

Studien über die spezifische Wärme von Koks und einigen Kohlenstoffmodifikationen

Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich
zur Erlangung der Würde eines Doktors
der technischen Wissenschaften
genehmigte
Promotionsarbeit

Vorgelegt von
Paul Debrunner, Dipl. Ing.-Chemiker
aus Brugg (Aargau)

No. 340

Referent: Herr Prof. Dr. E. Baur.
Korreferent: Herr Prof. Dr. P. Scherrer.

1923
Fachschriften-Verlag & Buchdruckerei A.-G., Zürich.

Meiner lieben Mutter
und dem Andenken meines Vaters
gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Frühling 1921 begonnen und Ende 1922 zu Ende geführt. Die experimentellen Untersuchungen wurden in den Laboratorien der Eidgenössischen Prüfungsanstalt für Brennstoffe ausgeführt.

Herrn Dr. *P. Schläpfer*, Direktor der Eidgenössischen Prüfungsanstalt für Brennstoffe, auf dessen Anregung hin diese Arbeit begonnen und unter dessen Leitung sie durchgeführt wurde, möchte ich auch an dieser Stelle für sein reges Interesse und seine mir erteilten Ratschläge meinen wärmsten Dank aussprechen.



Inhaltsverzeichnis.

	Seite
A. Theoretischer Teil	5
I. Einleitung	5
II. Auswahl und Untersuchung des Versuchsmaterials	8
B. Experimenteller Teil	12
I. Arbeitsmethode	12
II. Apparatur	14
1. Elektrische Heizung und Temperaturmessung	14
a) Elektrischer Widerstandsofen	14
b) Temperaturmessung	15
c) Vorschaltwiderstand	16
d) Aufhängevorrichtung	16
e) Flüssigkeitsofen	16
2. Kalorimeter	16
a) Temperaturmessung	16
b) Eigentliches Kalorimeter	17
c) Rührvorrichtung	17
3. Hülle	18
III. Versuchsergebnisse	19
a) Die spez. Wärme des reinen Goldes	19
b) Die spez. Wärme des Quarzes	19
c) Die spez. Wärme des Ceylon-Graphites	20
d-e) Die spez. Wärme von Retortengraphit und Holzkohle	21
f-k) Die spez. Wärme verschiedener Kokse	22
l) Die spez. Wärme von Koksaschen	25
IV. Vergleichung der Versuchsergebnisse	27
1. Gold und Quarz	27
2. Quarz und Asche	27
3. Graphitische Kohlenstoffmodifikationen	27
4. Kokse	28
C. Zusammenfassung	30

A. Theoretischer Teil.

I. Einleitung.

Heute legt die Brennstofftechnik auf eine gute Wärmeausnutzung grösseres Gewicht als noch vor kurzer Zeit, da die Wärmepreise infolge der veränderten Verhältnisse stark gestiegen sind. Man wendet deshalb auch der spez. Wärme der Brennstoffe mehr Aufmerksamkeit zu. Besonders wichtig ist die genaue Kenntnis der spez. Wärme des Koks, weil man in neuester Zeit dazu überging, den Wärmehalt des glühenden Koks in Kokereien und Gaswerken auszunutzen. Das Sulzersche Verfahren zur trockenen Kokskühlung¹⁾ z. B. hat bereits in Grossbetrieben Eingang gefunden. In der Literatur finden sich allerdings verschiedene Angaben über die spez. Wärmen von Brennstoffen, insbesondere von Koks und reineren Kohlenstoffmodifikationen. Die Zahlenwerte weichen aber stark voneinander ab, so dass Neubestimmungen nützlich erschienen. Solche hatten nicht nur technisches, sondern auch wissenschaftliches Interesse, weil in den letzten Jahren verfeinerte Messmethoden für kalorimetrische Untersuchungen aufkamen. Dieselben ermöglichten es, die seinerzeit von Weber²⁾ ausgeführten klassischen Arbeiten über die spez. Wärmen von verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen nachzuprüfen und zugleich festzustellen, ob die von ihm mitgeteilten Werte, oder aber neuere, von andern Autoren angeführte Angaben richtig seien.

Da die Eidgenössische Prüfungsanstalt für Brennstoffe für solche Untersuchungen speziell eingerichtet ist, wurde diese Arbeit daselbst ausgeführt. Damit konnte zugleich einem aus technischen Kreisen geäusserten Wunsche, Neubestimmungen der spez. Wärmen verschiedener Koksorten vorzunehmen, entsprochen werden. Für die Technik sind die mittleren spez. Wärmen im Temperaturbereich von 20 bis ca. 1200°C von besonderer Wichtigkeit, weshalb die nachstehend beschriebenen Messungen auf dieses

Temperaturgebiet beschränkt und die Versuchsanordnungen entsprechend gewählt wurden.

Im Juni 1922 wurde in dem schon erwähnten Aufsatz in «Stahl und Eisen»³⁾ auf diese Arbeit hingewiesen und auch einige Angaben über die mittlere spez. Wärme zwischen 20 und 800°C eines hier untersuchten Koks gemacht. Nachdem nachstehende Versuche abgeschlossen waren, veröffentlichten Ernst Terres und Albert Schaller in der Zeitschrift «Das Gas- und Wasserfach»⁴⁾ eine umfangreiche einschlägige Arbeit, betitelt «Untersuchung der spez. Wärmen von Graphit und Koksen im Temperaturbereich von 400 bis 1300°C», worin sie die Ergebnisse der mit einem Acheson-Graphit und zwei verschiedenen Koksen durchgeführten, sorgfältigen Untersuchungen mitteilen. Den Verfassern dieser Arbeit scheint der oben erwähnte Aufsatz entgangen zu sein; denn sie kommen in ihrer Literaturzusammenstellung nicht auf die dort veröffentlichten Zahlen zu sprechen und beanspruchen für sich die Priorität, die spez. Wärmen von aschenhaltigen Koksen und deren Anstieg mit der Temperatur ermittelt zu haben. Von mir gefundene Zahlenwerte wurden also schon vor den Verfassern genannter Arbeit publiziert, und es darf darauf Anspruch gemacht werden, dass meine Untersuchungen zu gleicher Zeit und vollständig unabhängig von ihnen ausgeführt worden sind. Es sollen aber die von Terres und Schaller gefundenen Werte mit den meinigen verglichen werden, da auch sie mit modernen Hilfsmitteln arbeiteten, ihre Untersuchungen also ebenfalls Anspruch auf grosse Genauigkeit erheben können. Die unten mitzuteilenden Versuchsergebnisse zeigen, dass meine Arbeitsmethode wohl noch genauer war als die von ihnen gewählte, die gefundenen Daten dagegen trotzdem gut miteinander übereinstimmen. Die weiter vorhandene einschlägige Literatur soll möglichst vollständig erwähnt, doch nur auf die wichtigsten Arbeiten eingetreten werden.

Besonderes Interesse verdient die bereits angeführte Arbeit von H. F. Weber⁵⁾, da sie

¹⁾ Schläpfer P., „Ueber trockene Kokskühlung“. Stahl und Eisen 33 (1922).

²⁾ Weber H. F., „Abhängigkeit der spez. Wärmen der Elemente Kohlenstoff, Bor und Silicium von der Temperatur“. Pogg. Ann. Bd. 154, Seite 413. Programm zur 56. Jahresfeier der Königl. Württ. land- und forstwirtschaftl. Akademie Hohenheim. Stuttgart 1874.

³⁾ l. c.

⁴⁾ Terres und Schaller, „Untersuchungen über die spez. Wärmen von Graphit und Koksen zwischen 400 und 1300°C“. G. W. F. 1922, Seite 761.

⁵⁾ l. c.

grundlegend war, trotzdem sie mit relativ einfachen Mitteln ausgeführt wurde. Als Versuchsmaterial verwendete Weber:

Diamant:

- a) für die Messungen bis zu 250 °C gut kristallisierte, durchsichtige Exemplare im Gesamtgewichte von ca. 3,5 g,
- b) für Messungen zwischen 550 und 1000 °C weniger wertvolle Stücke im Gesamtgewicht von ca. 3,8 g;

Ceylon-Graphit mit 0,38 % Asche;

Amorphe Kohle mit 0,33 % Asche, wie sie im körnigen Kalkstein von Wunsidel im Fichtelgebirge eingebettet ist;

Holzkohle, die durch 15 Minuten langes Glühen bei schwacher Rotglut und Behandeln im Chlorstrom besonders sorgfältig präpariert wurde.

Eine Analyse dieser Kohle führt er nicht an. Es scheint, dass sie gut entgast und ziemlich rein war.

Die erste Gruppe seiner Untersuchungen führte Weber mit einem von ihm selbst geeichten Bunsenschen Eiskalorimeter aus, indem er 0,6—3 g Substanz in einem Ölbad auf Temperaturen bis zu 250 °C erhitzte und ins Kalorimeter fallen liess. Die Temperaturerhöhung mass er mit einem von ihm genau geeichten Quecksilberthermometer.

Für die vier Kohlenstoffsorten fand Weber folgende Werte:

Diamant	Graphit	Amorphe Kohle	Holzkohle
21,4 c ₀ = 0,1128	21,6 c ₀ = 0,1605	—	23,5 c ₀ = 0,1653
99,8 c ₀ = 0,1401	99,0 c ₀ = 0,1904	99,0 c ₀ = 0,1906	99,2 c ₀ = 0,1935
232 c ₀ = 0,2006	225,3 c ₀ = 0,2350	225,6 c ₀ = 0,2343	223,6 c ₀ = 0,2385

Die Messungen bei höheren Temperaturen führte er nur mit Graphit und Diamant aus, und zwar im Temperaturbereich von 550-1050 °C. Zwischen 250 und 550 °C fehlen also Messungen. — Bei dieser Serie benützte Weber ein Doppelmischkalorimeter, bei dem Temperaturanstiege bis zu 5 °C vorkamen und deshalb die Verluste für Leitung und Strahlung mit einer besondern Formel berechnet werden mussten. Ferner standen Weber keine Instrumente zur direkten Messung der hohen Temperaturen zur Verfügung. Er musste ein indirektes Verfahren anwenden, und zwar erhitzte er in einem Muffelofen die Substanz und ein Platinstück gleichzeitig nebeneinander, so dass angenommen werden konnte, die beiden Körper hätten genau die gleiche Temperatur, worauf er sie dann gleichzeitig in das Doppelkalorimeter fallen liess. Unter Benützung der von Pouillet⁶⁾ angegebenen spez. Wärme des Platins errechnete Weber die Temperaturen seiner Versuchssubstanz. Weber sagt selbst, dass diese Messung natürlich nicht Anspruch auf absolute Genauigkeit haben könne, und die etwas widersprechenden Angaben über die spez. Wärme des Platins zeigen ohne weiteres, dass bei seiner Temperaturbestimmung Fehler entstehen konnten. Neuere Angaben über die spez. Wärme des Platins von *Terres* und *Schaller*⁷⁾ scheinen zu bestätigen, dass nicht die Werte von Pouillet, sondern diejenigen von *Violle*⁸⁾ richtig sind. (Siehe auch S. 7, Magnus.) Setzen wir die Violleschen Zahlen in die von Weber gefundenen Daten ein, so ergibt sich, dass letzterer zu hohe Temperaturen in Rechnung gebracht hat, wodurch sich die von ihm gefundenen spez. Wärmen von Kohlenstoff etwas nach oben verschieben.

⁶⁾ Pogg. Ann. Bd. 149, Seite 213 (1873).

⁷⁾ l. c.

⁸⁾ C. r. 85, 543; 1877. (Siehe auch Seite 7.)

Die bei höheren Temperaturen von Weber gefundenen mittleren spez. Wärmen von Diamant und Graphit sind nachstehend zusammengestellt.

Diamant	Graphit
519,8 c = 0,3019	549 c = 0,325
22,5	22,2
694 c = 0,3377	735 c = 0,356
22,5	22,2
918 c = 0,3656	909 c = 0,376
22,5	22,2
1051 c = 0,3776	1047 c = 0,388
22,5	22,2

Eine weitere, von *Kunz*⁹⁾ mit modernen Messapparaten ausgeführte Arbeit über die spez. Wärme der Holzkohle führte zu ähnlichen Resultaten wie die von Weber erhaltenen. Er präparierte die Holzkohle ebenfalls sehr sorgfältig, indem er sie längere Zeit mit Salzsäure und Lauge behandelte und glühte. Die Kohle wurde in einem Platingefäss im elektrischen Heräusofen zur Temperaturkonstanz erhitzt und hierauf in ein Bunsen-Eiskalorimeter gebracht. Zur Messung der Ofentemperaturen dienten ein Thermoelement aus Platin-Platin-Rhodium und ein unastasiertes Galvanometer von Elliot Bios

⁹⁾ Diss., Bonn 1904, Ann. 14, Seite 309 (1904).

mit Spiegelablesung. Die Messungen von Kunz erstrecken sich über das Temperaturgebiet von 435—1237° C. Die spez. Wärme für seine Platinhülse bestimmte er selbst, und er geht im Zusammenhang damit auf die von früheren Forschern, wie *Pouillet*¹⁰⁾, *Violle*¹¹⁾ und *Weinhold*¹²⁾, erhaltenen Werte für die mittlere spez. Wärme des Platins ein. Seine Werte stimmen ziemlich gut mit denen von *Pouillet* überein; sie sind also ebenfalls tiefer als die von *Violle*. Doch sagt er selbst, dass die von ihm gebrauchte Platinhülse nicht ganz rein war. Dabei ist nun aber zu beachten, dass die drei oben genannten Forscher mit Mischkalorimetern arbeiteten, dabei aber für ihre Berechnungen, infolge falscher Annahme der spez. Wärme des Wassers, die mittlere Grammkalorie zu niedrig wählten. Damit werden auch die Zahlen von *Violle* kleiner und nähern sich mehr denjenigen von Kunz. Die Korrektur, die dann für die Weberschen Werte angebracht werden muss, ist somit ebenfalls kleiner, wodurch die Übereinstimmung mit Kunz besser wird.

Die von Kunz gefundenen Zahlen für die mittlere spez. Wärme seiner Holzkohle sind nachstehend zusammengestellt:

Temp.-Bereich c_p^T	Mittl. spez. Wärme beobachtet:
435	0,243
561	0,280
728	0,328
925	0,358
1059	0,362
1197	0,378
1297	0,381

Sie liegen also etwas tiefer als die Weberschen Zahlen. Besonders auffällig ist, dass die Werte unter 700° C sehr stark fallen.

Terres und *Schaller*¹³⁾ endlich geben die mittlere spez. Wärme eines von ihnen untersuchten reinen Acheson-Graphits wie folgt an:

Temp.-Bereich c_{21}	Mittl. spez. Wärme beobachtet:
484	0,297
655	0,336
888	0,367
1097	0,386
1292	0,402

Sie liegen also zwischen den Zahlen von Weber und Kunz.

Auch diese Forscher benutzten eine recht vollkommene Apparatur, nämlich einen elektrischen Röhrenofen nach *Heräus* und ein besonders konstruiertes Mischkalorimeter mit ziemlich hohen Temperaturerhöhungen (bis zu 5° C) und darum auch relativ grossen Korrekturen für Leitungs- und Strahlungsverluste. Die Temperatur des erhitzten Körpers wurde mit einem Platin-Platin-Rhodium-Thermoelement und einem Präzisions-Millivoltmeter von *Siemens & Halske* gemessen.

Alle bisher erwähnten Arbeiten stimmen darin überein, dass die spez. Wärme mit der Tem-

peratur nicht geradlinig ansteigt, wie von den französischen Forschern *Euchène* und *Biju-Duval*¹⁴⁾ sowie von *Violle*¹⁵⁾ angegeben wird. Die Zahlenwerte weichen aber voneinander ab, was wahrscheinlich auf die angewendeten Arbeitsmethoden zurückzuführen ist. Auch meine Neubestimmungen zeigen, dass die von Weber zuerst gefundene Tatsache des stetigen, aber nicht proportionalen Anstieges der spez. Wärme mit der Temperatur zweifellos richtig ist.

Nachdem vorliegender Abschnitt bereits niedergeschrieben war, veröffentlichte *Magnus*¹⁶⁾ seine neuesten Untersuchungen über die spez. Wärme des Graphits. Schon 1915¹⁷⁾ (die Arbeit ist mir früher entgangen) hat er eine eingehende Kritik der Weberschen Arbeiten veröffentlicht und darin mitgeteilt, dass die seinerzeit von Weber gefundenen Werte für die spez. Wärme des Diamanten und Graphits bei hohen Temperaturen nicht richtig seien. Er kam durch seine Neubestimmungen der spez. Wärme von Platin zu diesem Schlusse, da er wesentlich tiefere Werte fand als selbst *Pouillet*¹⁸⁾, nach dessen Bestimmungen Weber seine Werte berechnete. Für den Temperaturbereich zwischen 150 und 850° C lautet die von *Magnus* aufgestellte Formel für die spez. Wärme des Platins:

$$c_p = 0,03159 + 5,8468 \cdot 10^{-6} \cdot t.$$

Magnus rechnete die Weberschen Werte auf Grund dieser Neubestimmungen um. Diese liegen in einer Kurve, deren aufgestellte Gleichung auch für den mit dem Eiskalorimeter bis zu 250° C ermittelten Kurvenast gilt.

Die umgerechneten Werte stimmten nicht so gut für Graphit, weshalb er bereits 1915 Neubestimmungen ankündigte. Durch den Krieg verzögerte sich die Durchführung der Arbeit. Erst in dem soeben erschienenen Aufsatz «Ueber die spez. Wärme des Kohlenstoffes, des Siliciums und Siliciumkarbids bei hohen Temperaturen» berichtet er über die Ergebnisse seiner neuen Untersuchungen. Er bediente sich dabei der von ihm schon in der «Physikalischen Zeitschrift»¹⁹⁾ beschriebenen Versuchsanordnung. Der in einem Heräusofen erhitzte Versuchskörper wird in die Höhlung eines durch ein Dewargefäss gut gegen Wärme isolierten Metallblockes, dessen Temperaturänderung mit einer Thermosäule gemessen wird, fallen gelassen. Das Dewargefäss ist mit einer gut isolierten Wasserhülle, die gerührt wird, umgeben, um den Metallblock bei möglichst genauer Anfangstemperatur zu erhalten.

