

stearin allein maßgebend ist, und sich dieser in der beschriebenen Weise leicht ermitteln läßt, so geht auch aus diesem Beispiel hervor, daß die Rhodanzahl der Fette die gleiche Beachtung beanspruchen darf wie die Jodzahl.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die mir die vorstehend beschriebenen Versuche und den weiteren Ausbau der Rhodanometrie möglich machte, sei auch an dieser Stelle mein Dank zum Ausdruck gebracht.

223. W. A. Roth, G. Naeser und O. Döpke:

Über das spezifische Gewicht von Carbonado und von Glanzkohle.

(Eingegangen am 22. Mai 1926.)

Im vorigen Jahr bestimmte der eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. W. Naeser die Verbrennungswärme von Carbonado¹⁾; damals war es versäumt worden, das spezifische Gewicht der Substanz genau zu messen. Es fand sich noch genügend Substanz vor, um diese Bestimmung nachzuholen, wobei allerdings mit großer Sorgfalt gearbeitet werden mußte, da nur $\frac{1}{7}$ g von rund 0.04 ccm Volumen vorlag. Unsere Probe war, wie die im vorigen Jahr verbrannte, fast frei von Asche, namentlich fast frei von Eisenoxyd, so daß der gemessene Wert tatsächlich der für unseren Carbonado ist.

Die sonst so bequeme Schwebemethode ist auf Carbonado schwer anzuwenden, da Lösungen vom spez. Gew. 3.5 kaum herstellbar sind, uns jedenfalls nicht zur Verfügung standen. So mußten wir mit einem Pyknometer arbeiten. Wir wählten ein nur 1.15 ccm fassendes Exemplar mit sehr gutem Schliff und engem Aufsatzrohr, das schon zur Dichte-Bestimmung von weißem Diamant gedient und dabei in Anbetracht der kleinen Substanzmengen gute Resultate gegeben hatte (3.51 ± 0.01 und 3.49 ± 0.01). Beim Auswägen mit luftfreiem Wasser war die Unsicherheit nur 0.00005 g. Als Füllflüssigkeit diente einmal Wasser, ein anderes Mal, um größere Gewichts-Differenzen zu erhalten, Thouletsche Lösung vom spez. Gew. 2.02. Beide Bestimmungen sind bei 16.85⁰ ausgeführt; alle Wägungen wurden auf den luftleeren Raum reduziert. Der Carbonado war vollständig frei von Luftblasen und benetzte sich gut.

Aus dem Gewicht der verdrängten Flüssigkeit ergab sich das Volumen von 0.14245 g Carbonado in Wasser zu 0.04120, in der Thouletschen Lösung zu 0.04122 ccm, woraus die fast identischen spez. Gew. 3.458 und 3.456 folgen. Das Mittel 3.457 bei 16.85⁰ dürfte auf 1–2 Einheiten der dritten Dezimale sicher sein.

Nach röntgenographischen Messungen²⁾, nach der Verbrennungswärme (7884 gegen 7873 für weißen Diamanten), nach dem Verhalten gegen konz. Salpetersäure und beim Erhitzen in Luft ist der Carbonado ein Gemisch von weißem Diamant und amorphem Kohlenstoff. Denn Verbrennungsrückstände und mit konz. Salpetersäure behandelte Masse ergaben bei heller Farbe die Verbrennungswärme von weißem Diamant 7873. Graphit wird von konz. Salpetersäure nicht angegriffen und oxydiert sich kaum beim Erhitzen. Die Dichte und die Verbrennungswärme des Carbonados ist also

¹⁾ Z. El. Ch. **31**, 461 [1925].

²⁾ W. Gerlach, Z. a. Ch. **137**, 331 [1924].

keine Natur-Konstante wie beim Diamant oder Graphit, sondern vom Mischungs-Verhältnis der beiden Komponenten abhängig. Enthält der Carbonado außerdem noch schwerere Begleitminerale, wie Magnetit oder Rutil, so kann das spez. Gew. erheblich höher liegen, selbst höher als dasjenige von reinem weißen Diamant (3,514). Das beobachteten wir in der Tat an einem deutlich schwarzbraunen Stück der hiesigen mineralogischen Sammlung (spez. Gew. 4.07). Unsere Stückchen hatten, wie schon betont, eine rein graue Färbung und enthielten kaum Eisen; erst nach feinstem Pulvern erschien der amorphe Kohlenstoff unter dem Mikroskop schwarzbraun.

