

Zur Heizwerthbestimmung.

Von Dr. H. Langbein, Niederlössnitz-Dresden.

Einige Bemerkungen, die Herr Kroeker auf S. 111—114 dieser Zeitschrift im Anschluss an meine kürzlich erschienene ausführliche Arbeit über dieses Thema¹⁾ macht, zwingen mich zu einer Entgegnung, wenn auch dem aufmerksamen Leser nicht entgangen sein wird, dass ich schon in der oben angeführten Arbeit alle Punkte, in denen Kroeker einen abweichenden Standpunkt geltend macht, sachlich begründet habe.

Der erste Satz Kroeker's lautet: „In meiner Arbeit „Über die Bestimmung der nutzbaren Verbrennungswärme habe ich gezeigt, dass für die Beurtheilung eines Brennstoffs die Verbrennungswärme, wie sie in einer Mahler'schen oder Hempel'schen Verbrennungsbombe ermittelt wird, nicht maassgebend sei und dass, wenn die calorimetrische Untersuchungsmethode für die Beurtheilung des Werthes unserer Brennstoffe Verwendung finden solle, unbedingt eine Bestimmung des hygroskopischen, sowie des aus der Verbrennung resultirenden Wassers damit verbunden werden müsse.“ In meiner Abhandlung²⁾ habe ich demgegenüber ausdrücklich betont, dass für die Bestimmung des Heizwerths von Brennstoffen die Berthelot'sche, Mahler'sche oder Hempel'sche Bombe vollständig maassgebend ist und mich sehr deutlich gegen die Behauptung gewendet, dass etwa Kroeker zuerst entdeckt habe, dass man bei calorimetrischen Bestimmungen des Heizwerths die Verdampfungswärme des gebildeten Wassers berücksichtigen muss. Mit dieser Entdeckung ist Kroeker im Jahre 1896 um ziemlich 10 Jahre zu spät gekommen, da schon Ferdinand Fischer in seiner Technologie der Brennstoffe 1887 S. 397, 398, 402 darauf hingewiesen hat. Es ist selbstverständlich, dass auch für die calorimetrische Bombe gilt, was dort von älteren Apparaten gesagt wird, denn auch mit der Bombe arbeitet man nicht bei 150 bis 200° und lässt das gebildete Wasser dampfförmig entweichen wie im Schornstein, sondern bei 15—20°, wobei sich das Wasser in der geschlossenen Bombe an den Wandungen flüssig niederschlägt. Deshalb schrieb schon Hempel bei der ersten Besprechung der Kroeker'schen Bombe³⁾ über diese Entdeckung Kroeker's: „Diese Erkenntniss ist natürlich durchaus nicht neu.“

Ich habe auch erwähnt⁴⁾, dass schon lange bevor Kroeker seine Thätigkeit auf diesem Gebiete ausgeübt hat, aus den mit der Berthelot'schen, Mahler'schen oder Hempel'schen Bombe ausgerüsteten Laboratorien eine grosse Anzahl von Heizwerthzahlen hervorgegangen sind. Im Jahre 1893 versandte ich einen Prospect für mein Laboratorium. Derselbe enthielt als Beispiele vier vollständige Untersuchungen von Böhmischer Braunkohle, Zwickauer Steinkohle, Westfäl. Anthracit, Rositzer Brikett mit calorimetrisch bestimmtem Heizwerth⁵⁾. Bei letzterem heisst es: „Der Heiz-

werth bezieht sich auf die Verbrennungsproducte: CO₂, Wasserdampf von 100°, SO₂“. Die Bemerkung Kroeker's im Jahre 1896 über die Verwendung der Bomben für technische Zwecke war somit ganz überflüssig; wozu soll also wieder obige Ausführung dienen, durch die uns Kroeker immer wieder in das Gedächtniss zurückruft, dass er bei Verwerthung seiner mit der Bombe erhaltenen Zahlen sich den Unterschied zwischen Verbrennungswärme und Heizwerth nicht klar gemacht hat, obgleich er in seiner Abhandlung⁶⁾ theoretische thermochemische Betrachtungen bringt, darunter auch eine Kritik über die Dulong'sche Regel von 5 Zeilen⁷⁾, die freilich verboten aus dem rühmlichst bekannten Buch von Muck: Die Chemie der Steinkohle 1891 S. 186, Zeile 11—16 entnommen sind, ohne dass die Quelle angegeben wird.