In der folgenden Tabelle sind die umgerechneten Weberschen und die von *Magnus* publizierten Neubestimmungen der spez. Wärme des Graphits zusammengestellt. Die Weberschen Werte waren besonders unter 550° C zu hoch.

Ueber die spez. Wärme der festen Brennstoffe, insbesondere des Koks, finden sich in der Literatur nur vereinzelte Angaben. *C. Otto*²⁰⁾

14) Compt. rend. 116, pag. 1051 (1893).

15) Compt. rend. 120, pag. 868 (1895).

16) *Magnus*, „Ueber die spez. Wärme des Kohlenstoffes, Siliciums und Siliciumkarbids bei hohen Temperaturen“. Ann. Phys. 70, Seite 303 (1923).

17) *Magnus*, „Die spez. Wärme des Platins und des Diamanten bei hohen Temperaturen“. Ann. Phys. 48, Seite 983 (1915).

18) l. c.

19) *Magnus*, Phys. Zeitschr., 14, 5 (1913).

20) Diss. Techn. Hochschule, Breslau 1914.

10) l. c.

11) l. c.

12) Pogg. Ann. d. Phys u. Chem. 149, Seite 213 (1873).

13) l. c.

ermittelte die mittlere spez. Wärme von Koks mit 7—9 % Aschengehalt in der Weise, dass er in einem elektrischen Ofen die Wärmezufuhr bestimmte, die zur Erhitzung einer abgewogenen

Mittlere spez. Wärme von Graphit			
nach Weber		nach Magnus	
Temperaturbereich	Mittlere spez. Wärme	Temperaturbereich	Mittlere spez. Wärme
°C		°C	
0— 99,0	0,1904	0— 99,03	0,1877
0— 273,2	0,2508	0— 282,0	0,2419
0— 560,9	0,3058	0— 503,1	0,2910
0— 578,1	0,3071	0— 552,3	0,3003
0— 757,5	0,3346	0— 608,4	0,3099
0— 774,5	0,3371	0— 654,3	0,3158
0— 938,0	0,3528	0— 746,0	0,3306
0— 965,6	0,3545	0— 848,9	0,3437
0—1093,4	0,3642	0— 900,2	0,3494
0—1104,6	0,3650	—	—

Koksmenge auf verschiedene Temperaturen notwendig war, und berechnete daraus folgende Werte:

Temp.-Bereich 0°—T	c _m
750 °C	0,377
840 °C	0,390
950 °C	0,394
1050 °C	0,400

Die spez. Wärme des Koks nimmt nach Otto also nicht geradlinig zu, wie Schinz²¹⁾ seinerzeit noch annahm.

Weitere Angaben konnten in der mir zugänglichen Literatur nicht ausfindig gemacht werden. Erst durch nachstehende und die von Terres und Schaller ausgeführten Untersuchungen werden die Kenntnisse über die spez. Wärme des Koks vervollständigt.

Während der Niederschrift dieser Arbeit veröffentlicht Cantiény²²⁾ in seinem Aufsatz «Trockene Kokskühlung im Kokereibetriebe» Werte über die mittlere spez. Wärme eines Kokereikoks der Zeche «Matthias Stinnes I/II» mit 9,45 % Asche, welche von Prof. Wöhler in Darmstadt ermittelt wurden, ohne auf die Versuchsanordnung näher einzutreten. Vollständigkeitshalber seien diese hier ebenfalls mitgeteilt:

Temperaturbereich	Mittlere spez. Wärme	Temperaturbereich	Mittlere spez. Wärme
°C		°C	
20—250	0,2798	20— 800	0,3528
20—300	0,2810	20— 900	0,3582
20—400	0,2938	20—1000	0,3652
20—500	0,3107	20—1100	0,3695
20—600	0,3269	20—1200	0,3762
20—700	0,3381		

²¹⁾ Dokumente betr. d. Hochofen, Seite 32, Berlin 1868.

²²⁾ Cantiény G., Trockene Kokskühlung im Kokereibetriebe, Glückauf, 1923, Heft 14 und 15.

Cantiény führt auch die von mir, wie eingangs erwähnt, früher publizierten Werte an und benützt sie zu seinen Berechnungen.

Da Koks stets Asche enthält und die spez. Wärme von Silikaten niedriger ist als diejenige des Kohlenstoffes, war zum vornherein zu erwarten, dass sie bei Koksen mit steigendem Aschengehalt falle. Die von mir und von Terres und Schaller gefundenen Resultate haben diese Annahme bestätigt. Koks enthält je nach dem Entgasungsgrade auch Sauerstoff und Wasserstoff, welche die spez. Wärme beeinflussen können. Ist der Koks vollständig entgast, so sollte sich die spez. Wärme um so mehr derjenigen des reinen Kohlenstoffes nähern, je aschenärmer er ist. Die von Terres und Schaller gefundenen Werte für die mittlere spez. Wärme von Koksen werden später unter «Versuchsergebnisse» mit den von mir ermittelten angegeben und erläutert. Dass die spez. Wärme von Brennstoffen besonders mit zunehmendem Wasserstoffgehalt der brennbaren Substanz steigt, zeigen einige wenige bis jetzt bekannt gewordene Zahlen. J. Baudenbacher in Dresden²³⁾ fand für deutsche wasserfreie Braunkohle als Mittel verschiedener Versuche eine spez. Wärme von 0,49. Zu ihrer Bestimmung bediente er sich sehr primitiver Mittel, so dass diese Zahl nicht Anspruch auf Genauigkeit machen darf. In der «Hütte»²⁴⁾ wird für Steinkohle als mittlere spez. Wärme zwischen 0 und 100 °C 0,31 angegeben.

II. Auswahl und Untersuchung des Versuchsmaterials.

Aus dem angeführten Literaturabriss geht hervor, dass bei Beginn dieser Arbeit die Kenntnisse über die spez. Wärme der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen besonders durch die Weberschen und Kunzschens Arbeiten wohl ziemlich vollständige, aber noch nicht endgültige waren und dass über die Koks- und festen Brennstoffe nur sehr unvollständige Untersuchungen vorlagen. Es wurde daher mit dieser Arbeit bezweckt, die spez. Wärme der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen mit vervollkommenen Untersuchungsmitteln nochmals neu zu bestimmen und zugleich einwandfreie Zahlen über die spez. Wärme von Koks zu ermitteln. Um dieses Ziel zu erreichen, wurde das verwendete Versuchsmaterial besonders sorgfältig ausgewählt. Es wurden untersucht:

1. ein reiner Ceylon-Graphit mit 0,35% Asche, den Herr Prof. Niggli aus der mineralogischen Sammlung der Eidgenössischen Prüfungsanstalt für Brennstoffe zur Verfügung stellte;
2. ein reiner, silberglänzender Retortengraphit, der nur Spuren Asche enthielt, und der bei Leistungsversuchen²⁵⁾ aus Horizontalretorten entnommen wurde;
3. eine sorgfältig gereinigte und ausgeglühte Buchenholzkohle mit einem Aschengehalt von 0,20 %;
4. ein Vertikalretortenkoks mit einem Aschengehalt von 10,4 % aus dem Gaswerk Schlie-

²³⁾ Braunkohle 20, Heft 28.

²⁴⁾ Taschenbuch für Ingenieure, Bd. I, Seite 376.

²⁵⁾ Grob, Goffin-Wassergasanlage im Gaswerk Aarau, Monatsbulletin S. V. G. W., No. 2 und 3, 1923.

ren, der in der trockenen Kokskühlanlage dieses Werkes für die Abwärmegewinnung verwendet wurde;

5. der gleiche Koks, dessen Aschengehalt durch mehrfaches Auskochen mit Fluss- und Salzsäure sowie mit Lauge auf 2,7 % herunter gebracht wurde, damit die spez. Wärme eines möglichst aschenreinen Koks mit derjenigen anderer amorpher Kohlenstoffmodifikationen verglichen werden konnte;
6. ein weitgehend entgaster, relativ aschenarmer Zechenkoks aus der Kokerei Prosper mit einem Aschengehalt von 7,5 %;
7. ein holländischer Zechenkoks aus der Zeche Emma mit einem Aschengehalt von 10,0 %;
8. ein unvollständig entgaster Durham-Giesse-rikoks mit einem Aschengehalt von 13,3%.

Im Verlaufe der Untersuchung zeigte es sich, dass Kokse beim Erhitzen auf höhere Temperaturen meistens viel Gas abgeben, sich also auch in ihrer Zusammensetzung etwas verändern. Die Bestimmungen der spez. Wärme wurden daher mit unveränderten einerseits und mit auf 1200 °C erhitzten, also weitgehend entgasten Proben andererseits, in zugeschmolzenen Gold- oder Quarzgefässen vorgenommen, weshalb in der nachstehenden Tabelle I die Analysenwerte der ursprünglichen und entgasten Kokse angeführt sind. Die Graphite stellten, praktisch gesprochen, reinen Kohlenstoff dar. Zur Charakterisierung wurde ihre Verbrennungswärme bestimmt, während bei den Koksproben auch die Elementaranalysen und Schwefelbestimmungen ausgeführt wurden. Die Analysen der Proben wurden nach den in der Eidgenössischen Prüfungsanstalt für Brennstoffe üblichen Methoden ausgeführt.

Tabelle I.

	Ceylon-Graphit	Retortengraphit	Holzkohle		Gaskoks Schlieren		Gaskoks Schlieren rein		Zechenkoks Prosper		Zechenkoks Emma		Giesserei-koks Durham	
			urspr.	entgast	urspr.	entgast	urspr.	entgast	urspr.	entgast	urspr.	entgast	urspr.	entgast
Rohprobe.														
Aussehen	dichtes, biegraues Stück	schuppiges, silberglänz. Stück	klingende Buchenholzkohle		stückiger, glänzender, ziemlich dichter Koks mit sichtbaren Schiefer-einlagerungen				silberglänzender, dichter, stengeliger Koks		matter, dichter Koks mit sichtbaren Schiefer-einlagerungen		zieml. dichter, wenig glänzender Koks mit sichtbaren Einlagerungen u. Rostflecken	
Wasserfreie Probe.														
Gehalt an:														
Kohlenstoff . . . %	—	—	91,6	95,8	87,0	87,1	93,3	93,6	90,2	90,3	87,2	87,2	82,5	84,0
Wasserstoff . . . %	—	—	1,6	0,5	0,4	0,3	0,5	0,4	0,5	0,2	0,3	0,2	1,0	0,3
Sauerstoff } Diff. %	—	—	4,0	3,2	1,0	1,0	2,6	2,2	1,0	1,0	1,5	1,5	2,4	1,0
Stickstoff }	—	—	—	—	1,2	1,2	0,9	1,0	0,9	0,9	1,0	1,0	0,9	0,9
Schwefel ¹⁾ . . . %	—	—	—	—	1,2	1,2	0,9	1,0	0,9	0,9	1,0	1,0	0,9	0,9
Asche %	0,35	Spuren	2,8	0,5	10,4	10,4	2,7	2,8	7,4	7,6	10,0	10,1	13,2	13,8
			100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
flücht. Bestandteilen²⁾ . . . %	—	—	17,1	—	2,5	—	—	—	2,1	—	2,4	—	6,1	—
Verbrennungswärme . . . cal. gr.	7820	7906	7988	7930	7138	7111	7678	7663	7385	7355	7109	7095	7017	6906
Wasser- u. aschentreie Probe.														
Gehalt an:														
Kohlenstoff . . . %	—	—	94,2	96,3	97,1	97,2	95,9	96,3	97,4	97,7	96,9	97,0	95,0	97,5
Wasserstoff . . . %	—	—	1,7	0,5	0,5	0,3	0,5	0,5	0,5	0,2	0,4	0,2	1,2	0,4
Sauerstoff } %	—	—	4,1	3,2	1,1	1,4	2,7	2,2	1,1	1,1	1,6	1,7	2,8	1,1
Stickstoff }	—	—	—	—	1,3	1,1	0,9	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,0	1,0
Schwefel . . . %	—	—	—	—	1,3	1,1	0,9	1,0	1,0	1,0	1,1	1,1	1,0	1,0
			100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
flücht. Bestandteilen . . . %	—	—	17,6	—	2,8	—	—	—	2,3	—	2,7	—	7,1	—
Verbrennungswärme . . . cal. gr.	7848	7906	8218	7970	7966	7937	7890	7884	7980	7956	7899	7892	8089	8012

1) Nach der Bariumchromat-Methode. Vergl. Holliger, Diss., Zürich 1908.

2) Amerikanische Methode. Vergl. Stanton and Fieldner, Technical Paper 8, Bureau of Mines. Washington 1912.

Da W. A. Roth²⁶⁾ in neuerer Zeit die Verbrennungswärme der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen neu bestimmte und auf Grund seiner Ergebnisse zum Schlusse kam, der Graphit existiere in einer α und β Modifikation mit Verbrennungswärmen von 7830—7840 resp. 7856 Cal. pro Gramm, und ferner angab, die Verbrennungswärme des amorphen Kohlenstoffes betrage 7895—8060 Cal. pro Gramm, bestimmte auch ich die Verbrennungswärme der zur Untersuchung verwendeten Substanzen aufs sorgfältigste. Aus den in der Zahlentabelle I angegebenen Werten ist ersichtlich, dass der für Ceylon-Graphit gefundene Wert von 7848 Cal. pro Gramm gerade in der Mitte zwischen den von Roth für die beiden Graphitmodifikationen bestimmten Werten liegt. Die Verbrennungswärme des Retortengraphits dagegen liegt in dem von Roth für amorphen Kohlenstoff angegebenen Zahlenbereich. Der höchste Wert wurde für die gereinigte Holzkohle gefunden. Die Verbrennungswärme der reinen Kokse liegt ebenfalls im Zahlenbereich für amorphen Kohlenstoff und somit etwas höher als diejenige des Graphits; sie steigt bis über 8000 W.E. pro Gramm an. Schon Streit²⁷⁾ hat sehr sorgfältige Untersuchungen über die Verbrennungswärmen der verschiedenartigen Kokse gemacht und darauf hingewiesen, dass sie um so höher werden, je gasreicher die Kokse sind. Die erhaltenen Zahlen sind aber stets mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, weil der Prozentgehalt eines Koks an brennbarer Substanz nur indirekt aus der Aschenbestimmung ermittelt werden kann und der gefundene Aschengehalt niemals genau dem wahren Gehalt an Mineralsubstanz entspricht, weil bei der Veraschung eine Reihe chemischer Reaktionen, die mit Gewichtsveränderungen verbunden sind, vorsichgehen.

Es war ferner interessant, zu untersuchen, ob die seinerzeit von Donath²⁸⁾ zur Kennzeichnung der verschiedenen Kohlenstoffmodifikationen angegebenen Reaktionen auch für mein Untersuchungsmaterial gültig seien oder nicht. Es hat sich gezeigt, dass sie durchaus zutreffen, wie folgende Zusammenstellung beweist:

Kohlenstoff	Kochen mit verd. Kaliumpermanganatlösung	Natriumsulfat-schmelze	Oxydation zu Graphitsäure
Ceylon-graphit	keine Reaktion	keine Reaktion	Graphitsäurebildung
Retorten-graphit	do.	Reduktion zu Natriumsulfid	keine merkl. Oxydation u. Graphitsäurebildung
Holzkohle	rasche Entfärbung der Lösung	do.	do.
Kokse	do.	do.	do.

Die Kokse enthalten Aschen verschiedener chemischer Zusammensetzung. Es wurden daher

vier Koksaschen vollständig untersucht, um festzustellen, ob die spez. Wärme des Koks nicht nur durch die Aschenmenge, sondern auch durch die Aschenzusammensetzung beeinflusst werde. In der Tabelle II sind diese Aschenanalysen zusammengestellt.

Aschenanalysen.

Tabelle II.

Asche aus	Koks Schlieren	Koks Prosper	Koks Emma	Koks Durham
Aschengehalt	10,4%	7,4%	10%	13,2%
Aschenschmelzpunkt	1380° C unt. stark Blähen	1360° C u. s. stark Blähen	1500° C ziemlich gebläht	1595° C gesintert
Gehalt an:	%	%	%	%
SiO ₂	49,51	40,55	45,78	50,80
CaO	2,53	6,19	2,40	1,70
MgO	0,89	1,40	1,44	1,25
Fe ₂ O ₃	17,52	14,41	11,12	8,18
Al ₂ O ₃	27,00	31,92	34,22	34,36
P ₂ O ₅	—	0,62	—	—
SO ₃	0,72	3,77	1,51	1,47
Alkali	1,83	1,14	3,53	2,24
(Diff. v. 100)	100,00	100,00	100,00	100,00

Von der Asche des Gaskoks Schlieren und von derjenigen des Zechenkoks Prosper wurde die spez. Wärme bestimmt, wie weiter unten noch gezeigt wird. Von der Asche des Gaskoks Schlieren konnten allerdings, wie später ersichtlich ist, nur drei Werte bestimmt werden.