Also müßten die Verbrennungswärme und das spez. Gew. unserer Probe aus den Daten für weißen Diamanten einerseits, für amorphen Kohlenstoff andererseits zu berechnen sein. Das ist in der Tat innerhalb der Versuchsfehler der Fall. Nimmt man das spez. Gew. des amorphen Kohlenstoffs zu 1.88—1.89 an, was nach den vorliegenden Messungen und den folgenden Zahlen für Glanzkohle der wahrscheinlichste Wert ist, so enthielte unsere Carbonado-Probe nach der Mischungsregel berechnet, 3.5 % amorphen Kohlenstoff. Bei der überaus starken Deckkraft von amorphem Kohlenstoff würde ein solcher Gehalt vollkommen genügen, um den schwarzgrauen Ton zu erzeugen, wie wir an Gemischen von Zuckerkohle und weißen Krystallpulvern fanden. Bei einem Gehalt an 3.5 % amorphem Kohlenstoff müßte die Verbrennungswärme unseres Carbonados sein: $0.965.7873 + 0.035.8050^3) = 7880$, während wir 7884 gefunden hatten. Die Übereinstimmung bis auf $\frac{1}{2}\frac{0}{100}$ ist, da alle in die Rechnung eingehenden Werte mit einer kleinen Unsicherheit behaftet sind, außerordentlich gut.

Zur Zeit wird in unserem Laboratorium Glanzkohle untersucht, deren spez. Gew. von K. A. Hofmann und C. Röchling⁴⁾ bei 0° zu 2.07, also wenig niedriger als für Graphit angegeben worden ist. Da wir die Bestimmung des spez. Gew. beendet haben, mögen die Angaben, die ein gewisses Interesse für sich in Anspruch nehmen können, hier folgen.

Wir untersuchten zwei Proben; die eine hatte Hr. K. A. Hofmann freundlichst zur Verfügung gestellt, sie war aus Leuchtgas bei etwa 700° an einer glatten Porzellanfläche niedergeschlagen; die andere, die bei 1000° aus Methan an einem Quarzriegel gewonnen war, entstammte der I.-G.-Fabrik in Oppau. Bei Glanzkohle ist die Schwebemethode die gegebene; sie arbeitet rasch und, wenn man auf Temperatur-Konstanz achtet (denn die konz. Lösungen haben viel größere Ausdehnungs-Koeffizienten als Wasser!), auch genau; man benötigt außerdem wenig Substanz und kann Inhomogenitäten sofort feststellen. Die pyknometrische Methode gibt das Integral, die Schwebemethode die Differentiale!

Wir brachten die Kohle in einen Meßzylinder mit Thoulet'scher Lösung, pumpten an einer guten Wasserstrahl-Pumpe lange aus, so daß sicher keine Luftblasen an der Kohle hingen, und setzten den Meßzylinder in einen mit Wasser gefüllten Weinhold-Becher. Die Marken des Meßzylinders dienen dazu, die kleinsten Ortsveränderungen der suspendierten Teilchen festzustellen. Die letzten Veränderungen des spez. Gewichts der Lösung bewirkt

³⁾ Aus Gasen wie Acetylen, Methan oder Kohlenoxyd abgeschiedene amorphe Kohle hat eine wesentlich kleinere Verbrennungswärme (7870—7890), wie später veröffentlicht werden wird; 8050—8060 scheint zur Zeit der wahrscheinlichste Wert für amorphe Kohle zu sein, die aus festen Stoffen gebildet worden ist.

⁴⁾ B. 56, 2071 [1923].

man am besten durch vorsichtiges Temperieren. Wenn ein Schweben der Teilchen ganz oder fast ganz erreicht war, wurde das spez. Gew. der Thouletschen Lösung mit einer Mohrschen Wage (unter Vertauschung der Reiter) oder mit einem enghalsigen Kölbchen bestimmt. Unsicherheit höchstens 0.001.

