II.	Verbrannt 1.195 g Zucker, gewogen	0.711 g Wasser,
	davon waren in dem angewendeten	
	Sauerstoff enthalten . . . . .	0.025 g »
	mithin lieferten 1.195 g Zucker . .	0.686 g = 57.4 pCt. Wasser.
Versuch III.	Verbrannt 1.147 g Zucker, gewogen	0.690 g Wasser,
	davon waren in dem angewendeten	
	Sauerstoff enthalten . . . . .	0.025 g »
	mithin lieferten 1.147 g Zucker . .	0.665 g = 57.9 pCt. Wasser.
Versuch IV.	Verbrannt 1.119 g Zucker, gewogen	0.673 g Wasser,
	davon waren in dem angewendeten	
	Sauerstoff enthalten . . . . .	0.025 g »
	mithin lieferten 1.119 g Zucker . .	0.648 g = 57.9 pCt. Wasser.

Es waren also gefunden worden:

bei Versuch I	. . . .	58.2 pCt. Wasser
» » II	. . . .	57.4 » »
» » III	. . . .	57.9 » »
» » IV	. . . .	57.9 » »

im Durchschnitt 57.85 pCt. Wasser, gegen 57.89 pCt. berechnet.

Diese Zahlen zeigen, dass die bei der Verbrennung auftretende Salpetersäure kaum eine Verdunkelung des Resultates zur Folge hat. Die vorhandene Salpetersäure wird muthmaasslich mit hinausgerissen und in das Chlorcalciumrohr hinüber geführt, in welchem sie das Aequivalent an Chlorwasserstoffsäure frei macht, die dann mit der durchstreichenden Luft entweicht.

Da die meisten zur Untersuchung gelangenden Kohlen einen wechselnden Gehalt an Schwefel haben, der in dem comprimierten Sauerstoff zu Schwefelsäure verbrennt, die unter Umständen die Genauigkeit der Wasserbestimmung beeinträchtigen kann, so machte ich später folgenden Versuch. Ich setzte in die Verbrennungsbombe ein Schälchen mit concentrirter Schwefelsäure und machte alsdann in der Bombe eine Verbrennung von chemisch reinem Zucker. Nach Beendigung der Verbrennung wurde das Wasser in der üblichen Weise bestimmt. Die dabei erhaltenen Zahlen sind folgende:

Angewendet: 1.036 g Zucker.

In die Bombe gestellt ein Schälchen mit 0.129 g Schwefelsäure (enthaltend 94 pCt.  $H_2SO_4$ ).

Nach der Verbrennung ergab die Wasserbestimmung 0.640 g Wasser.

Es waren zu erwarten

aus dem Zucker	57.89 pCt. =	. . . .	0.600 g
» » Sauerstoff	. . . . .	. . . .	0.050 »
» der Schwefelsäure	. . . . .	. . . .	0.008 »
		in Summa	0.658 g

Es haben somit 0.121 g Schwefelsäure nur 0.016 g Wasser = 13.2 pCt. derselben zurückgehalten und das Resultat um 1.7 pCt. Wasser zu niedrig ausfallen lassen.

Da hier eine ausnahmssweise grosse Quantität Schwefelsäure wirkte, wie sie wohl schwerlich bei der Verbrennung auch sehr schwefelhaltiger Steinkohlen entstehen dürfte, ist der Beweis erbracht, dass bei dem Austrocknen der Bombe mit strömender Luft das Wasser in genügender Genauigkeit bestimmt werden kann.

Da für die Berechnung des nutzbaren Heizwerthes der Brennmaterialien die Anzahl Procenete Wasser mit 6.6 multiplicirt von der Verbrennungswärme subtrahirt werden, so bedeutet der abnorm hohe Fehler von 1.7 pCt. in der Wasserbestimmung einen Fehler von

11 Cal., was völlig innerhalb der durch fehlerhafte Probenahme etc. bedingten Fehlergrenze liegt.

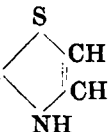
In seiner Kritik meiner Angaben im 2. Heft der Berichte beschwert sich Hr. Hempel darüber, dass ich die Bombe mit dem Namen Berthelot-Mahler und nicht mit seinem Namen belegt habe. Hierzu bemerke ich Folgendes: In meiner Arbeit habe ich ausdrücklich hervorgehoben, dass sich die Bombe, welche ich mir zu meinem eigenen Gebrauch anfertigen liess, in ihrer Form an die Hempel'sche anlehnt. Wenn ich es trotzdem später vorzog, Mahler's Namen zu nennen, so geschah das in der Erwägung, dass ich aus Zwecken der Genauigkeit die Innenflächen der Bombe emaillirt habe; und in Anerkennung des Umstandes, dass das Verdienst dafür, die Emaille eingeführt zu haben, allein Mahler in Anspruch nehmen kann, habe ich der Bombe die Bezeichnung Berthelot-Mahler gegeben. Ich habe aber auch nichts dagegen, wenn dieselbe Berthelot-Hempel-Mahler'sche Bombe genannt werden soll.

Hildesheim, März 1897.

**109. Oskar Unger: Ueber Derivate des Benzoparathiazins.**  
[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität  
Tübingen.]

(Eingegangen am 11. März.)

Während das Dibenzoparathiazin (Thiodiphenylamin), namentlich durch Bernthsen's schöne Untersuchungen, zu den beststudirten Körpern gehört, ist meines Wissens noch kein Derivat des Mono-

benzoparathiazins,  $C_6H_4$   beschrieben worden. Ich habe nun

zu bestimmten Zwecken die Darstellung von Derivaten dieses Ring-systems unternommen und möchte hier über meine Versuche, soweit dieselben ganz oder theilweise von Erfolg begleitet waren, vorläufig berichten.

Einwirkung von Bromessigsäure auf *o*-Aminothiophenol. A. W. v. Hofmann, der Entdecker des *o*-Aminothiophenols, hat für eine ganze Reihe von Carbonsäuren nachgewiesen <sup>1)</sup>, dass dieselben mit jener Base unter Bildung von  $\mu$ -Substitutionsproducten des Benzothiazols (Methenylamidothiophenols) reagiren. Chlor- und Brom-Essig-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 13, 18, 1223.