Vergleicht man die Zusammensetzung und den Aschengehalt der zur Untersuchung herangezogenen Kokse mit denen von Terres und Schaller, so ergibt sich, dass diese aschenreichere Kokse, nämlich einen solchen mit 15,5% und einen solchen mit 30% Asche, untersuchten. So aschenreiche Kokse werden normalerweise nicht hergestellt; denn gute Zechenkokse sollten nicht über 10—12% Asche enthalten. Sie geben ferner an, dass sie ihre Kokse vorsichtshalber vor den Versuchen in Platintiegeln ausglühten, um vollkommen trockenes und ausgegastetes Material zur Verfügung zu haben. Nachher brachten sie das Kokspulver in einen Fingertiegel aus Platin, der mit einem Deckel verschlossen war, und erhitzen im elektrischen Heräusofen denselben zur Temperaturkonstanz. Sie geben an, dass bei diesen Bestimmungen Gewichtsverluste beobachtet wurden, und zwar bei Einwiegen von 10—13 g Substanz bis zu 0,3 g. Sie setzten deshalb als Substanzgewicht die nach dem Versuch zurückgewogene Menge in Rechnung.

Um Gewichtsverluste und Oxydationen zu vermeiden, wurden meine Proben zuerst in einen Goldkörper und nachher in Quarzgefäße eingeschlossen, ohne dieselben vorher stark auszuglühen. Im Verlaufe der Untersuchung zeigte es sich dann, dass besonders bei unvollkommen entgasten Produkten in den Einschlussgefäßen sehr hohe Drucke infolge Gasabspaltung auftraten und erstere oft explodierten. Darum erhitze ich die Proben in Quarzgefäßen auf

²⁶⁾ Chem. Ber. 46, 896 (1913).

²⁷⁾ Diss., Zürich 1907.

²⁸⁾ „Stahl und Eisen“, 1914, Seite 1757.

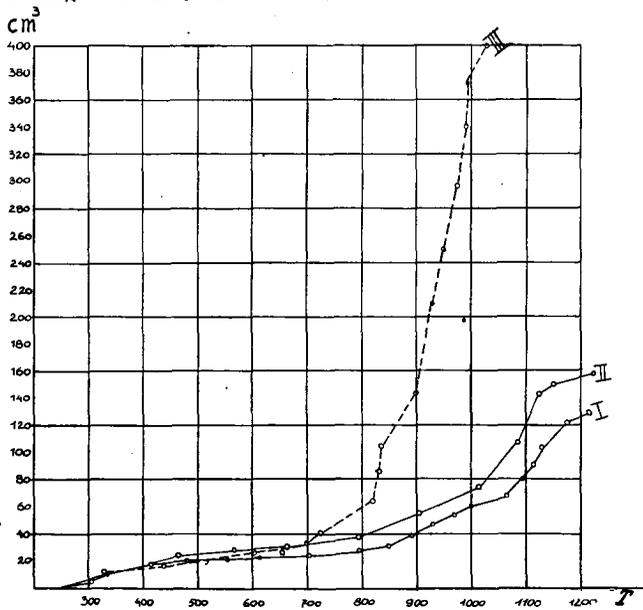
Gasanalysen.

Tabelle III.

Gas aus:	Temperaturbereich ° C	Zusammensetzung der Gase:						
		CO ₂ %	O ₂ %	H ₂ %	CO %	CH ₄ %	N ₂ Differenz von 100	%
Koks Durham	300 — 726	11,0	1,2	18,1	3,0	0,8	65,9	100,0
" "	726 — 931	7,6	0,2	65,4	17,2	2,2	7,4	100,0
" "	931 — 990	0,8	0,2	81,2	5,2	2,4	10,2	100,0
" "	990 — 1113	0,4	0,2	86,2	2,4	1,2	9,6	100,0
" "	1113 — 1138	1,2	0,4	81,2	7,2	1,8	8,2	100,0
Holzkohle	200 — 350	39,4	4,2	1,0	13,7	—	41,7	100,0
"	350 — 550	52,0	0,2	10,2	36,6	—	1,0	100,0
"	550 — 600	21,7	0,4	8,0	55,6	8,0	6,3	100,0
"	600 — 650	15,0	0,2	13,6	54,4	8,2	8,6	100,0
"	750 — 800	2,4	0,4	65,2	16,0	7,8	8,2	100,0
"	950 — 1020	0,8	0,2	90,6	2,2	1,2	5,0	100,0
"	1020 — 1080	0,6	0,4	93,2	1,4	0,8	3,6	100,0

1250 °C, bis die Gasabspaltung aufhörte. Die frei gewordenen Gasmengen und auch die Gaszusammensetzung wurden in einigen Fällen bestimmt. In Fig. 1 ist der Verlauf einiger solcher Entgasungen bildlich dargestellt, und in der Tabelle III sind einige Gasanalysen zusammen-

mengestellt. Diese Untersuchungen, die allerdings nur informatorischen Charakter haben, da sie nicht in den Rahmen dieser Arbeit gehören, zeigen, dass unvollständig entgaste Kokse, wie z. B. der Durham-Koks, zwischen 300 und 1200 Grad C noch über 75 cm³ Gas pro Gramm Sub-



I Gas aus Zechenkoks Emma; II Gas aus Gaskoks Schlieren; III Gas aus Koks Durham.

Fig. 1

Entgasungskurven verschiedener Koksorten.

stanz abgeben und dass das Gas sehr wasserstoffreich ist. Die bei höherer Temperatur erhaltenen Gase enthalten stets auch wesentliche Mengen Stickstoff und Kohlenoxyd. Der zurückbleibende Koksrückstand besteht aber trotz die-

ser weitgehenden Entgasung nicht etwa aus reinem Kohlenstoff und Mineralsubstanz, sondern er enthält immer noch Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel. Ferner ist noch zu beachten, dass die aus den Koksen bei hoher

Temperatur abgegebenen Gase Schwefelwasserstoff enthalten, der aber in den Analysen nicht quantitativ bestimmt wurde. Bei dieser Gelegenheit soll auch erwähnt sein, dass in der Eidgenössischen Prüfungsanstalt für Brennstoffe zur-

zeit weitere eingehende Untersuchungen durch Herrn Ing.-Chem. Rösli ausgeführt werden, um das Verhalten der Kokse bei höherer Temperatur genau zu studieren.

B. Experimenteller Teil.

I. Arbeitsmethode.

Für die nachstehenden Untersuchungen wurde ein diesem Zweck angepasstes, adiabatisches Mischkalorimeter, das schon Weiss, Piccard und Carrard²⁹⁾ für die Bestimmung der spez. Wärme ferromagnetischer Substanzen brauchen, verwendet. Der Versuchskörper fiel in ein mit 4 l Wasser gefülltes Kalorimetergefäss. Die Temperaturerhöhungen in demselben betragen 0,1 bis höchstens 3° C, und es gelang, die Temperaturen beim Vor- und Nachversuch während längerer Zeit vollständig konstant zu halten, so dass keine Korrekturen für Strahlungs- und Leitungsverluste angebracht werden mussten, wodurch die Genauigkeit des Arbeitsverfahrens wesentlich erhöht wurde. Die Temperatur des Kalorimeterwassers änderte sich im Bereich von 17 bis 20° C. Als spez. Wärme des Wassers wurde 1 angenommen, obwohl dieser Wert für unser Temperaturintervall nicht genau ist, wie die neuesten Messungen, welche in den «Chem.-Physikalischen Tabellen von Landolt-Börnstein» zusammengestellt sind, beweisen. Der Fehler, der so begangen wird, übersteigt aber nicht 0,5 Promille des Wasserwertes des Kalorimeters; ein Betrag, der in der Berechnung der spez. Wärme der Versuchssubstanz nicht in Betracht fällt.

Das Versuchsmaterial wurde entweder in Gold oder Quarz eingeschlossen. Platin als Einschlusskörper wurde deshalb nicht verwendet, weil dasselbe sich bei öfterem Erhitzen auf hohe Temperaturen mit Kohlenstoff legiert und deshalb brüchig und undicht wird. Terres und Schaller z. B. teilen mit, dass sie bei ihren Versuchen die Platinhülle öfters umschmelzen mussten. Da weder die spez. Wärme von Gold noch von Quarz genügend genau bekannt war, wurden vorerst Neubestimmungen der spez. Wärme dieser beiden Substanzen vorgenommen.

Die in den Einschlusskörper eingebrachte Substanz wurde bei 100° C in einem Dampfosen, bei höherer Temperatur in einem elektrischen Widerstandsofen bis zur Temperaturkonstanz erhitzt. Die Temperaturmessung wurde mit einem vom Eidgenössischen Amt für Mass und Gewicht zu Beginn und nach Abschluss der Versuche geeichten Thermoelement aus Platin-Platin-Rhodium und einem Potentiometer, selbst bei hohen Temperaturen, auf mindestens 1° C genau durchgeführt.

Für die Berechnungen wurden folgende Bezeichnungen gewählt:

G_o = Gewicht des Goldes;
 G_q = Gewicht des Quarzes;

²⁹⁾ Carrard, Diss., Zürich 1916.
 — P. Weiss, A. Piccard, A. Carrard, „Calorimétrie des substances Ferro-Magnétique“. Archives des Sciences physique et naturelles. T. XLII, pag. 378. T. XLIII, pag. 22, 113 et 199.

G_s = Gewicht der Versuchssubstanz;
 g = Gewicht des Aufhängedrahtes aus Platin;
 G_{cu} = Gewicht der Metallbestandteile des Kalorimeters aus Kupfer;
 G_w = Gewicht des Kalorimeterwassers;
 T = Anfangstemperatur des Versuchskörpers;
 τ = Endtemperatur des Versuchskörpers und Kalorimeterwassers nach dem Wärmeausgleich;
 ΔT = $T - \tau$ = Temperaturänderung des Versuchskörpers;
 Δt = Temperaturdifferenz des Kalorimeterwassers;
 V = Wasserwert des Kalorimeters;
 ΣW = $V \times \Delta t$ = Gesamtwärmetönung des Versuchskörpers;
 W_{τ}^T = Wärmeinhalt der Substanz pro Gramm zwischen τ und T ° C;
 c_m = Mittlere spez. Wärme zwischen τ und T ° C;
 C_r = Wahre spez. Wärme bei T ° C.

Der Wasserwert V setzt sich aus nachstehenden Daten zusammen:

Die spez. Wärme des Kupfers³⁰⁾ ist mit Sicherheit auf 1—2% genau bekannt; sie wurde angenommen zu 0,095. Da sämtliche Metallbestandteile des Kalorimeters aus vernickeltem Kupfer im Gesamtgewicht von 1058,2 g bestehen, berechnet sich ihr Wasserwert zu $1058,2 \times 0,095 = 100,529$ Cal. Dazu kommt der Wasserwert für das Thermometer, welcher eingesetzt werden kann mit 1,122 Cal. Hierzu addiert sich die Wärmekapazität der 4000 g Wasser mit 4000 Cal. Der Gesamtwasserwert des Kalorimeters beträgt somit:

$V = 4101,65$ Cal. pro Grad Temperaturerhöhung.

Wie ersichtlich ist, beträgt die Wärmekapazität des Kupfers nur 2,5% derjenigen des Wassers. Man müsste daher die spez. Wärme des Kupfers bloss auf 4% genau kennen, um den wahren Wasserwert des Gesamtkalorimeters auf 1^{0/100} genau zu erhalten; eine Bedingung, die somit erfüllt ist.

Für höhere Temperaturen benutzte ich, infolge einer abgeänderten Kalorimeterkonstruktion (s. unter «Apparatur»), einen Wasserwert von

$V = 4327,33$ Cal. pro Grad Temperaturerhöhung.

Da nach dem Mischverfahren gearbeitet wurde, berechnet sich die mittlere spez. Wärme c_m einer Substanz nach folgender Formel:

$$c_m = \frac{\Sigma W}{G \times \Delta T} \quad (1)$$

Der Wärmeinhalt W_{τ}^T pro Gramm ergibt sich dann zu:

³⁰⁾ D. R. Harper, Specific Heat of Copper, Bulletin of the Bureau of Standards, Vol. 11, pag. 259.

$$W_{\tau}^T = c_m \times \Delta T = \frac{\Sigma W}{G} \quad (2)$$

Wird die Substanz in einem Einschlusskörper, z. B. Quarz, untersucht und derselbe an einem Platinfaden aufgehängt, so berechnet sich die mittlere spez. Wärme der Substanz zu:

$$c_m = \frac{\Sigma W - \Sigma W_{Pt} - \Sigma W_Q}{\Delta T \times G_s} \quad (3)$$

und der Wärmeinhalt demzufolge zu:

$$W_{\tau}^T = c_m \times \Delta T = \frac{\Sigma W - \Sigma W_{Pt} - \Sigma W_Q}{G_s} \quad (4)$$

Um die Werte für die spez. Wärme und den Wärmeinhalt auf eine gemeinsame Basis zu beziehen, muss die für einen bestimmten Temperaturbereich, z. B. 20,5—1200 °C, gefundene Wärmetönung auf den Temperaturbereich von 20—1200 °C umgerechnet werden, wobei 20 °C die Basis bedeuten sollen. Da τ bei allen nachstehenden Versuchen nahe bei 20 °C liegt, ist eine Umrechnung von W_{τ}^T auf W_{20}^T leicht möglich, sobald ein Näherungswert der wahren spez. Wärme bei 20 °C bekannt ist. Einen solchen zu errechnen, ist aus den Versuchswerten möglich, wie folgende Ueberlegung zeigt: Es wurden die zwei Wärmeinhalte für $T = 98$ °C und $T = ca. 300$ °C dazu gewählt. Vorerst werden diese beiden Werte durch eine einfache Proportion auf ihre gemeinsame mittlere Kalorimeter-Endtemperatur τ reduziert, weil das zwischen den beiden Versuchswerten für τ liegende Kurvenstück als eine Gerade angesehen werden kann. Es können dann für jeden so erhaltenen korrigierten Wert W_{τ}^T zwei Gleichungen folgender Form aufgestellt werden:

$$W_{\tau}^T = a + (T - \tau) a + (T - \tau)^2 \beta \quad (5)$$

Setzen wir in 5 für die auf gemeinsames τ reduzierten Werte W_{τ}^T die entsprechenden Zahlen ein, so können die beiden Koeffizienten a und β berechnet werden. Wählen wir als Basis 20 °Celsius, so erhalten wir die Gleichung:

$$W_{20}^T = a + (\tau - 20) a + (\tau - 20)^2 \beta \quad (6)$$

welche den Wärmeinhalt für das kleine Temperaturintervall $\tau - 20$ darstellt.

Nach Definition ist $dW = C \times dT$, und man erhält somit die wahre spez. Wärme C^T durch Differenzieren der Gleichung für den Wärmeinhalt nach T , z. B.:

$$C_{20} = \frac{dW}{dT} \quad (7)$$

Da hier das Temperaturintervall $\tau - 20$ sehr klein ist, lässt sich einfach schreiben:

$$C_{20} = \frac{W_{20}^T}{\tau - 20} \quad (8)$$

Nun ist:

$$W_{20}^T = W_{\tau}^T + W_{20}^T \quad (9)$$

wobei W_{20}^T das Korrekturglied bedeutet und auch, wie aus 8 folgt, nach folgender Gleichung erhalten wird:

$$W_{20}^T = (\tau - 20) \cdot C_{20} \quad (10)$$

Diese Umrechnung auf eine Kalorimeter-Endtemperatur von 20 °C wurde bei der Ermittlung der mittleren spez. Wärme des Goldes, des Quarzes und des Graphits durchgeführt, um diese Werte möglichst genau zu bestimmen. Es zeigte sich dabei, dass die für die mittlere spez. Wärme errechneten Werte durch diese Korrektur höchstens in der vierten Stelle beeinflusst werden, weshalb es unterlassen wurde, bei der Berechnung der Kokswerte dieselbe anzubringen, da sie für technische Zwecke ohne Bedeutung ist.

Die gefundenen Resultate für den Wärmeinhalt pro Gramm für die mittlere und wahre spez. Wärme werden zahlenmässig und graphisch angegeben. Die Kurvenform zeigt, dass sie nicht einer einfachen Gleichung genügen, weshalb es unterlassen wurde, Gleichungen, die nur Annäherungswerte liefern, aufzustellen.

Die wahre spez. Wärme lässt sich anhand der gefundenen, auf die Gewichtseinheit bezogenen Wärmeinhalte nach folgender Formel leicht berechnen:

$$\frac{CT_2 + T_1}{2} = \frac{W_2 - W_1}{T_2 - T_1}$$

wobei W_2 und W_1 zwei aufeinander folgende Werte für die direkt gemessenen Wärmeinhalte pro Gramm, $T_2 - T_1$ die denselben entsprechende Temperaturdifferenz und $\frac{T_2 + T_1}{2}$ die mittlere

Temperatur zwischen den beiden Werten bedeuten. Diese Berechnung setzt nur voraus, dass das zwischen W_2 und W_1 liegende Kurvenstück annähernd eine Gerade ist, was bei Kohlenstoff der Fall ist, wenn man Werte besitzt, bei denen die Temperaturdifferenzen nicht grösser sind als 200 °C. Da für reinen Kohlenstoff die wahre spez. Wärme theoretisches Interesse hat, wurde diese Rechnung für Ceylon-Graphit durchgeführt und die erhaltenen Werte zusammengestellt.

II. Apparatur.

Die gesamte Versuchsanordnung ist in der photographischen Abbildung Fig. 2 dargestellt.