Was nun die directe Wasserbestimmung mit der Kroeker'schen Bombe anlangt, gegen deren Bezeichnung als „verbesserte Berthelot-Mahler'sche Bombe“ ich mich schon gewendet habe, so übersieht Kroeker vollständig, dass ich mich bei der Beschreibung einer Methode für exacte Elementaranalysen gegen seine Destillation wende⁸⁾. Über letztere schrieb Hempel⁹⁾: „Selbstverständlich ist es unmöglich, ein Gemisch von Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser durch einfaches Erhitzen auf 105° und Durchleiten eines Luftstromes so zu trennen, dass nur Wasser überdestillirt, die Schwefelsäure und Salpetersäure wasserfrei zurückbleiben. Da der Schwefelgehalt der meisten Kohlen wenigstens 1 Proc. beträgt, so begreift man, dass derartige Bestimmungen nur zu sehr annähernden Werthen führen können.“ Bei der Ausarbeitung einer Methode für die Elementaranalyse, welche wissenschaftlich haltbar ist, musste ich also von der Destillation absehen. Über diese Methode macht Kroeker einige Bemerkungen, die beweisen, dass er meine Arbeit gar nicht aufmerksam durchgelesen hat. Er vermisst eine Angabe über die Zeitdauer der Absorption des Wassers im Schälchen mit Phosphorsäureanhydrid. Ich schrieb¹⁰⁾: „Nach erfolgter Verbrennung leitet man die Gase durch Absorptionsrohre, die mit Schwefelsäure und Bimstein resp. mit Natronkalk gefüllt sind. Man braucht etwa 25 Min., um den Druck herauszulassen. Dann evacuirt man und spült mit Luft nach, um alle Kohlensäure herauszubringen. Diese Operation wiederholt man etwa dreimal, dann stellt man die evacuirte Bombe in ein Ölbad von 100° und lässt sie in diesem etwa 1/3 Stunde stehen.“ Sind das nicht genug Zeitangaben? Ferner nimmt Kroeker an, dass Schwefelsäure sich auf dem P₂O₅ niederschlägt; bekanntlich verwandelt Phosphorsäureanhydrid H₂SO₄ in SO₃ und H₂O, ich erwähnte das schon¹¹⁾ und schrieb auch, dass man die an den äusseren Wandungen des Gläschens sich ansetzende Säure durch Titration ermittelt. Bei stark schwefelhaltigen Substanzen darf man, wie ich beim Saccharin erwähnte, CO₂ und H₂O

¹⁾ Diese Zeitschr. 1900 S. 1227—1238 u. 1259 bis 1272.

²⁾ l. c. S. 1235.

³⁾ Diese Zeitschr. 1896 S. 350.

⁴⁾ l. c. S. 1235.

⁵⁾ Abgedruckt in Fischer's Technologie S. 541.

⁶⁾ Zeitschr. d. Vereins für die Rübenzucker-Industrie 1896 S. 177.

⁷⁾ Ebenda Zeile 23—27.

⁸⁾ l. c. S. 1230.

⁹⁾ Berichte 1897 S. 202.

¹⁰⁾ l. c. S. 1231.

¹¹⁾ l. c. S. 1231.

nicht in einer Operation bestimmen, weil sonst die CO_2 zu hoch ausfällt. Das gebildete Wasser absorbire ich stets durch Schwefelsäure in Absorptionsrohren, nie durch Chlorcalcium, deshalb rührt auch die mit der Kroeker'schen Bombe von mir nach Ansicht Kroeker's zu hoch gefundene Zahl für Wasser nicht etwa von der Absorption von SO_2 her. Kroeker schreibt selbst, dass das in der Kugel seines Chlorcalciumrohrs aufgefangene Wasser stets sauer reagirt¹²⁾.

