

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1901. Heft 32.

Ueber das Verfahren von Parr zur Bestimmung des Heizwerthes von Brennstoffen.

Von G. Lunge.

Keinem Techniker braucht man es zu sagen, welch ungeheuren Fortschritt in der Kenntniß des Heizwerthes von Brennstoffen es bedeutete, als die geniale Idee der Berthelot'schen Bombe durch Ersatz des (mehrere tausend Mark kostenden) Platinfutters vermittelst ihnen emaillirter Stahlcylinder weiteren Kreisen zugänglich wurde. Seit Einführung dieser Apparate werden jährlich tausende von Heizwerthbestimmungen mit einer früher unbekannten Zuverlässigkeit und Genauigkeit gemacht, sowohl in öffentlichen Laboratorien wie in denen vieler Fabriken, Eisenbahnverwaltungen u. s. w., und wer einmal einen solchen Apparat besitzt und sich auf ihn eingearbeitet hat, der wird ihn gewiss nicht mehr missen wollen.

Trotzdem lässt es sich nicht leugnen, dass einer allgemeinen Verbreitung dieser Methode gewisse Hindernisse im Wege stehen, deren Beseitigung auch kaum zu erwarten ist. Diese Apparate (von denen die Mahlerschen jedenfalls am weitesten verbreitet sind, weshalb ich der Abkürzung wegen im Folgenden von diesen als Typus der ganzen Methode sprechen werde) sind immer noch ziemlich theuer, wenn man allen unvermeidlichen Zubehör berücksichtigt. Einschlieslich der feinen Thermometer, der Rührwerksmaschine, der Sauerstoffbombe u. s. w. dürfte man auf etwa 1200 Mark rechnen müssen und kann eigentlich ganz genaue Resultate nur erwarten, wenn man in einem eigenen, vor Temperaturschwankungen möglichst geschützten Locale arbeitet, in dem der Apparat fest aufgestellt ist. Die Manipulation mit stark comprimirtem Sauerstoff, sowie die sonstigen Operationen, erfordern immerhin ziemliche Übung und es ist gar nicht daran zu denken, den Apparat wenig erfahrenen jungen Leuten in die Hand zu geben. Die verschiedenen Correctionen erfordern besondere Arbeit und Zeit; ob sie sich zum Theil ohne erheblichen Schaden ersparen lassen, ist bekanntlich eine umstrittene Frage, in die ich mich in keiner Weise einzumischen gedenke. Einer der grössten Übelstände ist das leichte Schadhaftwerden des Emails der

Ch. 1901.

Bombe, die sich dann überhaupt nicht mehr reparieren lässt. Unter diesen Umständen kann man wohl sagen, dass bis auf die neueste Zeit dem Techniker noch immer eine einfache, leicht und schnell mittels eines erträglich billigen Apparates zu handhabende Methode zur Heizwerthbestimmung abging.

Das früher selbst von ernsthaften Forschern, wie Stohmann und Scheurer-Kestner, mangels eines besseren benutzte Thompson'sche Calorimeter kann gar nicht mehr in Frage kommen, seitdem man erkannt hat, dass dabei Irrtümer bis zu 15 Proc. der Gesamtwärme auftreten. Anders aber steht es mit einer Methode, welche wir Professor S. W. Parr von der Staats-Universität von Illinois zu Champaign verdanken. Sie ist beschrieben im Octoberheft des Jahres 1900 des Journal of the American Chemical Society, ist aber bisher in Europa nur durch ganz kurze Auszüge aus dieser Beschreibung bekannt geworden, oder ist vielmehr so gut wie unbekannt geblieben, wie am besten daraus erhellt, dass ausser dem in meinem Laboratorium befindlichen Exemplare kein anderes bisher in Europa verkauft worden ist, obwohl die Firma Max Kaehler & Martini, Berlin W., diesen Apparat in Vertrieb genommen hat.