1. Elektrische Heizung und Temperaturmessung.

a) *Elektrischer Widerstandsofen:* Der verwendete Ofen O war ein elektrischer Widerstandsofen mit 2,7 Ohm Widerstand. Ein Widerstandsdraht aus Chromnickel, der in engen Windungen um ein Quarzrohr gewickelt wurde, ermöglichte es, Temperaturen bis 1300 °C zu erreichen. Aus Mangel einer konstanten Gleichstromquelle (Akkumulatorenbatterie) wurde als Heizstrom Wechselstrom der städtischen Lichtleitung mit 110 Volt Primärspannung verwendet. Durch einen ebenfalls aus Chromnickeldraht bestehenden Regulierwiderstand W konnte die zu-

geführte Stromstärke beliebig geändert werden. Da die Spannung des zur Verfügung stehenden Stromes ziemlich stark schwankte, war es nicht

möglich, bei gleicher Widerstandseinstellung längere Zeit konstante Temperaturen zu erhalten. Es war deshalb genügend, die Strom-

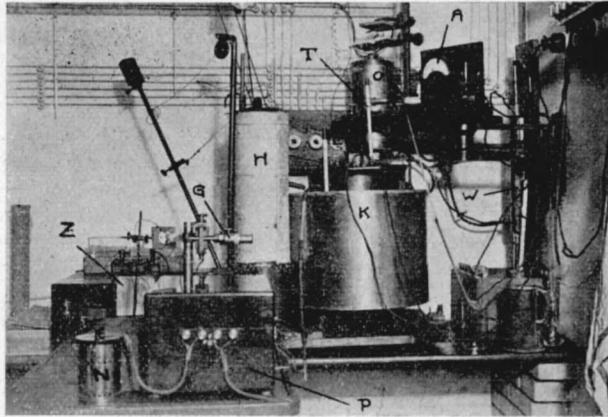


Fig. 2.

- | | |
|---------------------------|-------------------------|
| A = Ampèremeter. | H = Warmwasserapparat. |
| W = Widerstand. | G = Saitengalvanometer. |
| O = Ofen. | P = Potentiometer. |
| K = Kalorimeter. | N = Normalelement. |
| T = Beckmann-Thermometer. | Z = Akkumulator. |

stärke in einem gewöhnlichen technischen Ampèremeter A zu messen. War im Ofen einmal eine gewisse Maximaltemperatur erreicht, so blieb dieselbe gewöhnlich während ca. 1 Stunde bestehen, so dass während dieser Zeit die Messung ausgeführt werden konnte. Im Laufe der Arbeit wurde es vermieden, während den Zeiten grösster Stromschwankungen Messungen auszuführen. Ueber den weitem Bau gibt Fig. 3 genügend Aufschluss.

Das Quarzrohr Q wurde während einer ganzen Versuchsperiode oben durch Asbestwolle, seine untere Oeffnung durch einen abgedrehten, knapp hineinpassenden Schamottestein verschlossen, um jede Luftbewegung im Innern des Rohres zu vermeiden. Letzterer wurde erst beim Ueberführen des Ofens über das Kalorimeter herausgenommen.

Um jede Abstrahlung des Ofens nach unten zu vermeiden, war derselbe an seinem Boden mit einem spiralig gerollten Bleirohr A versehen, durch das beständig Wasser in ziemlich raschem Strom floss, wodurch die untere Ofenfläche, auch bei höchsten Temperaturen, stets kalt blieb. Die ganze Heizvorrichtung war zudem so montiert, dass sie in einer horizontalen Ebene verschoben werden konnte. Während der Anheizperiode wurde der Ofen zurückgeschoben und erst im Momente des Versuches über das Kalorimeter gebracht. Letzteres war so gut isoliert, dass auch bei längerem Stehenlassen des Ofens über denselben keine Temperaturänderung des Kalorimeterwassers beobachtet werden konnte. Einstrahlung durch Einfluss der Heizanlage war daher ausgeschlossen.

Im Innern des Quarzrohres war eine Nickelhülse M aufgehängt, welche dazu diente, die Temperatur im Ofeninnern über eine möglichst

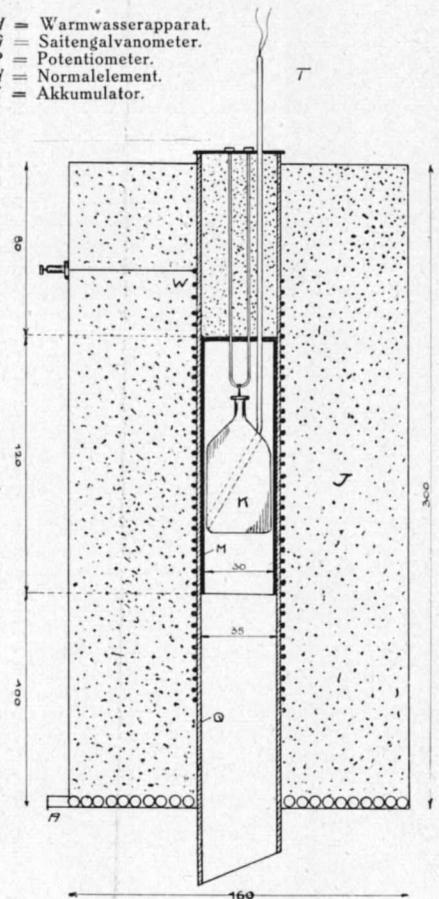


Fig. 3

- | | |
|----------------------|------------------|
| T = Thermoelement, | M = Nickelhülse, |
| W = Heizwiderstand, | Q = Quarzrohr, |
| J = Isolationsmasse, | A = Kühlwasser. |
| K = Versuchskörper, | |

grosse Strecke auszugleichen. Dies wurde so weitgehend erreicht, dass bei höchster Belastung des Ofens immer noch eine Strecke von ca. 4 cm konstante Temperatur zeigte. Diese Untersuchungen wurden vorgenommen, ohne dass der Körper eingesetzt war. Unter seinem Einfluss dürfte das erhaltene Resultat eher noch besser sein.

b) *Temperaturmessung:* Die Messung der Temperatur des Versuchskörpers geschah, wie früher schon erwähnt, mittels eines Thermoelementes aus Platin-Platin-Rhodium. Vor und nach den Versuchen wurde dasselbe vom Eidgenössischen Amt für Mass und Gewicht geeicht. Seine elektromotorische Kraft hatte sich während der Versuche nicht geändert. Da die Genauigkeit der Messungen sehr von der exakten Bestimmung der Anfangstemperatur der Versuchssubstanz abhängig ist, wurde zur Bestimmung derselben die Methode der Kompensation gewählt. Es stand mir dafür ein Potentiometer der Land- und Seekabelwerke zur Verfügung, das für diese Versuche der Eidgenössi-

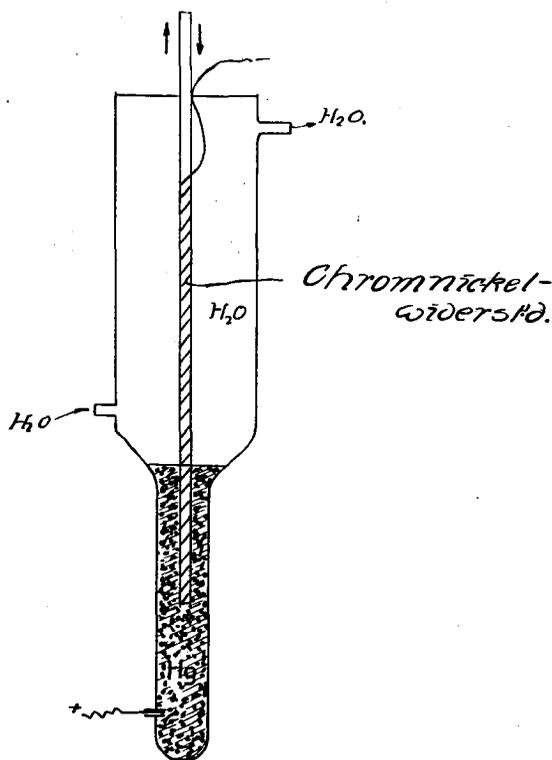


Fig. 4

schen Prüfungsanstalt für Brennstoffe vom Eidgenössischen Physikgebäude überlassen wurde.

Als Galvanometer wurde ein ebenfalls vom Eidgenössischen Physikgebäude leihweise zur Verfügung gestelltes Edelmannesches Saitengalvanometer benutzt. Das empfindliche Instrument gestattete, Ablesungen auf $\frac{1}{100}$ Millivolt genau und $\frac{1}{1000}$ Millivolt schätzungsweise zu machen. Diese Genauigkeit genügte vollständig,

da nur ganze Grade abgelesen wurden, weil eine noch grössere Genauigkeit auf die Endresultate der Messungen keinen Einfluss hat. — Der Hilfsstrom wurde einer Akkumulatorenzelle von 2 Volt mit grosser Kapazität (96 Ampèrestunden) entnommen. Letztere ist notwendig, um einen Spannungsabfall während den Messungen tun-

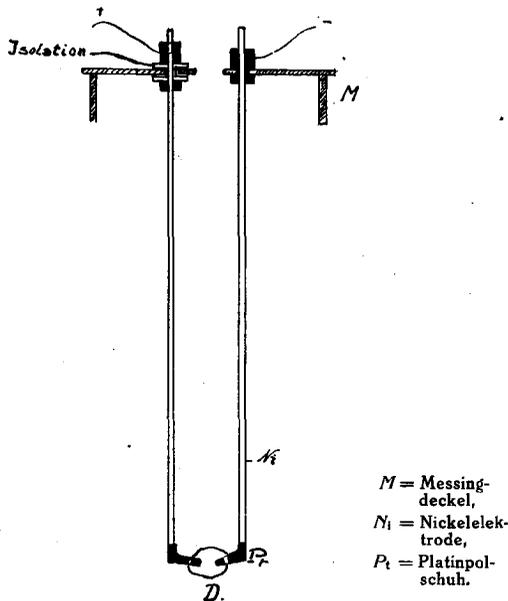


Fig. 5

lichst zu vermeiden. Vor jeder Messung wurde der Hilfsstrom gegen das Normalelement (geichtetes Weston-Normalelement von 1,018 Volt) verglichen und der Hilfswiderstand so lange verschoben, bis kein Ausschlag im Galvanometer mehr bemerkbar war. Zur Kontrolle wurde von Zeit zu Zeit die elektromotorische Kraft direkt mit einem Millivoltmeter von Siemens & Halske gemessen und stets gleich derjenigen nach der Kompensationsmethode erhaltenen gefunden.

Hie und da auftretende Störungen in den Ablesungen rührten gewöhnlich von Kontaktfehlern her, welche sich im Galvanometer durch leises, rasches Vibrieren des Fadens bemerkbar machten. Diesem Uebelstand war jeweilen rasch abzuhelpfen, indem alle blanken Kontaktflächen mit etwas Benzin oder Petrol gereinigt wurden. Diese Reinigung wurde öfters vorgenommen, wodurch viele unliebsame Störungen vermieden werden konnten. Auch zeigte sich anfänglich, dass die Messungen sehr leicht durch statische Aufladungen des Galvanometers sowie durch vagabundierende Ströme aus dem Heizstromkreis beeinflusst werden. Durch Erdschluss konnte dieser Uebelstand leicht beseitigt werden. Um es auch vor allzu starken Stromstössen zu schützen, wurde in den Messstromkreis ein dreistufiger Tasterwiderstand eingebaut, der es ermöglichte, den Stromkreis so zu schliessen, dass der Strom zuerst einen Widerstand von 10 000 Ohm, dann einen solchen von 2000 Ohm und

schliesslich einen solchen von 0 Ohm zu überwinden hatte. Bei jeder Ablese wurden der Reihe nach diese drei Widerstände eingeschaltet, wodurch der Messstromkreis geschlossen, das Galvanometer aber vor zu starken Stromstössen bewahrt wurde, indem sich zu grosse Ströme schon durch einen Ausschlag bei grösster Widerstandseinstellung bemerkbar machten.

Das Thermoelement aus Platin-Platin-Rhodium ward geeicht unter Berücksichtigung einer Temperatur der kalten Lötstelle von 20 °C. Die Temperatur im Versuchszimmer war während des ganzen Tages nahezu konstant gleich 18,5 °C, die grösste beobachtete Temperaturdifferenz war $\pm 1^\circ\text{C}$ vom Mittel. Das Thermoelement war so eingesetzt, dass seine Schenkel noch ca. 12 cm

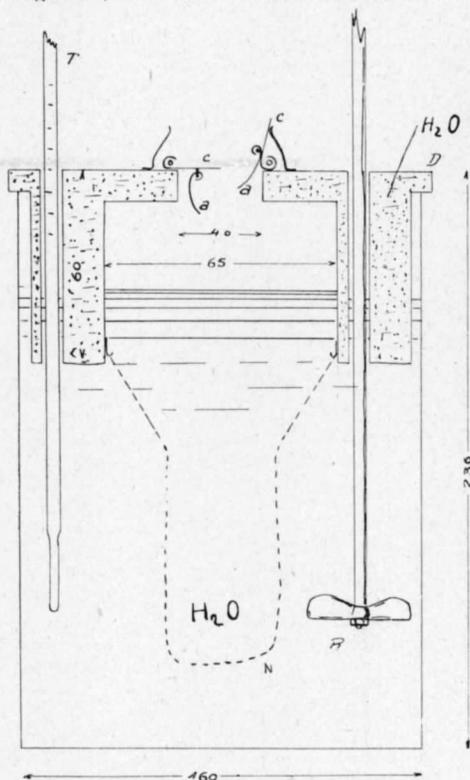


Fig. 6

aus dem Ofen herausragten. Zwischen dem Ofen und den Klemmen für die Pole des Thermoelementes war ein Schutzschild aus dickem Asbest angebracht, um die Abstrahlung an die kalte Lötstelle möglichst zu vermeiden. Durch ein Thermometer, das zwischen den Klemmen angebracht war, wurde festgestellt, dass die Temperatur daselbst nie wesentlich höher oder tiefer war als 20 °C, wodurch eine Korrektur für diesen Teil des Messsystems nicht nötig war.

c) *Vorschaltwiderstand*: Um eine Erwärmung des Versuchszimmers und damit eine Beeinflussung des Kalorimeters durch den Vorschaltwiderstand zu vermeiden, wurde derselbe nach der Skizze Fig. 4 konstruiert.

d) *Aufhängevorrichtung*: Es wurde eine ganz einfache Vorrichtung gebraucht, wie aus Fig. 5

hervorgeht. Die beiden Platinpolschuhe waren ca. 2 mm vor ihren Enden mit einem kleinen Loch versehen, damit der dünne Aufhängedraht aus Platin befestigt werden konnte. Durchgebrannt wurde letzterer mit auf 6 Volt herunter transformiertem Lichtstrom, und zwar wurde der Strom jeweilen in dem Momente automatisch geschlossen, wo der Schiebedeckel des Kalorimeters geöffnet wurde. Letzteres stand somit höchstens 3—5 Sekunden unter dem Einfluss der strahlenden Wärme des Ofens, in welcher Zeit keine Temperaturveränderungen des Kalorimeterwassers eintreten konnten, wie verschiedene Blindversuche bewiesen.

e) *Flüssigkeitsofen*: Um tiefere Temperaturen als 300 °C zu messen, wurde ein anderer Ofen

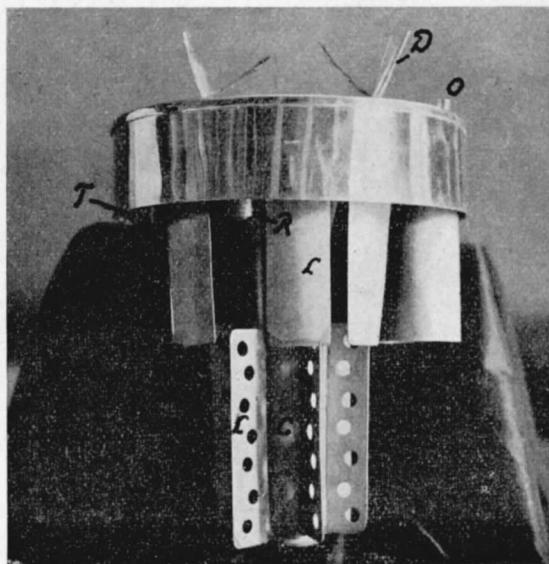


Fig. 7

- L = Lamellen,
- T = Öffnung für das Thermometer,
- C = Rezipient,
- R = Öffnung für den Rührer,
- O = Lufteinblasöffnung,
- D = Klappdeckel.

gebraucht. Seine äusseren Dimensionen waren die gleichen wie bei dem früher beschriebenen. Dagegen wurde das Quarzrohr durch ein solches aus Kupferblech ersetzt. Um dasselbe schloss sich ein oben und unten geschlossener Zylinder, ebenfalls aus Kupferblech, der mit irgend einer Flüssigkeit von bekanntem Siedepunkt, z. B. H₂O, gefüllt werden konnte. Durch elektrische Heizung wurde die Flüssigkeit in beständigem Sieden gehalten, der Dampf in einem mit dem Zylinder in Verbindung stehenden Kühler kondensiert und das Kondensat wieder zurückgeleitet. Die Temperatur im Innern des Kupferrohres war sehr rasch gleich derjenigen der siedenden Flüssigkeit. Der Versuchskörper wurde jeweilen ca. 1 Stunde dieser Temperatur ausgesetzt.