Hier müssen die Resultate etwas eingehender angegeben werden.

Probe I (K. A. Hofmann). Vor dem Einbringen nicht erhitzt.

Temperatur 15.2°. 1.881, langsames Steigen der Kohleteilchen.

1.872, langsames Sinken.

1.874, sehr langsames Sinken.

Wahrscheinlichster Wert 1.876 bei 15.2°.

Probe II (K. A. Hofmann). Vor dem Einbringen nicht erhitzt.

Temperatur 16.0°. Vollkommenes Schweben bei 1.876—1.877.

Probe III (K. A. Hofmann). Vor dem Einbringen nicht erhitzt.

Temperatur 16.0°. Vollkommenes Schweben bei 1.876—1.877.

Probe III (K. A. Hofmann). 15 Min. auf 200° erhitzt.

Temperatur 17.0°. Hauptmenge schwebend bei 1.877—1.878.

Einige schwerere Teilchen sanken langsam in einer Lösung vom spez. Gew. 1.908 und stiegen langsam bei $d = 1.913$; ihr spez. Gewicht betrug somit rund 1.91; d. h. die Substanz war etwas inhomogen. Ob das Erhitzen sie inhomogen gemacht hatte, war nicht zu entscheiden; denn eine 1½ Stdn. auf 300° erhitzte weitere Probe (IV) hatte bei 17.0° ein spez. Gewicht von 1.888—1.890. Jedenfalls ist das spez. Gewicht der Hauptmenge der uns übersandten Probe 1.878, also genau wie oben als Mittelwert für amorphe Kohlen angenommen ist.

Ganz andere Werte lieferte uns die von Hrn. Dr. Hochheim (Oppau) freundlichst dargestellte Probe. Sie hatte einen grauen Schimmer, die Flächen waren z. T. rauher als bei der Probe von Hrn. Hofmann, wohl weil die Bildungstemperatur höher war. Ob das verschiedene Substrat (Quarz statt glasiertem Porzellan) etwas ausmacht, können wir nicht entscheiden.

Eine grau schimmernde Probe hatte bei 16.0° das spez. Gew. 2.071, genau wie K. A. Hofmann und C. Röchling angeben. Ein etwas weniger grau schimmernder Film wurde gesondert untersucht, nachdem er zerteilt worden war: Hier ergab sich ein spez. Gewicht von 2.018—2.019.

Man sieht, wie stark eine kleine Änderung im Aussehen das spez. Gew. ändert; jedenfalls muß vor jeder Verbrennung das spez. Gew. genau bestimmt werden. Darüber hoffen wir bald berichten zu können. Wir nehmen an, daß dem spez. Gew. 1.878 eine wesentlich höhere Verbrennungswärme als die des Graphits entspricht, während höher erhitzte Stücke mit höherem spez. Gew. eine Verbrennungswärme geben, die der des Graphits sehr nahe kommt. Doch sind bei Kohle Überraschungen nicht ausgeschlossen. Es sei daran erinnert, daß der bei gewöhnlicher Temperatur metastabile Diamant ein weit höheres spez. Gew. hat als der stabile Graphit.

Zusammenfassung. Das spez. Gewicht einer Probe Carbonado ergab sich zu 3.457, also ein wenig kleiner als für weißen Diamant (3.514); seine Dichte und Verbrennungswärme gehen gut zusammen, wenn man ein Gemisch von wenig amorpher Kohle mit viel weißem Diamanten annimmt.

Glanzkohle ist auch in ihrem spez. Gewicht außerordentlich von der Bildungstemperatur abhängig und schwer homogen zu erhalten. Wir fanden an einer ganz schwarzen Probe 1.878, an einer bei höherer Temperatur niedergeschlagenen, graueren 2.07, wie K. A. Hofmann und C. Röchling gefunden hatten, an einer schwarzgrauen Probe 2.02. — Die pyknometrische und die Schwebemethode zur Bestimmung des spez. Gewichtes werden verglichen und diskutiert.

Braunschweig, Techn. Hochschule, 21. Mai 1926.