Auch ich verdanke die Bekanntschaft mit der Parr'schen Methode nur dem Zufalle, dass Herr Professor Parr sich in diesem Sommer in Zürich aufhielt, mich besuchte und von seinem Apparat erzählte, was mich dazu bewog, den Apparat zunächst versuchsweise aus Berlin kommen zu lassen und Herrn Parr Gelegenheit zu geben, unter meiner theilweisen Assistenz und der fortlaufenden Mitarbeit meines Assistenten Herrn Corn. Offerhaus in meinem Laboratorium eine grosse Anzahl von Versuchen auszuführen, welche zu ganz erheblichen Verbesserungen der Methode geführt und sie schliesslich zu einer solchen gemacht haben, welche die allgemeinste Verbreitung in den Kreisen der Techniker verdient und bei ihrer wahrhaft verblüffenden Einfachheit auch erwarten darf.

Parr behält Berthelot's Grundgedanken bei, dass man bei Heizwerthbestimmungen während des Versuches kein Gas von aussen zuführen und kein solches nach aussen ab-

leiten dürfe, und somit alle Vorgänge in geschlossenem Raume innerhalb des Calorimeters sich abspielen müssen. Während aber Berthelot, sowie Mahler und alle Anderen sich dabei des auf mindestens 25 Atmosphären comprimirten gasförmigen Sauerstoffs bedienen und dadurch zu dem schwerfälligen und theuren Bombenapparate mit allem Zubehör kommen, hat Parr den guten Gedanken gehabt, ein Mittel anzuwenden, welches einerseits im festen Zustande einen Accumulator für Sauerstoff vorstellt und andererseits die Verbrennungsproducte im Augenblicke der Entwicklung fixirt, also gar keinen Druck bedarf oder erzeugt. Dieses Mittel ist das heut allgemein zugängliche Natrium-superoxyd; ein Gemisch desselben mit dem brennbaren Körper wird durch eine Initialzündung einfacher Art zur Reaction gebracht und das dabei gebildete Kohlendioxyd und Wasser in Form von Natriumcarbonat und Natriumhydrat gebunden. Der Vorgang spielt sich in einem geschlossenen Metallyylinder ab, der von vornherein im Calorimeter eingetaucht war. Von der im letzteren beobachteten Temperaturerhöhung ist natürlich erstens der kleine Betrag in Abzug zu bringen, welcher der durch den Zünder hineingebrachten Wärmemenge entspricht, zweitens der grössere Betrag, der nicht auf Rechnung der Verbrennung von C und H zu CO_2 und H_2O , sondern auf die der Verbindung von CO_2 und H_2O mit Na_2O kommt. Wie dies empirisch ermittelt und angewendet wird, werden wir weiter unten sehen und jetzt nur bemerken, dass hieraus keinerlei Complication weder für den Versuch, noch für die Ausrechnung erfolgt.

Der für diese Methode ausgebildete Apparat ist in Fig. 1 im Maassstabe 1 : 4, das Reactionsgefäß (die „Patrone“) in Fig. 2 im Maassstabe 1 : 2 gezeigt. Das eigentliche Calorimeter ist ein vernickeltes Kupfergefäß *A* von etwas über 2 Liter Inhalt, aufgestellt in einem Gefäße aus künstlich gehärteter Holzmasse (*indurated fibre*) *C*, welches in einem weiteren, ähnlichen Gefäße *B* steht. Die beiden Lufträume *c* und *b* und der aus einem Stücke bestehende Doppeldeckel *G* mit Lufthohlraum *g* geben zusammen mit der schlecht leitenden Holzmasse eine für die Praxis vollkommen genügende Wärmeisolirung, deren Güte sich daraus ergiebt, dass das bei der Reaction entstehende Temperaturmaximum sich nach meinen öfteren Beobachtungen fünf Minuten lang hält, ehe das Thermometer auch nur um $1/1000^{\circ}$ sinkt.