2. Kalorimeter.

a) *Temperaturmessung*: Anfänglich benutzte ich zur Messung der Temperaturdifferenz des

Kalorimeters ein elektrisches Platin-Widerstandsthermometer mit der gleichen Versuchsanordnung, wie sie Carrard³¹⁾ für seine Arbeit gebraucht hat. Dieses Instrument hätte mir gestattet, Temperaturen auf $\pm 0,0001^\circ\text{C}$ genau zu bestimmen. Schon nach einigen orientierenden Versuchen zeigte es sich aber, dass das Saitengalvanometer zu wenig empfindlich war, wodurch meine Messungen ungenau wurden. Es traten dann noch andere Störungen auf, die zu beheben mir die nötigen Instrumente und Hilfsmittel fehlten. Um keine unnötige Zeit zu verlieren und keine teuren Neuanschaffungen machen zu müssen, wurden die Messungen mit Hilfe eines Beckmann-Thermometers ausgeführt. Dies durfte um so eher getan werden, als im Kohlenstoff ein Körper von relativ hoher spez. Wärme vorlag und somit mit erheblichen Temperaturdifferenzen im Kalorimeter gerechnet werden durfte, was die Genauigkeit in günstigem Sinne beeinflusste. — Das verwendete Beckmann-Thermometer gestattete Ablesungen auf $\pm 0,001$ Grad C und war mit Eichschein der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt versehen. Das Instrument wurde selbst noch kontrolliert, indem es mit einem andern, ebenfalls von der Physikalischen Reichsanstalt geeichten Beckmann-Thermometer verglichen wurde. Die beiden Thermometer wurden zu diesem Zwecke nebeneinander in das Kalorimeter eingeführt und darin durch Einfließenlassen warmen Wassers verschiedene Temperaturdifferenzen gemessen. Unter Anbringung der beidseitig nötigen Korrekturen zeigte sich, dass beide Thermometer in allen Versuchen genau gleich zeigten.

b) *Das eigentliche Kalorimeter:* Dasselbe bestand aus einem innen und aussen vernickelten und polierten zylindrischen Kupfergefäß. In dasselbe passte ein ebenfalls vernickelter Kupferdeckel mit doppeltem Boden, wodurch es möglich wurde, das Wasser des Kalorimeters in denselben hinaufzusaugen und so alle Metallbestandteile mit H_2O in Berührung zu bringen. Die Skizze Fig. 6 veranschaulicht das Ganze.

Bei Temperaturen des Versuchskörpers von über 650°C wurde ein Deckel anderer Konstruktion verwendet. Ersterer wurde nicht mehr direkt ins Wasser fallen gelassen, sondern in einen Rezipienten aus ganz dünnem, vernickeltem Kupferblech. Nach 1—1½ Minuten wurde dann in denselben Wasser aus dem Kalorimeter eingeblasen, wodurch der Wärmeaustausch sehr rasch vonstatten ging, ohne dass Verluste durch Abstrahlung eingetreten wären. Bei höheren Temperaturen wurde diese Versuchsanordnung gewählt, weil doch etwas Wasser verdampfen und verloren gehen kann, wenn der heisse Körper direkt mit demselben in Berührung kommt, obwohl die Klappen einen guten Schutz gegen solche Verluste sind. Ein anderer, noch wichtiger Grund war der, dass die angewandten Quarzkörper diese plötzliche Abschreckung nur 1—2mal aushielten und dann gewöhnlich sprangen. Vorstehende Photographie Fig. 7 zeigt den Bau dieses Deckels.

Der Wärmeaustausch mit diesem Deckel ging natürlich etwas langsamer vor sich als beim direkten Einwerfen des Körpers; doch tat dies

³¹⁾ l. c.

der Genauigkeit der Messresultate keine Einbusse, da adiabatisch gearbeitet wurde.

c) *Rührvorrichtung:* Besondere Sorgfalt wurde auf die Rührvorrichtung gelegt. Bei zu starkem Rühren wird dem Wasser zu viel mechanische

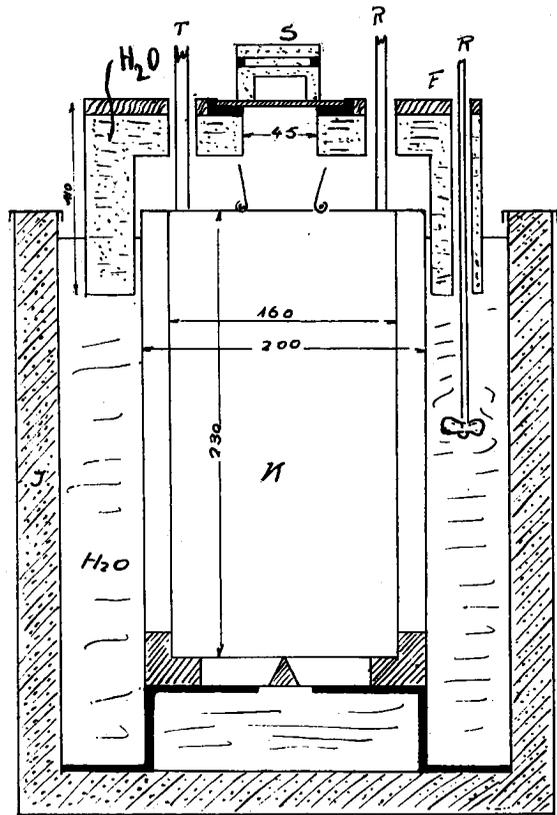


Fig. 8

- | | |
|------------------|-----------------------|
| T = Thermometer | R = Rührer, |
| S = Gleitdeckel, | K = Kalorimetergefäß, |
| F = Filzdecke, | J = Korkisolation. |

Energie zugeführt, wodurch eine wahrnehmbare Temperaturerhöhung während der Versuchsperiode eintreten kann. Andererseits ist zu schwaches Rühren schädlich für die Raschheit des Wärmeaustausches zwischen Körper und Wasser und damit für die Genauigkeit der Messung überhaupt, besonders weil im Kalorimeterwasser sehr leicht Schichtungen verschiedener Temperaturen auftreten können. Um auch Reibungswärme des Rührers zu vermeiden, wurde derselbe in einem Kugellager rotieren gelassen. Der äussere Rührer der Hülle wurde zusammengekuppelt mit demjenigen des eigentlichen Kalorimeters und beide durch einen Elektromotor angetrieben, wodurch eine sehr gleichmässige Rührgeschwindigkeit erreicht wurde. Oefters vorgenommene Blindversuche haben gezeigt, dass Temperaturbeeinflussungen von dieser Seite der Apparatur nicht stattgefunden haben. Wie aus Fig. 6 hervorgeht, ist auch die Oberfläche des Wassers, da wo sie mit der

Aussenluft direkt in Verbindung steht, aufs möglichste verkleinert worden, um die Verdunstung des Wassers tunlichst zu vermeiden.

3. Hülle.

Steht einem zu kalorimetrischen Versuchen ein Raum mit annähernd konstanter Temperatur zur Verfügung, wie dies hier der Fall war, so arbeitet man gewöhnlich mit Strahlungskalorimetern. Wir unterscheiden bei denselben drei Perioden einer Messung:

a) *Der Vorversuch:* Das Kalorimeter empfängt von aussen Wärme durch Einstrahlung; die Temperatur des Kalorimeterwassers steigt.

b) *Der Hauptversuch:* Der Versuchskörper wird in das Kalorimeter gebracht; die Temperatur des Kalorimeterwassers steigt, infolge des Wärmeaustausches zwischen ihm und dem heissen Körper, rasch an. Dies dauert, bis ein

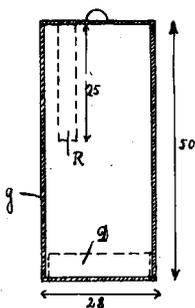


Fig. 9

R = Öffnung für das Thermoelement,
D = Deckel.

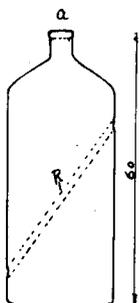


Fig. 10a

R = Öffnung für das Thermoelement.

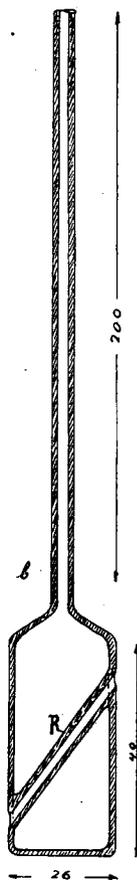


Fig. 10

gewisses Maximum erreicht ist. Während dieser ganzen Periode steht aber das Kalorimeter trotzdem noch unter dem Einfluss seiner Umgebung, d. h. es wird im ersten Teil des Hauptversuches noch durch Einstrahlung beeinflusst, während im letzten Teil sich schon die kältere Umgebung durch Ausstrahlung bemerkbar macht.

c) *Der Nachversuch:* Ist das Maximum des Temperaturausgleiches erreicht, wird dem Kalorimeter wieder Wärme entzogen durch seine kältere Umgebung; es strahlt Wärme aus.

Wählt man Vorversuch und Nachversuch gleich lang und können dabei die Versuchsbedingungen so gewählt werden, dass Ein- sowie Ausstrahlung fast identisch sind, wird der Fehler, der durch diese Strahlungs- und Leitungsfaktoren verursacht wird, relativ sehr gering. Es sind für diese Korrekturen eine ganze Reihe mehr oder weniger gute mathematische Formeln aufgestellt worden, mit deren Hilfe man den wirklichen Wert der Temperaturdifferenz im Kalorimeter bestimmen kann.

Diese Strahlungskalorimeter sind die gebräuchlichsten, und sie liefern bei sorgfältigem Arbeiten gute Resultate. Immerhin muss betont werden, dass diese Strahlungskorrekturen eine gewisse Unsicherheit in die ganze Messmethode bringen, da eben doch die Verhältnisse von Fall zu Fall ändern und nie ganz richtig erfasst und formuliert werden können. — Hat man es des fernern mit Versuchen zu tun, bei denen der Wärmeaustausch langsam vor sich geht, ist die Gefahr gross, dass durch Abstrahlung Wärme verloren geht und man zu niedere Werte erhält.

Es wurde daher für diese Messungen ein *adiabatisches Kalorimeter* verwendet. Der Zweck eines solchen Apparates besteht darin, auf irgend eine Weise diese Strahlungen zu eliminieren. Die Zeichnung Fig. 8 erläutert den Bau des zu folgenden Versuchen verwendeten Kalorimeters.

Wie ersichtlich ist, besteht die Hülle des Kalorimeters aus drei Teilen. Der äussere Korkmantel I und die Filzdecke F auf dem Deckel schützen das Wasser der Hülle vor Beeinflussung durch die Zimmertemperatur. Der zweite Teil ist die Wasserhülle. Sie dient dazu, eine möglichst gleichmässige Temperatur im Innern des Kalorimeters zu erhalten. Damit diese vorzügliche Isolationshülle möglichst vollständig zur Wirkung gelangte, wurde der Deckel der Hülle ebenfalls doppelwandig gebaut, wodurch es möglich wurde, Wasser in denselben hinaufzusaugen, so dass mit Ausnahme der kleinen Einfallöffnung das Innere rings von Wasser umgeben war. Letztere wurde durch einen kupfernen Gleitdeckel sehr dicht verschlossen. Ein an diesem befestigter Eisenstab konnte beim Schliessen eines elektrischen Stromkreises in ein Selenoid eingezogen werden. Dadurch wurde der Deckel geöffnet und zugleich ein Kontakt geschlossen, wodurch der Stromkreis für die Zündung des Aufhängedrahtes eingeschaltet wurde. Dieser brennt augenblicklich durch, und der Körper fällt in das geöffnete Kalorimeter, die Klappen hinter sich schliessend. In diesem Moment wird auch der Selenoidstrom unterbrochen, und der Deckel gleitet infolge Federwirkung augenblicklich zurück, die Öffnung verschliessend. Der ganze Vorgang spielt sich, wie früher schon erwähnt, in der kurzen Zeit von 3—5 Sekunden ab.

Von der Wasserhülle ist das Kalorimetergefäss noch durch einen Luftmantel getrennt, der den Temperaturausgleich im Innern vervollständigt.

Zu Beginn einer Messung wurde das Wasser in der Hülle auf gleiche Temperatur gebracht wie dasjenige im Kalorimetergefäß. Durch eine ganze Reihe Blindversuche war ersichtlich, dass dadurch das Kalorimeterwasser während mindestens einer halben Stunde konstante Temperatur behielt, also weder Ein- noch Ausstrahlung bemerkbar waren. Auch die Temperatur des Hüllenwassers wurde mit einem Beckmann-Thermometer gemessen. Während der Zeit des raschen Temperaturanstieges im Kalorimeter liess man die Hülle demselben folgen, was auf einfachste Weise möglich war. In einem speziell hierfür konstruierten Apparat wurde mit Hilfe elektrischer Heizung Wasser bei Siedetemperatur erhalten. Mit Rollen- und Hebelübertragung konnte ein Tauchgewicht in das siedende Wasser eingelassen werden, wodurch dieses verdrängt und durch einen Abfluss direkt ins Wasser der Hülle gelangte. Eine kalibrierte Rolle zeigte an, wie tief das Tauchgewicht eingelassen werden musste, um so viel siedendes Wasser einzugeben, als nötig war, die gewünschte Temperaturerhöhung hervorzubringen. Auf diese Weise wurde jede Ein- und Ausstrahlung vermieden und dadurch die grösstmögliche Genauigkeit der Messungen erreicht.

III. Versuchsergebnisse.

Beschreibung der einzelnen Untersuchungen.

a) Die spez. Wärme des reinen Goldes.

Das für diese Untersuchungen gebrauchte Feingold wurde der Eidgenössischen Prüfungsanstalt für Brennstoffe von der Eidgenössischen Münzstätte in Bern leihweise überlassen. Es wurde zu einem zylindrischen Körper, wie obenstehende Fig. 9 zeigt, verarbeitet. Das Gewicht des leeren Goldkörpers betrug ca. 160 g. Da es nicht möglich war, an hiesigem Platze den Goldzylinder treiben oder schweissen zu lassen, musste er mit 18-Karat-Gold-Lot gelötet werden. Dadurch sind geringe Mengen Kupfer mit in das Gold hineingekommen, welche aber bei der Ermittlung der spez. Wärme des Goldes ohne Bedeutung sind.

Da die vorhandenen Literaturangaben über die spez. Wärme des Goldes namentlich bei hohen Temperaturen sehr mangelhaft und widersprechend sind, wurde zuerst eine Neubestimmung der mittleren spez. Wärme des Goldes vorgenommen. Ich benützte hierzu den oben erwähnten leeren Goldtiegel. Derselbe wurde an einem Platinfaden im Ofen aufgehängt, bei erreichter Temperaturkonstanz der Aufhänge draht durchgeschmolzen und der Körper direkt in das Kalorimeterwasser einfallen gelassen. Aus der Temperaturerhöhung des letzteren, dem Gewicht des Goldes und dem Wasserwert des Kalorimeters liess sich die mittlere spez. Wärme des Goldes für die bei dem Versuch gemessene Temperatur, wie früher schon gezeigt, errechnen. Die gefundenen Versuchswerte sowie die daraus abgeleiteten Gleichungen für die mittlere spez. Wärme und den Wärmeinhalt sind in nachstehender Tabelle IV zusammengestellt.

Gold.

Tabelle IV.

No.	G _G	Millivolt	T	τ	ΔT	Δt	ΣW	ΣW _τ ^T	c _m ^{corr.}	W _{z0} ^T
1	147,5	2,93	381,5	20	361,5	0,417	1710,4	11,609	0,0320	11,586
2	147,5	4,02	495,0	20	475,0	0,553	2268,2	15,375	0,0323	15,377
3	147,5	4,15	508,5	20	488,5	0,570	2339,4	15,860	0,0324	15,842
4	147,5	4,50	544,5	20	524,5	0,613	2514,3	17,055	0,0325	17,050
5	147,5	5,88	681,0	20	661,0	0,780	3199,3	21,775	0,0329	21,760
6	147,5	7,68	851,0	20	831,0	1,008	4256,5	27,940	0,0336	27,930

Gleichungen: $c_{z0}^T = 0,00000341 T + 0,0307$
 $W_{z0}^T = 0,02839 T + 0,00000522 T^2$.

b) Bestimmung der spez. Wärme des geschmolzenen Quarzes.

Da der Goldschmelzpunkt verhältnismässig niedrig liegt, musste für Temperaturen über 900 Grad C ein Material gesucht werden, das Temperaturen bis zu 1300° C aushielt. Aus den eingangs schon erwähnten Gründen wurde davon abgesehen, Platin zu verwenden, und daher als Einschlussmaterial geschmolzener, undurchsichtiger Quarz gebraucht. Die Firma Dr. N. Gerber Söhne in Zürich lieferte mir Quarztiegel, wie obenstehende Fig. 10 veranschaulicht, in vorzüglicher Qualität. Das durchgehende Quarzröhrchen im Tiegel diente dazu, das Thermoelement im Innern des Versuchskörpers anzubringen, wodurch am ehesten die mittlere Temperatur der Versuchssubstanz gemessen werden konnte.

Obwohl in der Literatur bereits ausführliche Angaben über Messungen der spez. Wärme von gegossenem Quarz vorliegen, erachtete ich es als zweckmässig, die spez. Wärme des von mir gebrauchten Materials selbst zu bestimmen. Es soll hier nur auf die drei Arbeiten von Stierlin³²⁾,

Wüst³³⁾ und Hengstenberg³⁴⁾ eingegangen werden. Die von diesen drei Forschern gefundenen Werte für die mittlere spez. Wärme des Quarzes sind nachstehend zusammengestellt:

Temperatur °C	Mittlere spezifische Wärme nach			
	Stierlin $\tau = 20$	Wüst $\tau = 0$	Hengstenberg $\tau = 0$	Debrunner $\tau = 20$
$\tau - 100$	0,1908	0,2006	0,1883	0,1896
$\tau - 200$	0,2050	0,2200	—	0,2038
$\tau - 300$	0,2141	0,2279	0,2174	0,2167
$\tau - 400$	0,2238	0,2330	0,2270	0,2268
$\tau - 500$	0,2321	0,2369	0,2351	0,2349
$\tau - 600$	0,2364	0,2403	0,2420	0,2415
$\tau - 700$	0,2424	0,2433	0,2478	0,2465
$\tau - 800$	0,2463	0,2461	0,2522	0,2501
$\tau - 900$	0,2504	0,2488	0,2553	0,2532
$\tau - 1000$	—	0,2514	0,2575	0,2557
$\tau - 1100$	—	0,2539	0,2591	0,2576
$\tau - 1200$	—	0,2563	0,2601	—

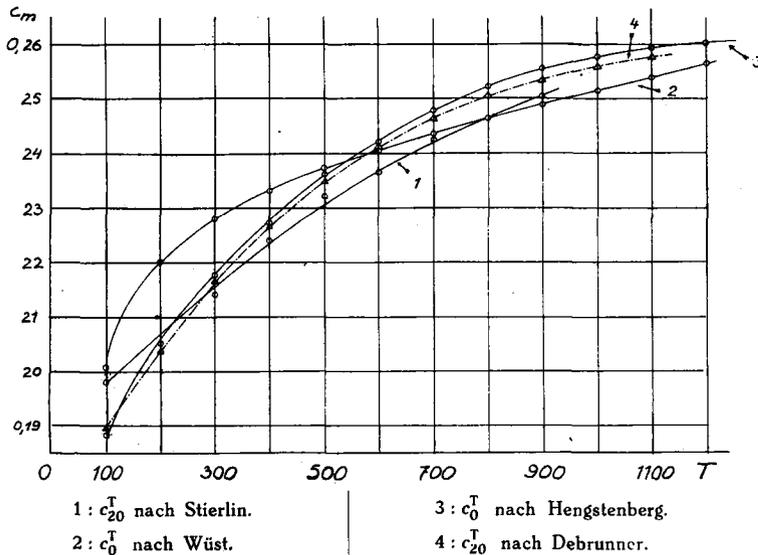


Fig. 11
Mittlere spezifische Wärme des gegossenen Quarzes.