Ferner schreibt Kroeker, dass er in der Bombe manchmal auch schweflige Säure bekommen habe, wieviel neben H_2SO_4 giebt er nicht an; ich habe aber schon angeführt, dass man das leicht vermeiden kann durch Erhöhung der Verbrennungswärme¹³⁾; wenn man bei 25 Atm. Druck verbrennt, bekommt man allerdings höchst selten SO_2 , tritt solche auf, so setzt man der Kohle gewogene Mengen Paraffin oder dgl. zu und erhält dann sofort nur verdünnte H_2SO_4 , also stets ein einheitliches Product. Kroeker ist nicht für die Reduction der in der Bombe gebildeten wässerigen Schwefelsäure zu SO_2 eingenommen — weil sich auf dem Rost auch Schwefelsäure neben schwefliger Säure bilde. Bildet sich etwa auf dem Rost mit Wasser verdünnte Schwefelsäure, ist es deshalb auch überflüssig, die Verdünnungswärme der Schwefelsäure mit Wasser zu berücksichtigen? Oder bildet sich SO_3 und zwar in so verschwindenden Mengen, dass es ernstlich gar nicht in Betracht kommt? Mit dieser Begründung der Nichtberücksichtigung dieser Correctur wird Kroeker wenig Anklang finden, früher schrieb er¹⁴⁾: „Man verfährt in dubio am richtigsten, wenn man die Säure gar nicht bestimmt.“ Dieses „in dubio“ charakterisirt die Sachlage treffend. Bunte hat schon 1882 betont, dass das Ausserachtlassen der Correctur für Schwefelsäure bei calorimetrischen Bestimmungen zu höheren Werthen führen muss, als die Verbrennung auf dem Rost, wie ich schon erwähnt habe¹⁵⁾. Mahler bringt die gebildete Schwefelsäure mit als Salpetersäure in Abzug, was er um so eher thun konnte, als er absichtlich Kohlen mit ganz geringem Schwefelgehalt ausgesucht hatte, er erwähnt aber diese Correctur ausdrücklich¹⁶⁾. Von 48 von mir untersuchten Braunkohlen Sachsens hatten 20 einen Schwefelgehalt von ca. 2 Proc. und mehr.

Die Bildung von Salpetersäure übergeht Kroeker diesmal mit Stillschweigen, oder bildet sich auf dem Rost auch mit Wasser verdünnte HNO_3 ? Kroeker schreibt¹⁷⁾: „Es ist leicht, die einzelnen Theile der Kohlenuntersuchung genauer zu behandeln, als sich nach stillschweigendem Gebrauch eingebürgert hat, aber es ist ein Irrthum zu glauben, dass dadurch das Endergebniss richtiger sei.“ Glaubt Kroeker vielleicht durch eine ungenauere Ausführung der Untersuchung diese richtiger zu gestalten? Die Logik in seinem Satze ist mir nicht klar. Wenn übrigens die „genauere Behand-

lung leicht“ ist, dann liegt auch kein Grund vor, sie durch eine ungenauere zu ersetzen.

Das Ausserachtlassen der Correctur soll sich stillschweigend eingebürgert haben. Nun ich habe von Anfang an, als ich im Jahre 1893 es unternahm, für die Technik Heizwerthbestimmungen mit der Bombe auszuführen, stets diese Correctur berücksichtigt, worauf auch mein Prospect hinweist. Da ich bis jetzt mehr als anderthalb Tausend solcher Bestimmungen für Interessenten in allen Theilen Deutschlands und auch im Ausland ausgeführt habe, liegt für mich kein Grund vor, von meiner genaueren Methode abzugehen. Die Zahlen, welche ich früher für wissenschaftliche Zwecke mit der Bombe festgestellt habe, werden ebenso wie die von C. Kleber erhaltenen, wegen ihrer Genauigkeit überall geschätzt. So schrieb Ostwald in Stohmann's Nekrolog¹⁸⁾, dass wir durch Ausarbeitung der Technik des Verfahrens und selbständige Verbesserungen es soweit gebracht hätten, dass die Methode in unseren Händen bald noch genauere Resultate gab, als der Erfinder selbst sie zu erhalten gewohnt war. Ostwald schreibt allerdings: „in seinen (Stohmann's) Händen“; da aber Stohmann sich von vornherein nicht an der praktischen Arbeit mit der Bombe betheiligt hat, und keine einzige mit der Bombe erhaltene thermochemische Zahl von ihm herrührt, kann ich dieses Urtheil nur auf unsere Leistungen beziehen.

Wenn man eine wissenschaftliche Methode für technische Zwecke benutzt, dann muss man auch alle Consequenzen daraus ziehen; es hat keinen Zweck, die bei Kohlenuntersuchungen ohnehin schon schwer vermeidbaren Fehler bei der Probenahme etc. noch zu vergrößern.