Das Reactionsgefäß („Patrone“) *D* ist ein starker, vernickelter Messingcylinder, unten und oben durch Deckel mit gutem Schrauben-

gewinde unter Anwendung von Lederscheiben (die besser als Kautschuk sind) verschlossen, von etwa 35 ccm Inhalt. Der untere Deckel *I* ruht auf einem mit dem Einsatzyylinder *E* verbundenen konischen Lager *F*; der obere Deckel verlängert sich in ein Ansatzrohr *H*, welches durch *G* hindurch nach aussen reicht und auf das man die Schnurrolle *P* mit Reibung aufstecken kann. Vier Schraubenflügel *hh* werden durch federnde Klammern auf *D* aufgesteckt und dadurch und den kurzen Cylinder *E* wird bei Umdrehung von *D* vermittelst einer Raabe'schen Turbine ein

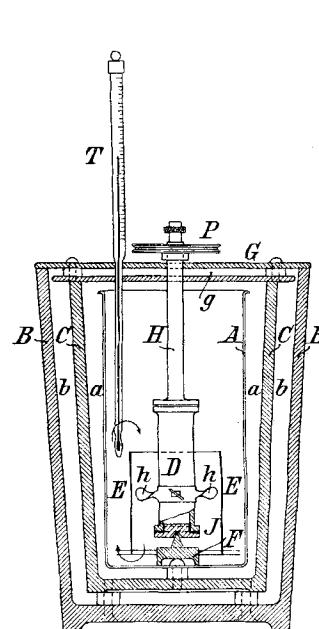


Fig. 1.

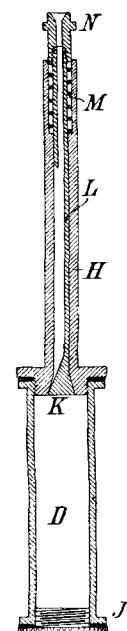


Fig. 2.

Strom erzeugt, der bei genügender Geschwindigkeit (ca. 150 Umdrehungen pro Minute) das Wasser von oben nach unten saugt und in der Pfeilrichtung unten aus *E* austreibt, so dass das Wasser vollkommen durchgemischt und die Temperatur innerhalb des Calorimeters ausgeglichen wird. Die Schraubenflügel *hh* sind so angebracht, dass der Wasserstrom zunächst entlang dem Cylinder *D* hinunter und dann ausserhalb *E* in die Höhe geht, wenn die Drehung nach rechts (in der Richtung eines Uhrzeigers) geht.

Fig. 2 zeigt den Reactionscylinder (die Patrone) *D* im Durchschnitt in grösserem Maassstabe. Man bemerkte hier, dass das Rohr *H* inwendig ein engeres, seitlich geschlitztes Rohr *L* enthält, welches unten in ein konisches Ventil *K* ausläuft, wodurch, mittels der lose eingelegten Spiralfeder *M*, die Verbindung mit dem Innern von *D* abgesperrt ist, wenn man nicht oben bei *N* auf das Rohr *L* drückt. Dadurch wird der Aus-

tritt von Gasen während der Verbrennung verhindert, aber ein als Initialzünder dienendes, glühendes Stückchen Eisendraht, das man oben bei N hineinwirft, und das in dem Schlitte von L sofort auf das Ventil K fällt, kann durch plötzliches Niederdrücken von N in das Innere von D gelangen.

Im Deckel G ist schliesslich noch ein Loch von 8—9 mm Durchmesser angebracht, durch welches ein feines Thermometer eben hindurchgeht, das man mittels einer aufgesteckten dicken Gummischeibe so einhängt, dass der untere Rand seines Gefässes etwa bis zur halben Tiefe von A hineinragt.