Vergleichend sind in obenstehender Zusammenstellung auch meine Werte für die entsprechenden Temperaturintervalle eingesetzt. Die experimentell gefundenen Zahlen sind in der Tabelle V zusammengestellt. Vergleicht man meine Werte mit denjenigen der andern Forscher, so ersieht man, dass sich die meinigen bei den untern Temperaturen ziemlich genau mit denjenigen Hengstenbergs decken, von 600 Grad C an hingegen etwas tiefer liegen, aber immerhin noch höher sind als diejenigen von Stierlin und Wüst. Fig. 11 veranschaulicht dies durch graphische Darstellung der verschiedenen Kurven.

Die Bestimmung der spez. Wärme des Quarzes wurde mit einem oben beschriebenen, mit Quarzstückchen gefüllten Quarztiegel ausgeführt. Die Versuche und ihre Berechnungen geschahen auf die gleiche Weise, wie beim Gold beschrieben wurde.

c) Bestimmung der spez. Wärme von Ceylon-Graphit.

Der von mir verwendete Graphit war ein grösseres, kompaktes Stück. Es wurde im Achatmörser möglichst fein zerrieben und die so behandelte Substanz in einen Quarztiegel eingefüllt. Im elektrischen Ofen wurde sie hierauf bis auf 1300° C erhitzt. Es zeigte sich dabei, dass noch geringe Mengen Wasserstoff neben

³²⁾ Stierlin, Dissertation, Zürich 1907.

³³⁾ Wüst, Forschungsarbeiten, Heft 204, Berlin 1918.

³⁴⁾ Hengstenberg, Diss., Techn. Hochschule, Breslau 1919.

Quarz.

Tabelle V

No.	G _Q	g	Millivolt	T	τ	ΔT	Δt	ΣW	ΣW _{Pt}	ΣW _Q corr.	T _{20C_m}	W ₂₀ ^T
1	28,033	55	—	98,4	20	78,4	0,104	426,6	0,1	416,8	0,1896	14,865
2	33,864	27	2,20	304	20	284	0,511	2095,4	0,3	2086,5	0,2169	61,60
3	33,864	41	3,99	491	20	471	0,913	3744,8	0,7	3737,4	0,2343	110,36
4	33,864	41	5,19	613	20	593	1,180	4839,9	0,8	4833,3	0,2417	142,74
5	33,864	27	7,55	746	20	726	1,488	6103,3	0,7	6098,9	0,2481	180,12
6	33,864	27	8,11	890	20	870	1,817	7452,7	0,9	7449,9	0,2529	220,02
7	30,936	34	9,86	1046	20	1026	1,988	8154,1	1,3	8146,6	0,2566	263,27

Ceylon-Graphit.

Tabelle VI.

No.	G _Q	G _S	g	Milli-volt	T	τ corr.	ΔT corr.	Δt	ΣW ^T	ΣW _{Pt}	ΣW ₂₀ ^T corr.	ΣW _Q	ΣW _S corr.	T _{20C_m}	W ₂₀ ^T	T _{0C_m}
1	24,599	19,642	28	—	98,4	20	78,4	0,165	676,8	0,1	662,1	365,7	296,4	0,1925	15,091	0,1843
2	24,599	19,642	28	2,4	326	20	306	0,782	3207,5	0,3	3197,2	1650,7	1546,5	0,2605	79,713	0,2538
3	24,599	19,642	28	2,46	332	20	312	0,807	3310,7	0,3	3300,4	1686,2	1614,2	0,2634	82,184	0,2566
4	24,599	19,642	28	3,65	457	20	437	1,219	4999,9	0,4	4993,3	2488,6	2504,7	0,2918	127,52	0,2856
5	24,599	19,642	28	6,07	700	20	680	1,972	8533,5	0,7	8533,6	4116,6	4417,0	0,3307	224,88	0,3256
6	24,599	19,642	28	7,3	816	20	796	2,506	10278,7	0,8	10276,4	4898,9	5377,5	0,3439	273,74	0,3391
7	17,656	11,605	28	8,28	905	20	885	1,754	7590,1	0,9	7587,6	3961,1	3626,5	0,3531	312,49	0,3486
8	17,656	11,605	28	10,48	1100	20	1080	2,206	9546,1	1,2	9542,8	4908,2	4634,6	0,3698	399,38	0,3658
9	17,656	11,605	19	8,24	902	20	882	1,746	7555,5	0,9	7554,6	3946,0	3608,6	0,3525	310,95	0,3481
10	18,286	12,636	31	8,08	887	20	867	1,815	7854,1	1,0	7853,9	4009,6	3844,3	0,3509	304,23	0,3464

absorbierter Luft ausgetrieben wurden. Der Quarztiegel wurde bei Rotglut im Gas-Sauerstoffgebläse zugeschmolzen. Die Einwäge der Substanz geschah auf folgende Weise:

Der leere Quarztiegel wurde gewogen, hierauf der Tiegel + Substanz, woraus das Gewicht des Versuchsmaterials sich ergab. Das beim Zuschmelzen des Tiegels abfallende Quarzröhrchen wurde nachher ebenfalls mit dem zugeschmolzenen Tiegel gewogen und dabei beobachtet, dass die Summe dieser beiden Gewichte nicht mehr genau dem früher ermittelten Wert für Tiegel + Substanz entsprach, und zwar rührte das davon her, dass stets geringe Mengen (bis zu 0,1 g) Quarz in der Gebläseflamme verdampften. Das gleiche, nur in geringerem Masse, wurde bei den Versuchen beobachtet, wenn man den Versuchskörper auf Temperaturen über 1000° C erhitzte. Es zeigten sich dann nämlich kleine Gewichtsabnahmen, die nur durch Verflüchtigung von Quarzsubstanz bedingt sein konnten.

In Tabelle VI sind die experimentell gefundenen Daten über die mittlere spez. Wärme und die Wärmeinhalte zusammengestellt. Die diesen Werten entsprechenden wahren spez. Wärmen sind aus der Tabelle VII ersichtlich.

Wahre spez. Wärme des Ceylon-Graphits.

Tabelle VII.

$C_{212,2} = \frac{79,713 - 15,091}{227,6} = 0,2839$
$C_{394,5} = \frac{127,52 - 82,184}{125} = 0,3627$
$C_{578,5} = \frac{224,88 - 127,52}{243} = 0,4007$
$C_{758} = \frac{273,74 - 224,88}{116} = 0,4212$
$C_{860,5} = \frac{312,49 - 273,74}{89} = 0,4354$
$C_{1002,5} = \frac{399,38 - 312,49}{195} = 0,4456$

d) Bestimmung der spez. Wärme von Retortengraphit.

Das Versuchsmaterial wurde genau gleich behandelt wie der Ceylon-Graphit. Auch hier

liessen sich beim Erhitzen geringe Mengen Wasserstoff nachweisen. Die Einwage und das Einschmelzen der Substanz geschahen auf genau gleiche Weise, wie oben beschrieben wurde, was übrigens für alle spätern Versuche gilt, sofern nicht speziell auf eine Abweichung hingewiesen ist. Nachfolgend sind in Tabelle VIII die Versuchsergebnisse zusammengestellt.

e) Bestimmung der spez. Wärme von Holzkohle.

Um für die Untersuchungen möglichst reinen Kohlenstoff zur Verfügung zu haben, musste die ursprüngliche Substanz einer weitgehenden Vorbehandlung unterzogen werden. Das aufs feinste pulverisierte Material wurde in einer grossen Platinschale mit Alkohol und etwas Schwefelsäure angefeuchtet und hierauf mit Flusssäure zu einem dünnen Brei angerührt. Durch zweektägiges Digerieren auf dem Wasserbad sollte erreicht werden, möglichst alle Mineralsubstanz aus der Kohle zu entfernen. Nachher wurde filtriert, mit Wasser gehörig ausgewaschen und schliesslich nochmals ca. 24 Stunden mit Lauge auf dem Wasserbad digeriert. Nach darauffolgendem mehrmaligen Waschen mit Wasser, Salzsäure und wieder mit Wasser wurde auf der Nutsche filtriert und im Trockenschrank bei ca. 110 °C getrocknet. Die so vorpräparierte Substanz musste nun noch vollständig entgast werden, zu welchem Zwecke ich sie im Quarzgefäss bis auf 1300 °C erhitzte. Das ausgetriebene Gas wurde aufgefangen und analysiert, wie aus der Tabelle III ersichtlich ist. Die weiteren Versuche verliefen analog den schon be-

schriebenen, und die erhaltenen Resultate sind in Tabelle IX aufgeführt.

Bevor ich auf die folgenden Versuche mit den Koksen eintrete, möchte ich einige Bemerkungen, die für sämtliche nachstehenden Versuche gelten, einschleiben. Wie früher schon erwähnt, untersuchte ich zuerst die Kokse in ihrem ursprünglichen Zustand, d. h. ohne sie vorher zu entgasen. Zu diesem Zwecke wurde das Material ebenfalls fein pulverisiert und bei Rotglut in die Quarztiegel eingeschmolzen. Je nach ihrem Gasgehalt nun konnten diese Kokse mehr oder weniger hoch erhitzt werden, worauf dann die Tiegel entweder im Ofen oder dann unmittelbar beim Einfallen ins Kalorimeter ziemlich heftig explodierten. In den nachstehend beschriebenen Versuchsreihen sind daher für jeden Koks gewöhnlich zwei Versuchsgruppen angegeben, eine für entgastes und eine für unentgastes Material. Die Entgasung der Proben wurde ganz gleich wie bei der Holzkohle vorgenommen und die entstandenen Gase gemessen und teilweise analysiert (vgl. Tab. III). Auch das Zuschmelzen der Quarzgefässe blieb sich gleich.

f) Bestimmung der spez. Wärme von Gaskoks Schlieren.

Dieser Koks war der einzige, bei welchem nur entgastes Material angewendet wurde, und bei dem statt Quarz Gold als Einschlussmaterial Verwendung fand. Die Versuchswerte sind nachstehend in Tabelle X zusammengestellt.

Retortengraphit.

Tabelle VIII.

No.	G _Q	G _S	g	Milli-volt	T	τ _{corr.}	ΔT _{corr.}	Δt	ΣW ^T	ΣW _{Pt}	ΣW ₂₀ ^T _{corr.}	ΣW _Q	ΣW _S _{corr.}	T ₂₀ C _m	W ₂₀ ^T
1	26,053	21,235	23	—	98,4	20	78,4	0,179	734,2	0,1	720,0	387,3	332,7	0,1998	15,664
2	17,195	13,040	29	2,52	338	20	318	0,558	2288,7	0,2	2287,4	1189,9	1098,5	0,2649	84,238
3	26,053	21,235	19	3,77	468,5	20	448,5	1,350	5537,2	0,3	5531,3	2716,7	2814,6	0,2955	132,53
4	17,195	13,040	29	5,23	617	20	597	1,553	4989,4	0,7	4988,4	2482,2	2506,2	0,3219	192,17
5	26,783	18,549	30	7,27	813	20	793	2,534	10393,6	0,9	10397,6	5322,5	5075,1	0,3450	273,59
6	17,194	13,040	29	8,93	963	20	943	1,982	8576,8	1,0	8575,4	4136,8	4438,6	0,3609	340,33
7	17,193	13,040	29	11,19	1161	20	1141	2,365	10234,1	1,3	10232,9	5058,5	5174,4	0,3753	428,22

Holzkohle.

Tabelle IX.

No.	G _Q	G _S	g	Milli-volt	T	τ	ΔT	Δt	ΣW	ΣW _{Pt}	ΣW _Q	ΣW _S	C _m
1	18,581	6,341	24	2,86	376	19,41	356,6	0,512	2100,0	0,3	1484,8	614,9	0,2720
2	17,563	6,170	28	3,85	477	19,28	457,72	0,663	2710,3	0,4	1873,1	836,8	0,2964
3	16,975	6,524	30	3,99	492	19,04	472,96	0,685	2809,6	0,5	1880,2	928,9	0,3010
4	17,563	6,170	26	6,79	769	19,62	749,38	1,108	4799,0	0,7	3243,9	1554,4	0,3402
5	17,563	6,170	26	9,05	975	19,74	955,26	1,485	6426,1	1,0	4283,2	2141,9	0,3624
6	17,563	6,170	26	9,84	1045	19,98	1025,02	1,584	6855,0	1,2	4529,3	2324,5	0,3675

Gaskoks Schlieren, entgast.

Tabelle X.

No.	G _G	G _S	Milli-volt	T	τ	ΔT	Δt	ΣW	ΣW _G	ΣW _S	c _m
1	158,15	23,80	—	98,4	19,55	78,85	0,186	762,4	385,3	377,1	0,2005
2	157,85	23,80	2,28	312	18,82	293,18	0,794	3256,7	1471,7	1785,0	0,2558
3	157,85	23,80	2,60	347	19,07	327,93	0,896	3675,1	1651,3	2023,8	0,2593
4	158,15	23,80	3,11	400	19,42	380,58	1,075	4409,3	1932,1	2477,2	0,2735
5	158,15	23,80	3,85	477	19,55	457,45	1,331	5459,3	2336,8	3122,5	0,2868
6	157,85	23,80	4,11	505	19,73	485,27	1,422	5832,6	2481,8	3350,8	0,2901
7	158,15	23,80	4,82	577	18,85	558,15	1,691	6935,9	2877,6	4058,3	0,3054
8	158,15	23,80	6,37	728	20,30	707,70	2,245	9208,2	3720,8	5487,4	0,3244
9	158,15	23,80	7,13	800	20,53	779,47	2,525	10356,7	4170,7	6186,0	0,3334

Koks Emma, unentgast.

Tabelle XI und XIa.

No.	G _Q	G _S	g	Milli-volt	T	τ corr.	ΔT corr.	Δt	ΣW corr.	ΣW _{Pt}	ΣW _Q	ΣW _S corr.	T _{20°C} c _m
			0,0										
1	14,468	12,040	24	—	98,4	20	78,4	0,100	400,6	0,1	215,1	185,4	0,1964
2	14,468	12,040	24	2,49	335	20	315	0,499	2039,7	0,4	1003,1	1036,2	0,2732
3	14,843	14,557	30	3,81	473	20	453	0,851	3484,2	0,5	1564,6	1919,1	0,2910
Gaskoks Schlieren, rein, unentgast.													
			0,0										
1	23,957	18,727	25	—	98,4	20	78,4	0,161	646,7	0,1	356,1	290,5	0,1979
2	23,957	18,727	25	2,46	332	20	312	0,796	3255,8	0,3	1642,1	1613,4	0,2761
3	23,957	18,727	25	2,46	332	20	312	0,795	3251,7	0,3	1642,1	1609,3	0,2754
4	23,957	18,727	25	3,85	477	20	457	1,247	5108,7	0,4	2551,0	2557,3	0,2988

Reiner Gaskoks Schlieren, entgast.

Tabelle XII.

No.	G _Q	G _S	g	Milli-volt	T	τ	ΔT	Δt	ΣW	ΣW _{Pt}	ΣW _Q	ΣW _S	c _m
			0,0										
1	16,867	11,950	27	3,31	421	19,90	401,10	0,703	2883,5	0,4	1524,2	1358,9	0,2835
2	16,867	11,950	27	4,80	575	19,89	555,11	1,050	4306,7	0,5	2243,4	2062,8	0,3118
3	16,867	11,950	27	5,66	659	20,06	638,94	1,177	5093,3	0,7	2619,6	2473,0	0,3239
4	16,867	11,950	27	7,23	810	20,01	790,00	1,517	6564,6	0,8	3337,9	3225,9	0,3417
5	16,865	11,950	27	9,00	970	19,97	950,03	1,771	7663,7	1,1	3605,0	4057,6	0,3575
6	16,865	11,950	27	10,69	1118	19,99	1098,01	2,222	9615,3	1,1	4767,0	4847,2	0,3694

g) Bestimmung der spez. Wärme von gereinigtem Gaskoks Schlieren.

Eine Probe des unter f untersuchten Gaskoks wurde dem gleichen Reinigungsverfahren

unterzogen wie die Holzkohle. Es gelang aber nicht, die Mineralsubstanz vollständig zu entfernen, wie aus Tabelle I hervorgeht. Interessant ist dabei, dass der Kohlenstoffgehalt im Verhält-

Koks Prosper, unentgast.

Tabelle XIII.