Was die Mittelwerthe für Wasserstoff anlangt, so will Kroeker diesen Vorschlag nicht von der Schwelle von der Hand weisen¹⁹⁾, wie er sich in einer kleinen Tautologie ausdrückt. Fehler von 1 Proc. im Wasserstoffgehalt, die er für möglich hält, sind dabei ausgeschlossen. Ich will einmal annehmen, bei Braunkohle 1. meiner Tabelle²⁰⁾, die 4,88 Proc. H in der Reinkohle hat — ein abnorm niedriger Werth —, sei der H nicht bestimmt, sondern nach den Mittelwerthen²¹⁾ zu 5,3 geschätzt worden, obgleich die Verbrennungswärme 5947 auf sehr niedrigen H hinweist; dann berechnet sich für die Rohkohle $43,84 \times 5,3 = 2,32$ Proc. H statt 2,14 Proc., Differenz: 0,18 Proc. H. oder 10 Cal. Sollte die Differenz 1 Proc. betragen, also 3,14 sich berechnen, statt 2,14 Proc., dann hätte der H zu 7,16 geschätzt werden müssen. Dazu würde aber eine Verbrennungswärme von mindestens 7400 W.E. gehören, nicht ca. 5900. Bei Steinkohlen sind die Verhältnisse ebenso. Diese Schätzung gehört also, wenn man über zuverlässige Elementaranalysen der betr. Kohlenarten verfügt, nicht in das Gebiet der Speculation, sondern sie verdient sogar nach meiner Ansicht den Vorzug vor einer ungenauen directen Bestimmung des Wassers.

Dass die Kroeker'sche Bombe jetzt in guter Ausführung von Julius Peters geliefert wird, habe

¹²⁾ Zeitschr. f. Zucker 1896 S. 188.

¹³⁾ l. c. S. 1292.

¹⁴⁾ Z. f. Zucker 1896, 188.

¹⁵⁾ l. c. S. 1261.

¹⁶⁾ Contribution à l'étude des combustibles 1893, S. 32.

¹⁷⁾ S. 112 diese Z.

¹⁸⁾ Ber. 1898, 3219.

¹⁹⁾ Diese Z. S. 112.

²⁰⁾ l. c. S. 1262.

²¹⁾ l. c. S. 1271.

ich schon hervorgehoben²²⁾. Neu ist mir, dass man jetzt eine bessere Emaille herstellt, dass man eine Neu-Emailirung jeder Zeit ausführt, was Golaz für unmöglich erklärt, und dass die Bombe jetzt auch ganz platinirt hergestellt wird. Bezüglich der Platinirung hat Herr Peters jedenfalls dieselben Erfahrungen gemacht wie ich, der Platin-

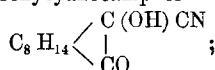
einsatz meiner Bomben ist auch angelöthet, allerdings in anderer Weise. Bei Benutzung der Bombe für wissenschaftliche Zwecke ist natürlich das zweite Ventil mit Rohr ganz überflüssig, da es sich hier stets um die Verbrennungswärme handelt, nie um den Heizwerth.

Sitzungsberichte.

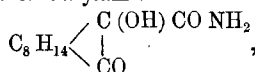
Sitzung der Chemical Society vom 7. Febr. 1901.

Vorsitzender Professor Thorpe. — H. J. H. Fenton und M. Gostling berichten über die Einwirkung von BrH auf Kohlenhydrate. Alle Arten Cellulose geben in CHCl₃-Lösung und bei höherer Temperatur viel Brommethylfurfuraldehyd, woraus folgt, dass Cellulose eine ähnliche Gruppe enthalten muss, wie sie in Lävulose vorhanden ist. — C. F. Cross und J. Bevan lesen über die Ketonconstitution der Cellulose. Dieselben finden, dass Cellulose keine Polyaldose (Anhydrid) sein kann, sondern ein Keton sein muss. — H. J. H. Fenton und H. O. Jones berichten über eine Methode zur Vergleichung der Affinitätswerthe von Säuren. Wird das Hydrazon der Oxalacetsäure mit reinem Wasser erhitzt, so entsteht das Hydrazon der Pyruvinsäure + CO₂. In Gegenwart von Säure von genügender Concentration wird Wasser abgespalten und es entsteht Wislicenus' Pyrazoloncarboxylsäure. Mit Säure von ungenügender Concentration verlaufen die beiden Reactionen neben einander, die CO₂-Entwicklung nimmt ab mit zunehmender Säureconcentration, und die Affinität der Säuren ist umgekehrt proportional den entwickelten CO₂-Volumina. Zusätze von Salzen, Basen, Nichteletkrolyten und verschiedenen Lösungsmitteln wurden ebenfalls in ihrem Einfluss auf diese Reaction studirt. — R. M. Caven machte Mittheilung über organische Derivate von Phosphorylchlorid und die Raumconfiguration der Phosphorvalenz. Derselbe findet, dass die 3 Cl-Atome im Phosphorylchlorid gleichwerthige Positionen haben.