Auf dieses Thermometer kommt natürlich sehr viel an. Es soll Ablesungen bis auf $0,005^{\circ}$, wo möglich noch genauer, mit Leichtigkeit und Sicherheit gestatten. Zu diesem Zwecke muss jeder Grad mindestens in $\frac{1}{50}$, besser in $\frac{1}{100}$ getheilt sein. Damit das Instrument keine unbequeme Länge erreicht, wird man es am besten so einrichten, dass seine Graduirung nur von $15—26^{\circ}$ geht, was für alle praktischen Zwecke ausreicht, und dass diese ganze Länge, die sich ausserhalb des Calorimeters befinden muss, 38 bis 40 cm ausmacht. Die übrige Länge, d. h. von 15° ab bis zum Ende des Quecksilbergefäßes, soll 17 cm betragen, damit das letztere gerade an die richtige Stelle kommt; natürlich muss dann über dem Nullpunkte, ebenso wie am oberen Ende des Thermometers, eine kleine Erweiterung des Lumens angebracht sein. Alles das ist einfach und leicht zu machen; aber es muss noch etwas Anderes hinzukommen, was bei den allermeisten Thermometern, auch bei den theuren, von der Reichsanstalt auf verschiedene Fixpunkte geprüften, nicht zutrifft. Man muss nämlich verlangen, dass das Rohr zwischen den Ablesepunkten 15° und 26° genau cylindrisches Lumen hat, so dass die Ablesungen nicht um mehr als ein Tausendstel ihres Betrages unter einander differieren, also z. B. für drei Thermometergrade nicht über $0,003^{\circ}$. Zu diesem Zwecke muss natürlich ein passendes Rohr durch Kalibrirung ausgesucht werden und wird man manchesmal unter 100 Stück nur ein passendes finden. Eventuell müsste man an Stelle hiervon jedem Thermometer eine eigene Kalibrirungstabelle beigegeben, was aber natürlich für den Gebrauch viel weniger bequem ist.

Sehr wünschenswerth ist es, dass auf dem Thermometerstengel das Gewicht 1. des Quecksilbers, 2. dasjenige des Glasgefäßes, 3. dasjenige des Stengels mit Diamant angeschrieben oder eingeätzt ist, wie dies bei den der Mahler-Bombe beigegebenen Ther-

mometern der Fall ist, um die Wasserwerthbestimmung des Calorimeters zu erleichtern.

Ich will nun zunächst die Handhabung des Apparates genau beschreiben. Man stellt das Doppelgefäß CB auf einen festen Tisch im Bereiche irgend welcher bewegenden Kraft, als welche eine Raabe'sche Wasserturbine, wie man sie für weniger als 10 Mark kaufen kann, vollständig ausreicht. Das Calorimetergefäß A wird, um Verspritzen von Wasser zu verhüten, ausserhalb der Holzhülle mit genau 2 Liter Wasser, am besten destillirtem, gefüllt; man muss überhaupt dafür sorgen, dass weder die Aussenseite von A , noch die Innenseite der Isolirhülle C mit Wasser benetzt wird, was natürlich durch dessen Verdunstung einen Fehler in der Temperaturablesung hervorrufen würde. Die Temperatur des Wassers sollte etwa 2° unter der Zimmertemperatur sein. Das Gefäß A wird nun sorgfältig in C eingesetzt und ist nun bereit zum Empfang des Reactionsgefäßes D .