No.	G _Q	G _S	g	Milli-volt	T	τ corr.	ΔT corr.	Δt	ΣW corr.	ΣW _{Pt}	ΣW _Q corr.	ΣW _S corr.	T ₂₀ C _m
			0,0										
1	21,933	19,931	37	—	98,4	20	78,4	0,161	646,6	0,1	326,0	320,5	0,2051
2	21,933	19,931	37	2,58	344,5	20	324,5	0,815	3332,9	0,4	1572,9	1759,6	0,2721
3	21,933	19,931	37	2,44	330	20	310	0,765	3128,6	0,4	1493,1	1635,1	0,2646
4	21,933	19,931	37	3,36	426	20	406	1,068	4372,9	0,5	2037,4	2335,0	0,2885
5	21,933	19,931	37	4,83	578	20	558	1,561	6398,9	0,7	2932,4	3465,8	0,3116

Koks Prosper, entgast.

Tabelle XIV.

No.	G _Q	G _S	g	Milli-volt	T	τ	ΔT	Δt	ΣW	ΣW _{Pt}	ΣW _Q	ΣW _S	C _m
			0,0										
1	16,339	12,564	30	—	98,63	20,01	78,62	0,148	458,4	0,1	260,5	197,8	0,2003
2	16,342	12,564	30	2,90	387	19,85	367,15	0,633	2596,3	0,4	1351,2	1244,7	0,2697
3	16,342	12,564	30	3,82	474	19,64	454,36	0,821	3367,4	0,5	1729,3	1637,6	0,2869
4	16,342	12,564	30	6,10	702	19,73	682,27	1,272	5504,4	0,7	2746,2	2757,5	0,3217
5	16,340	12,564	30	7,51	836	19,98	816,02	1,578	6828,5	0,9	3353,4	3474,2	0,3387
6	16,340	12,564	30	9,05	975	19,95	955,05	1,894	8196,0	1,1	3984,1	4210,8	0,3510
7	16,339	12,564	30	11,10	1153	20,06	1132,94	2,294	9926,9	1,3	4768,5	5157,1	0,3624

Koks Emma, entgast.

Tabelle XV.

No.	G _Q	G _S	g	Milli-volt	T	τ	ΔT	Δt	ΣW	ΣW _{Pt}	ΣW _Q	ΣW _S	C _m
			0,0										
1	17,130	13,458	31	—	98,62	20,01	78,61	0,150	465,3	0,1	255,4	209,8	0,1983
2	17,138	13,458	30	2,97	385	19,22	365,78	0,668	2739,9	0,4	1410,5	1329,0	0,2703
3	17,138	13,458	30	4,14	508	19,29	488,71	0,947	3884,3	0,5	1970,8	1913,0	0,2909
4	17,138	13,458	30	5,80	674	19,83	654,17	1,279	5534,7	0,7	2745,6	2788,4	0,3166
5	17,130	13,458	37	7,03	791	20,44	770,56	1,555	6729,0	1,0	3297,3	3430,7	0,3308
6	17,134	13,458	30	7,40	826	20,07	805,93	1,639	7092,5	0,9	3468,2	3623,4	0,3341
7	17,134	13,458	28	8,19	897	20,27	876,73	1,816	7858,4	0,9	3806,3	4051,2	0,3435
8	17,132	13,458	28	9,13	991	20,02	970,98	2,039	8823,4	1,1	4250,2	4572,1	0,3498
9	17,131	13,458	28	10,70	1119	20,08	1098,92	2,338	10117,3	1,1	4847,6	5268,6	0,3562

nis zur Mineralsubstanz geringer, der Gehalt an Sauerstoff dafür relativ höher wird. In der Eidgenössischen Prüfungsanstalt für Brennstoffe wurde früher schon die Erfahrung gemacht, dass auch Kohlen beim Behandeln mit Flusssäure scheinbar sauerstoffreicher werden. Es ist aber wahrscheinlich, dass dieser hohe Sauerstoffgehalt durch Veränderungen der Mineralsubstanz beim Behandeln mit Flusssäure und

bei der nachherigen Verbrennung bedingt ist. Auch die übrigen untersuchten Kokse zeigen scheinbar hohen Gehalt an Sauerstoff. Da letzterer aber aus der Differenz zu 100 errechnet wird, sind darin alle Fehlerquellen mit eingeschlossen. Von anderer Seite ausgeführte Untersuchungen sollen zeigen, wie hoch der tatsächliche Sauerstoffgehalt der Kokse ist.

Ein Teil dieses gereinigten Koks wurde im

ursprünglichen Zustand untersucht, eine zweite Probe dagegen zuerst entgast. In Tabelle XI sind die Versuchswerte für unentgastes Material und in Tabelle XII für entgasten Koks aufgeführt.

h) Bestimmung der spez. Wärme von Zechenkoks Prosper.

Die Tabellen XIII und XIV geben die Daten für unentgasten und entgasten Koks wieder.

i) Bestimmung der spez. Wärme von Zechenkoks Emma.

Auch diese Bestimmungen boten in der Art ihrer Ausführung nichts Neues. Die erhaltenen Versuchswerte gehen für unentgasten Koks aus Tabelle XI, für entgaste Substanz aus Tabelle XV hervor.

k) Bestimmung der spez. Wärme von Giessereikoks Durham.

Wie früher schon erwähnt, zeichnete sich dieser Koks durch seinen hohen Gasgehalt aus. Es wurden von diesem Material drei Versuchsreihen bestimmt, um den Einfluss des Gasgehaltes auf die spez. Wärme zu studieren. Die erste Reihe wurde mit dem ursprünglichen, also

unentgasten Koks vorgenommen. Bei der zweiten dagegen wurde vorerst bei einer Temperatur von ca. 900° C unvollständig entgast, um bei der dritten Versuchsreihe schliesslich vollständig entgaste Substanz zu verwenden. Nachstehende Tabellen XVI und XVII geben die erhaltenen Zahlenwerte wieder.

l) Bestimmung der spez. Wärme von Koksaschen.

Es wurden, wie früher schon erwähnt, zwei Aschenproben zu diesen Bestimmungen gewählt, und zwar die Asche aus dem Zechenkoks Prosper und diejenige aus dem Gaskoks Schlieren. Beide Substanzen wurden genau gleich vorbehandelt, und zwar erhitze ich sie in Quarzgefässen auf ca. 900—1000° C und schmolz sie dann im Gebläse zu. Während nun die Asche aus dem Prosper-Koks die Bestimmung einer ganzen Versuchsreihe zuließ, war dies bei der Gaskoksasche nicht möglich. Die Versuchskörper, in welche letztere eingeschmolzen war, explodierten dreimal, und zwar jedesmal dann, wenn sie vorher auf ca. 1000° C erhitzt worden waren. Die Explosion erfolgte aber merkwürdigerweise nicht etwa im Ofen, wie dies bei den unentgasten Koksproben gewöhnlich der Fall war, sondern erst nachdem der Körper bereits abgekühlt war, sobald ihn ein schwacher Schlag traf. Das

Koks Durham, unentgast.

Tabelle XVI und XVIIa.

No.	G _Q	G _S	g	Milli-volt	T	τ _{corr}	ΔT _{corr.}	Δt	ΣW _{corr.}	ΣW _{Pt}	ΣW _Q	ΣW _S	T _{20°C_m}
			0,0										
1	25,796	22,721	24	—	98,4	20	78,4	0,191	767,2	0,1	383,5	383,6	0,2154
2	25,796	22,721	24	2,44	330	20	310	0,936	3755,2	0,3	1756,1	1998,8	0,2838
3	25,796	22,721	24	3,71	463	20	443	1,414	5794,2	0,4	2651,2	3142,6	0,3122

Koks Durham, teilweise entgast.

			0,0										
1	11,082	12,536	33	3,15	405	20	385	0,578	2369,2	0,5	968,5	1400,2	0,2901
2	11,082	12,536	33	5,10	604	20	584	0,955	3912,2	0,7	1559,7	2351,8	0,3212
3	11,082	12,536	33	7,50	835	20	815	1,411	5784,7	1,0	2270,6	3513,1	0,3439

Koks Durham, entgast.

Tabelle XVII.

No.	G _Q	G _S	g	Milli-volt	T	τ	ΔT	Δt	ΣW	ΣW _{Pt}	ΣW _Q	ΣW _S	c _m
			0,0										
1	15,935	10,958	28	—	98,62	19,95	78,67	0,133	412,5	0,1	237,5	175,1	0,2031
2	15,945	10,958	28	2,81	371	19,35	351,65	0,559	2292,8	0,3	1254,5	1038,0	0,2693
3	15,935	10,958	28	4,03	496	19,85	476,15	0,801	3285,4	0,4	1777,0	1508,0	0,2889
4	15,940	10,958	28	6,48	739	19,66	719,34	1,246	5391,8	0,7	2843,9	2547,2	0,3232
5	15,940	10,958	28	9,33	1000	20,10	979,90	1,648	7131,4	1,1	3393,4	3736,9	0,3479
6	15,935	10,958	28	10,19	1075	19,65	1055,35	1,935	8373,4	1,2	4321,9	4050,3	0,3503

Asche aus Prosper-Koks.

Tabelle XVIII und XVIIIa.

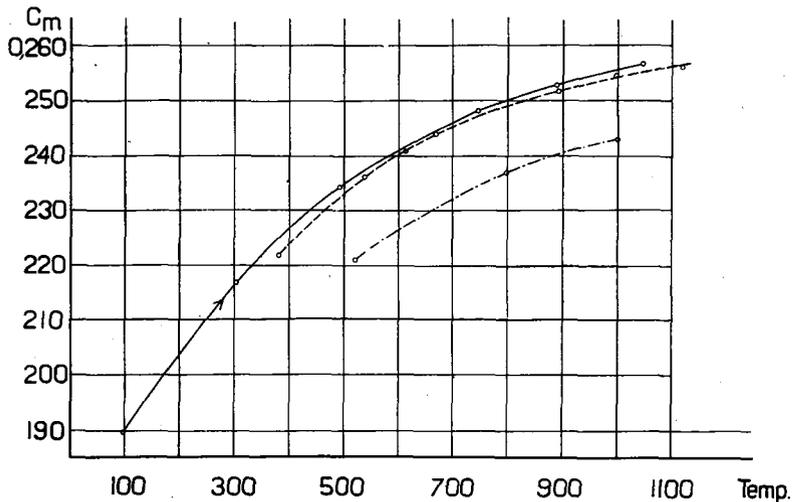
No.	G_Q	G_S	g	Milli-volt	T	τ	ΔT	Δt	ΣW	ΣW_{Pt}	ΣW_Q	ΣW_S	c_m
			0,0										
1	16,715	9,034	30	2,91	381	19,19	361,81	0,508	2083,6	0,4	1358,3	724,9	0,2218
2	16,715	9,034	30	4,45	539	19,71	519,29	0,769	3154,2	0,7	2060,6	1092,9	0,2361
3	16,715	9,034	30	5,74	668	19,35	648,65	0,995	4081,1	0,7	2650,9	1429,5	0,2440
4	16,715	9,034	30	8,14	892	20,05	871,95	1,316	5694,8	1,0	3708,7	1985,1	0,2516
5	16,715	9,034	30	10,72	1120	20,00	1100,00	1,682	7280,8	1,2	4734,6	2545,0	0,2561
Asche aus Gaskoks Schlieren.													
			0,0										
1	18,378	7,125	20	4,27	521	19,26	501,74	0,723	2965,5	0,4	2176,1	789,0	0,2307
2	17,070	8,326	20	7,11	799	19,81	779,19	1,124	4863,9	0,6	3326,5	1536,8	0,2369
3	17,070	8,326	20	9,33	1000	19,69	980,31	1,447	6262,1	0,7	4278,9	1982,5	0,2429

erstmal fiel er mir beim Aufhängen ca. 20 cm tief auf die Tischplatte herunter, wobei er mit heftigem Knall explodierte; das zweitemal allerdings zersprang er unmittelbar beim Hineinfallen in den Rezipienten des Kalorimeters, also in noch heissem Zustand, während beim drittenmal die Verhältnisse fast gleich waren wie bei der ersten Explosion.

Die Asche hatte ihr ursprüngliches Aussehen stark verändert. Sie war dunkelbraun geworden und zu einzelnen Brocken zusammengesintert, ähnlich der Zementklinker. Leider konnte auf die nähere Untersuchung dieser Vorgänge nicht

mehr eingetreten werden; doch ist als ziemlich sicher anzunehmen, dass sich bei diesen Temperaturen innerhalb der Substanz chemische Reaktionen unter Gasabspaltung abgespielt haben. Auffallend ist auch die geringe spez. Wärme dieser Asche, im Vergleich zu derjenigen aus dem Prosper-Koks.

Die Tabellen XVIII und XVIII a veranschaulichen die erhaltenen Versuchsdaten, während Fig. 12 die denselben entsprechenden Kurvenbilder im Vergleich zu demjenigen des Quarzes zeigt.



— Gegossener Quarz; - - - - - Asche aus Prosperkoks; - · - · - Asche aus Gaskoks Schlieren.

Fig. 12

Mittlere spezifische Wärme des Quarzes und zweier Koksaschen.

IV. Vergleichung der Versuchsergebnisse.

1. Gold und Quarz.

Auf die Vergleichung der von mir gefundenen Ergebnisse mit denen anderer Forscher wurde bereits früher eingetreten. Es erübrigt sich, dies hier nochmals zu tun, und ich verweise nur auf die Tabellen IV und V sowie auf Kurvenblatt Fig. 11.

2. Quarz und Asche.

Schon Terres und Schaller haben in ihren Untersuchungen darauf hingewiesen, dass die mittlere spez. Wärme von Koksasche ähnlich derjenigen des Quarzes sei. Sie haben für ihre beiden untersuchten Koxe auf rechnerischem Wege die spez. Wärme der entsprechenden Aschen ermittelt und geben für ihre Berechnungen folgende Formel an:

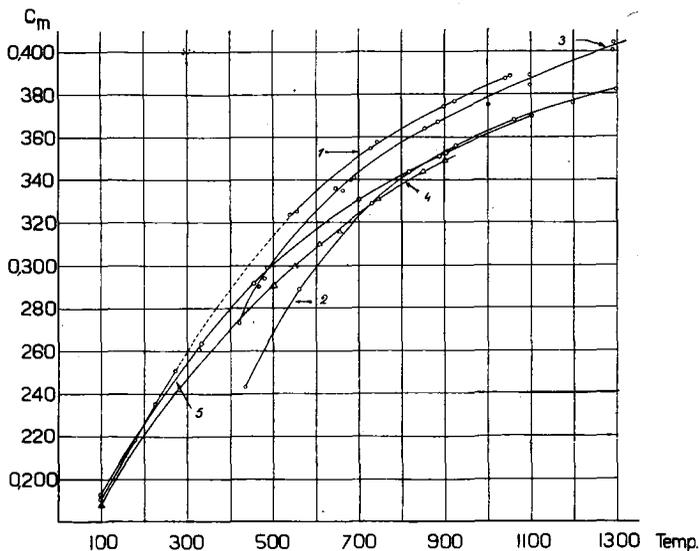
$$\frac{x}{100} \cdot c_a^t + \frac{y}{100} \cdot c_k^t = c_m$$

wobei c_a^t die mittlere spezifische Wärme der Asche, c_k^t diejenige für Graphit, x der Prozentgehalt an Asche und y der Prozentgehalt an brennbarer Substanz bedeuten, während c_m die gesuchte mittlere spez. Wärme ergibt. Die allgemeine Anwendbarkeit und angenäherte Richtigkeit dieser Formel ist auch durch meine Messungen bestätigt worden.

Um aber nicht nur rechnerische Grundlagen zu besitzen, bestimmte ich die mittlere spez. Wärme zweier Koksaschen experimentell. Wie die Versuchsergebnisse gezeigt haben, weichen die gefundenen Werte ziemlich stark voneinander ab. Die Werte für die Asche aus dem Prosper-Koks stimmen sehr weitgehend mit denjenigen für Quarz überein; die entsprechenden Kurven sind beinahe kongruent. Für technische Berechnungen kann man also mit hinreichender Genauigkeit für die mittlere spez. Wärme von Kohlen- und Koksaschen die entsprechenden Quarzwerte einsetzen, da der Prozentgehalt an Asche nie gross ist. Nach Terres und Schaller sollte im Temperaturbereich von 800—1000 °C eine Abnahme der spez. Wärme der Aschen auftreten, was ich bei meinen Untersuchungen nicht nachweisen konnte.

3. Graphitische Kohlenstoffmodifikationen.

Das Kurvenblatt Fig. 13 enthält eine graphische Zusammenstellung der von Weber, Kunz, Terres und Schaller, mir und Magnus gefundenen Werte für die mittlere spez. Wärme der verschiedenen graphitischen Kohlenstoffmodifikationen. Für meine Messungen habe ich nur die Werte für Ceylon-Graphit graphisch aufgetragen, weil sich die für gereinigte und entgaste Holzkohle sowie Retortengraphit vollständig mit ersteren decken und darum nicht zur Darstellung gebracht werden konnten. Ich verweise deshalb nochmals auf die Tabellen VIII und IX.



- 1: c_{22}^t für Graphit nach Weber unkorrigiert.
- 2: c_{21}^t für Holzkohle nach Kunz.
- 3: c_{21}^t für Graphit nach Terres und Schaller.

- 4: c_0^t für Graphit nach Magnus.
- 5: c_{20}^t für Graphit nach Debrunner.

Fig. 13

Mittlere spezifische Wärme verschiedener graphitischer Kohlenstoffmodifikationen.

Die aufgezeichneten Werte von Magnus beziehen sich, im Gegensatz zu den übrigen Angaben, auf das Temperaturgebiet 0 bis T °C.