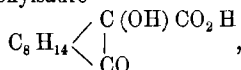
A. Lapworth und E. M. Chapman lesen über α -Hydroxycamphorcarboxylsäure. Eine Methode für die Darstellung von Camphorchinon frei von Camphoranhydrid wird beschrieben. Camphorchinon-p-Bromphenylhydrazon eignet sich vorzüglich zum Nachweis kleiner Mengen Chinon. Camphorchinon bei — 10° mit CNH behandelt giebt α -Dihydroxycyanocamphor



daraus erhält man mit rauchender H₂SO₄ α -Hydroxycamphorcarboxylamid



oder beim Erhitzen mit BrH entsteht α -Hydroxycamphorcarboxylsäure



welche beim Schmelzen in Manasse's Hydrocamphor übergeht. In allen diesen Verbindungen ist die Carboxylgruppe in derselben Stellung wie im Camphor. — W. C. C. Pakes und W. H. Jollyman berichten über die bakterielle Zersetzung von Ameisensäure. Dieselben untersuchten die Gase, welche aus gewissen Bakterien aus Natriumformatlösungen entwickelt werden, und fanden H und CO₂. Viele Bakterien hatten keine Einwirkung auf die Salzlösung, ebenso keine der gewöhnlich vorkommenden Hefearten.

Die folgenden Vorträge wurden als gelesen betrachtet: A. W. Titherley: Darstellung substituierter Amide aus den correspondirenden Natriumamiden. — Derselbe: Notiz über 2 moleculare Verbindungen von Acetamid. — Derselbe: Neue Darstellungsmethode von Diacetamid. — F. S. Kipping und L. L. Lloyd: Organische Siliciumderivate. — F. S. Kipping: Isomere Hydrindaminocamphor-R-sulphonate. Racemisation von α -Bromcamphor. — W. H. Perkin: Tetramethylenearbinol. A. F.

Sitzung der Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Klasse vom 15. Februar 1901.

Dr. Fränkel legt eine von ihm in Gemeinschaft mit Dr. Langstein im II. chemischen Laboratorium der Wiener Universität ausgeführte Arbeit vor: Über die Spaltungsproducte des Eiweisses bei der Verdauung. (III. Mittheilung.) Über das sog. Amphopepton. Das sog. Amphopepton ist kein einheitlicher Körper, sondern es wurden darin die vier folgenden, chemisch differenten Substanzen nachgewiesen: 1. eine Substanz, welche nur die Biuretreaction giebt; 2. eine Substanz, welche die Biuret- und Millon'sche Reaction giebt; beide sind schwefelfrei und enthalten keine Kohlehydratgruppe; 3. eine Substanz, welche den Taurinschwefel enthält; 4. Albumin, die stickstoffhaltige Kohlehydratgruppe des Eiweisses. F. K.

Sitzung der Naturforschenden Gesellschaft Basel vom 20. Februar 1901.

Prof. Kahlbaum widmet dem verstorbenen Max von Pettenkofer, dem ältesten Mitglied der Gesellschaft, pietätvolle Worte des Gedenkens. — Prof. Schär aus Strassburg theilt die wichtigsten Resultate seiner Forschungen über Guajakblau und Aloinroth mit, über welche er demnächst in den Verhandlungen der Naturforschenden Gesellschaft ausführlich berichten wird. — Prof. Kahlbaum spricht über einen Prioritätsstreit,

²²⁾ l. c. S. 1235.