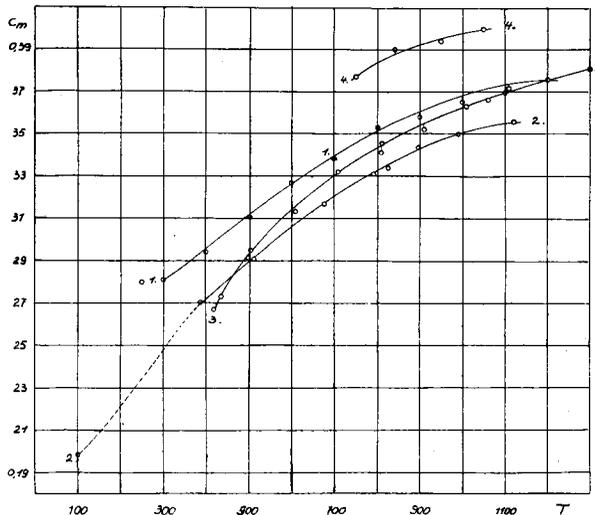
Die Kurve liegt aber trotzdem so nahe bei der von mir gefundenen, dass sie, wenn sie auf 20°C umgerechnet worden wäre, in meine Kurve fal-

len würde. Ich habe übrigens zur Illustration des Gesagten meine Werte für Graphit noch auf 0° C umgerechnet. (Vgl. Tab. VI, letzte Spalte.)

Die von Magnus und mir in ganz verschiedener Weise ermittelten Daten stimmen weitaus am besten überein, so dass diese Werte heute wohl als die sichersten angenommen werden dürfen. Die von andern Forschern angeführten Zahlen für Graphit sind wahrscheinlich etwas weniger genau; z. B. sind die von Weber und Terres und Schaller angeführten Zahlen etwas zu hoch. Die von Kunz gefundenen Zahlen für

entgaste und gereinigte Holzkohle stimmen von 650° C an mit meinen Werten gut überein. Für die tieferen Temperaturen sind sie jedenfalls zu tief.

Die gereinigte Holzkohle, der Retortengraphit und der Ceylon-Graphit besitzen praktisch die gleichen spez. Wärmen. Die von Weber schon ausgesprochene Ansicht, dass alle amorphen Kohlenstoffmodifikationen gleiche spez. Wärme hätten, ist also erneut bestätigt worden. Die Ansicht von Terres und Schaller, dass reine entgaste Holzkohle ein anderes Verhalten zeige,



1 : c_{20}^t für Zechenkoks mit 9,45% Asche nach Wöhler.

2 : c_{20}^t für Zechenkoks mit 10% Asche nach Debrunner.

3 : c_{21}^t für Koks mit 15% Asche nach Terres und Schaller.

4 : c_0^t für Koks nach Otto.

Fig. 14

Mittlere spezifische Wärme verschiedener Koksse.

scheint nicht zutreffend zu sein. Die von Debye und Scherrer³⁵⁾ ausgeführten physikalischen Untersuchungen über den Bau des Kohlenstoffmoleküls führten zum Schluss, dass alle amorphen Kohlenstoffmodifikationen graphitischer Natur und dass die Unterschiede lediglich auf den Verteilungsgrad zurückzuführen seien. Die Messungen der spez. Wärmen stützen diese Annahme. Es besteht also für die verschiedenen graphitischen Kohlenstoffmodifikationen kein so grosser Unterschied, wie aus ihren Verbrennungswärmen geschlossen werden könnte, auf welche Tatsache schon Kohlschütter³⁶⁾ aufmerksam gemacht hat. Es sei hier allerdings nochmals erwähnt, dass die von mir gefundene Verbrennungswärme für Ceylon-Graphit zwischen den von Roth³⁷⁾ angeführten Werten für die α und β Modifikationen des Graphits liegt.

4. Koksse.

Im Kurvenblatt Fig. 14 sind die von Terres und Schaller, Otto, Wöhler und mir gefundenen

³⁵⁾ Debye und Scherrer: Interferenzen an Teilchen im Röntgenlicht. Phys. Zeitschrift XVIII, S. 291 (1917).

³⁶⁾ V. Kohlschütter, Ueber den graph. Kohlenstoff, Zeitschrift anorg. Chemie, S. 105 (1919).

³⁷⁾ l. c.

Werte für die spez. Wärme verschiedenartiger Koksse zusammengestellt. Diese Kurven sind nicht streng unter sich vergleichbar, da es sich um Koksse mit verschiedenem Aschengehalt handelte; sie sollen vielmehr illustrieren, wie die von den verschiedenen Forschern ermittelten Einzelwerte in das Kurvenbild hinein passen.

Der Koks-kohlenstoff verhält sich in bezug auf die spez. Wärme genau gleich wie die übrigen Kohlenstoffmodifikationen. Die spez. Wärme des technischen Koks wird durch den Aschengehalt einerseits und den Entgasungsgrad andererseits beeinflusst. Weil die spez. Wärme der Koksasche sich praktisch mit derjenigen des Quarzes deckt, ist die spez. Wärme eines Koks um so kleiner, je reicher an Asche er ist. Unvollständig entgaste Koksse weisen höhere spez. Wärmen auf. Werden sie nicht vollständig entgast, so ändert sich die spez. Wärme im Verlaufe der Temperaturerhöhung also nicht nur infolge der letztern, sondern auch infolge der fortschreitenden Entgasung. Dies ist aus dem Kurvenbild Fig. 15 deutlich erkennbar.

Für praktische Zwecke kann man den Wärmeinhalt eines Koks durch Bestimmung des Aschengehaltes unter Anwendung der von Terres und

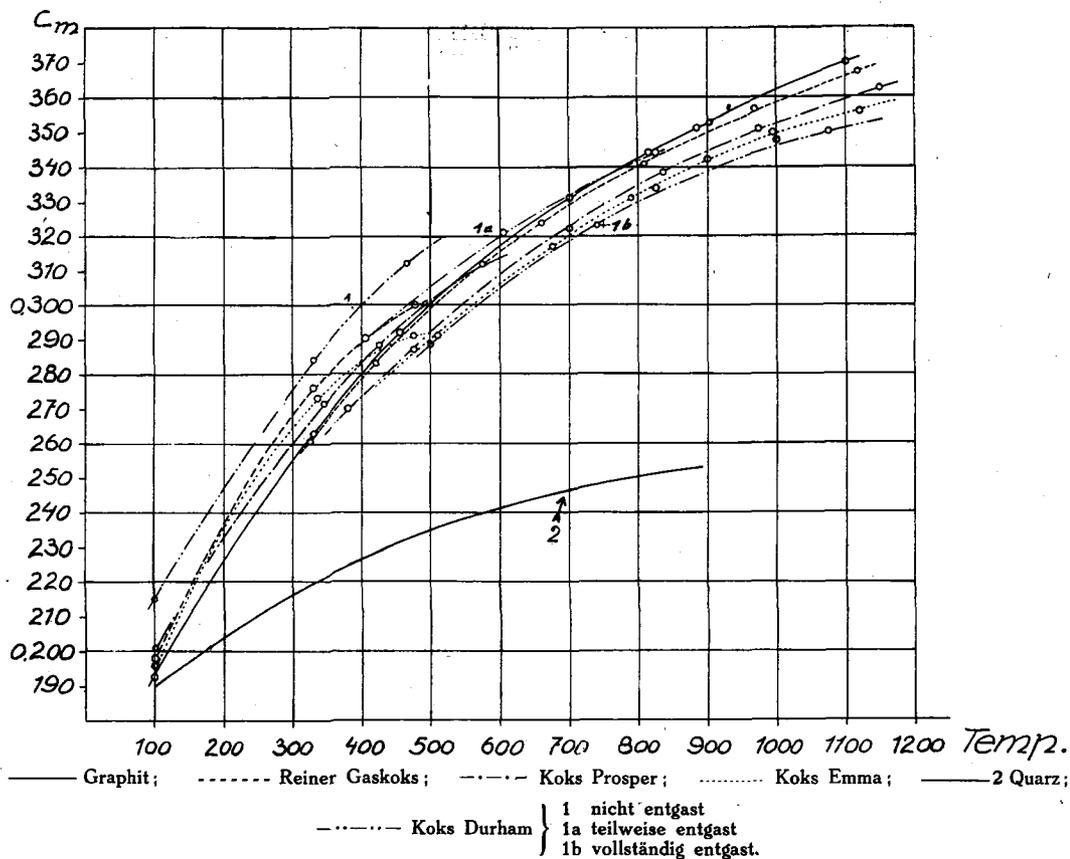


Fig. 15

Mittlere spezifische Wärme verschiedener Kokse nach Debrunner.

Tabelle XIX.

Temperaturbereich °C	Mittlere spezifische Wärme und Wärmehalte von Koks mit einem Aschengehalt von:									
	5 0/0		10 0/0		15 0/0		20 0/0		25 0/0	
	C_m	W Cal.	C_m	W Cal.	C_m	W Cal.	C_m	W Cal.	C_m	W Cal.
20 — 100	0,1928	15,42	0,1926	15,41	0,1925	15,40	0,1923	15,38	0,1922	15,37
20 — 200	0,2249	40,48	0,2238	40,28	0,2226	40,07	0,2215	39,87	0,2204	39,67
20 — 300	0,2521	70,59	0,2503	70,08	0,2484	69,55	0,2465	69,02	0,2446	68,49
20 — 400	0,2773	105,37	0,2747	104,39	0,2720	103,36	0,2693	102,33	0,2666	101,31
20 — 500	0,2968	142,46	0,2935	140,88	0,2903	139,34	0,2870	137,76	0,2838	136,22
20 — 600	0,3133	181,71	0,3094	179,45	0,3057	177,31	0,3018	175,04	0,2981	172,90
20 — 700	0,3268	222,22	0,3225	219,30	0,3183	216,44	0,3140	213,52	0,3098	210,66
20 — 800	0,3374	263,17	0,3328	259,58	0,3282	256,00	0,3236	252,41	0,3190	248,82
20 — 900	0,3471	305,45	0,3421	301,05	0,3372	296,74	0,3322	292,34	0,3273	288,02
20 — 1000	0,3558	348,68	0,3505	343,49	0,3452	338,30	0,3399	333,10	0,3347	328,01
20 — 1100	0,3634	392,47	0,3588	387,50	0,3531	381,35	0,3475	375,30	0,3419	369,25
20 — 1200	0,3692	435,66	0,3634	428,81	0,3576	421,97	0,3517	415,01	0,3460	408,28

Schaller zuerst angeführten einfachen Formel mit genügender Annäherung berechnen. In der nachstehenden Tabelle XIX sind die errechneten Wärmeinhalte für Kokse mit 5–25% Asche unter Zugrundelegung der von mir gefundenen Wärmeinhalte für graphitischen Kohlenstoff und gegossenen Quarz für Temperaturen von 100 bis 1200 °C zusammengestellt.

Der Wärmeinhalt bei einer bestimmten Temperatur wird bei verschiedenen Koksen durch den wechselnden Aschengehalt aber nicht stärker beeinflusst als durch den Entgasungsgrad, wie die Kurven in Fig. 15 zeigen. Die Zunahme der spez. Wärme durch den Gasgehalt wächst ungefähr proportional dem letztern und ist hauptsächlich durch die entsprechende Zunahme des Wasserstoffgehaltes bedingt. Demzufolge lässt sich die mittlere spez. Wärme eines gashaltigen Koks berechnen, sobald man den Anteil seiner flüchtigen Bestandteile kennt, bezogen auf wasserfreies Material. Man ermittelt daher den Gasgehalt (flüchtige Bestandteile) des Koks (siehe Tabelle I), addiert dazu den Gehalt an Asche, und aus der Differenz von 100 erhält man so den ungefähren Gehalt an Kohlenstoff (fixer Kohlenstoff). Zur Berechnung der mittleren spez. Wärme eines gashaltigen Koks lässt sich somit folgende Formel aufstellen:

$$\frac{x}{100} \cdot c_a^t + \frac{y}{100} c_k^t + \frac{z}{100 \cdot s} \cdot c_G^t = c_m$$

Die Bedeutung der beiden ersten Glieder der Summe wurde schon früher, Seite 27, erläutert; z ist der Prozentgehalt an flüchtigen Bestandteilen, s das spez. Gewicht der im Koks enthaltenen Gase und c_G^t die mittlere spez. Wärme der Gase pro Volumeinheit. Da das Koksgas fast nur aus Wasserstoff, Kohlenoxyd, Stickstoff und Sauerstoff besteht und diese Gase dieselbe mittlere spez. Wärme pro Volumeinheit³⁸⁾ haben, ist obige Formel mit hinreichender Genauigkeit definiert.

Für technische Berechnungen lässt sich für s allgemein 0,45 einsetzen. Eine Berechnung nach dieser Formel für die mittlere spez. Wärme des unentgasteten Durham-Koks z. B. ergab folgende Zahlenwerte:

Temperatur:	c_m gefunden:	c_m errechnet:
20–300 °C	0,276	0,277
20–400 °C	0,300	0,299
20–500 °C	0,317	0,316
20–600 °C	0,331	0,331
20–700 °C	—	0,343
20–1000 °C	—	0,370

Diese Werte stimmen vorzüglich mit den experimentell gefundenen überein. (Vergl. auch Kurve 1 Fig. 15.)

³⁸⁾ B. Ludwig, „Die spezifische Wärme der Gase, dampfförmigen, flüssigen und festen Körper“, Bayrische Landeskohlenstelle, München 1922.

C. Zusammenfassung.

Die hauptsächlichsten Ergebnisse der vorliegenden Untersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Ein adiabatisches Mischkalorimeter, Wärmeöfen und Temperaturmessvorrichtungen für die Bestimmung der spez. Wärmen verschiedener Substanzen zwischen 20 und 1200 °C wurden dem besondern Untersuchungszwecke angepasst und beschrieben.
2. Mit dieser Versuchseinrichtung wurden die spez. Wärmen verschiedener Substanzen ermittelt und mit den von andern Forschern gefundenen Daten verglichen. Die Versuchsreihen erstrecken sich auf:

- a) Die Bestimmung der spez. Wärme des Goldes zwischen 20 und ca. 850 °C.
- b) Die Bestimmung der spez. Wärme des gegossenen Quarzes zwischen 20 und 1200 °C. — Die gefundenen Werte stimmten am genauesten mit den von Hengstenberg mitgeteilten Daten überein.
- c) Die Bestimmung der spez. Wärme verschiedener graphitischer Kohlenstoffmodifikationen, nämlich Ceylon-Graphit, reinem Retortengraphit und gereinigter und entgaster Buchenholzkohle, zwischen 20 und 1200 °C. — Die zuerst von Weber gefundene Tatsache, dass sich die spez. Wärmen der amorphen Kohlenstoffmodifikationen nicht voneinander unterscheiden, wurde durch lückenlose Versuchsreihen bestätigt. Es konnte u. a. gezeigt werden,

dass z. B. gut entgaste gereinigte Holzkohle sich auch bei Temperaturen unter 600 °C gleich verhält wie Graphit.

Die gefundenen Werte stimmen sehr gut mit den umgerechneten Weberschen Zahlen und den Neubestimmungen von Magnus überein.

- d) Die Bestimmung der spez. Wärmen fünf verschiedener Kokse zwischen 20 und 1200 °C.

Es wurde gefunden, dass sich der Kokskohlenstoff hinsichtlich seiner spez. Wärme gleich verhält wie die übrigen graphitischen Kohlenstoffmodifikationen.

Die spez. Wärme der Kokse ist hauptsächlich vom Kohlenstoffgehalt abhängig; daneben wird sie noch durch den Gasgehalt und den Gehalt an Asche beeinflusst. Bei gut entgasten Koksen gilt die von Terres und Schaller aufgestellte Beziehung:

$$c_m = \frac{x}{100} \cdot c_a^t + \frac{y}{100} \cdot c_k^t$$

zur angenäherten Berechnung ihrer spez. Wärmen. — Bei unvollständig entgasten Koksen nimmt ihre spez. Wärme mit steigendem Gasgehalt zu und errechnet sich nach folgender Formel:

$$c_m = \frac{x}{100} c_a^t + \frac{y}{100} \cdot c_k^t + \frac{z}{100 \cdot s} \cdot c_G^t$$

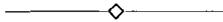
e) Die Ermittlung der spez. Wärme zweier verschieden zusammengesetzter Koksaschen zwischen 20 und 1100 °C.

Die Koksaschen besitzen ähnliche spez. Wärmen wie Quarz.

3. Die zur Untersuchung herangezogenen verschiedenen graphitischen Kohlenstoffmodifi-

kationen und Kokse wurden eingehend chemisch und kalorimetrisch charakterisiert und auf ihr Verhalten bei hoher Temperatur untersucht. Es wurde bestätigt, dass die Kokse beim Erhitzen auf hohe Temperatur bedeutende Gasmengen abspalten können.

Verschiedene Gasproben wurden quantitativ untersucht.



Lebenslauf.

Ich wurde am 14. Februar 1898 als Sohn des Carl Debrunner, Fabrikant, und der Lucie geb. Perrenoud in meiner Heimatgemeinde Brugg (Aargau) geboren.

Von meinem siebenten Altersjahr an besuchte ich nacheinander die Primar- und Sekundarschulen meiner Vaterstadt, um im Frühling 1914, nach erfolgter Aufnahmeprüfung, in die Handelsabteilung der aargauischen Kantonsschule überzutreten. Im Frühjahr 1917 erwarb ich mir daselbst das Diplom und trat dann unmittelbar über in die technische Abteilung genannter Anstalt. Schon im darauffolgenden Herbst verliess ich dieselbe, mit dem Maturitätszeugnis versehen, um mich dem chemischen Fachstudium an der IV. Abteilung der Eidgenössischen Technischen Hochschule zu widmen. Im Frühling 1921 bestand ich daselbst das Examen als Ingenieur-Chemiker. Seit jener Zeit war ich bis heute an der Eidgenössischen Prüfungsanstalt für Brennstoffe in Zürich als wissenschaftlicher Assistent tätig, wobei ich neben praktischen Arbeiten namentlich vorliegende Promotionsarbeit ausführte.

Paul Debrunner.