Das letztere wird in folgender Weise beschickt. Man trocknet es inwendig und auswendig vollständig ab, am besten unter ginder Erwärmung auf einem Sandbade u. dgl. und schraubt den unteren Deckel I dicht auf, zuerst mit der Hand und zuletzt durch eine Drehung mit dem kleinen, dem Instrument beigegebenen Schlüssel. Man bringt die nötige Menge Natriumsperoxyd, etwa 10 g, hinein, welches durch ein Sieb mit höchstens 1 mm weiten Öffnungen gesiebt sein sollte. Am besten bewahrt man das Reagens in einem weithalsigen, verstöpselten Glase auf, in dem ein (den Apparaten beigegebener) gestielter Messbecher aus vernickeltem Messing mit eingeschlossen ist, der 10 g des Reagens fasst und nach dem Gebrauche sofort wieder in das Glas gesteckt wird, also nicht gereinigt zu werden braucht. Nach dem Natriumsperoxyd bringt man von der zu prüfenden Kohle entweder 0,500 oder 1,000 g, darauf eventuell die übrigen Reagentien (worüber sofort Näheres) in den Cylinder, schraubt sofort den Deckel auf (dessen Ventil K , falls es nass geworden war, vorher durch Aufschrauben von N herausgenommen und getrocknet worden ist), schüttelt das Gefäß gut um, wobei man den Ansatz N mit einem Finger nach oben drückt, damit nicht zufällig das Ventil K aufgeht und etwas Mischung in das Innere von L gelangt, klopft dann leicht auf, damit die Mischung sich setzt, probirt das Ventil K durch Anschlagen, um sich zu überzeugen, dass es leicht spielt, steckt die Federklammern hh an und setzt nun das Gefäß D in A so ein, dass es auf dem konischen Zapfen am Boden aufruht.

Die zu prüfende Kohle muss durch ein (beigegebenes) Drahtsieb von 0,3 mm Maschenweite gesiebt werden; nur bei hartem Anthracit ist noch fernere Zertheilung nöthig, wozu man z. B. ein Stück Beutelseide unter das Drahtsieb einschieben kann. Braunkohlen muss man unbedingt vorher etwa eine Stunde bei 105—110° trocknen; man wägt davon genau 1,000 g ab, ohne weiteren Zusatz, und schüttet dies zu dem schon im Reactionsgefasse befindlichen Inhalte eines Messbechers, d. i. etwa 10 g gesiebtem Natriumsperoxyd, worauf man, wie oben beschrieben, abschliesst und 1—2 Minuten durchschüttelt. Steinkohlen braucht man, falls sie nicht über 2 oder höchstens $2\frac{1}{2}$ Proc. Feuchtigkeit enthalten, nicht ad hoc zu trocknen, wohl aber bei mehr Feuchtigkeit. Bei gewöhnlichen, bituminösen Steinkohlen wägt man genau 0,500 g ab und dazu genau 0,500 g fein gepulverte reine Weinsäure (wofür der Grund weiter unten angegeben wird); dies kommt wieder zu einem Messbecher (10 g) Na_2O_2 . Bei harten Kohlen, Anthraciten u. dgl. pulverisiert man feiner, wie schon erwähnt, wägt genau 0,500 aus und setzt dazu genau 0,500 fein gepulverte Weinsäure und 1,000 g Kaliumpersulfat, was alles zu einem recht vollen Messbecher voll Na_2O_2 kommt. Wir werden unten sehen, wie man es wahrnimmt, ob man aus Versehen einen Anthracit wie eine bituminöse Kohle, also ohne Zusatz von Persulfat, behandelt hat, und ob man also den Versuch verwerfen muss.

Wir schreiten nun mit der Operation weiter fort. Der Deckel *G* wird aufgesetzt, die Schnurscheibe *E* aufgesteckt, die Schnur darüber gelegt und das Thermometer *r* so eingesteckt, wie es die Figur zeigt. Man setzt die Raabe'sche Turbine in Bewegung, und zwar so, dass die Rolle *E* sich in der Richtung eines Uhrzeigers mit etwa 150 Umdrehungen per Minute bewegt, weil nur in diesem Falle der Strom in *A* in der durch die Pfeile angezeigten Art von oben hinein nach *E* und unten hinaus geht, und man lässt rotieren, bis das Thermometer vollkommen constant geworden ist, was nach etwa 3 Minuten der Fall sein wird, worauf man abliest; der Motor geht natürlich bis zu Ende des Versuches ununterbrochen weiter.

Die Zündung wird bewirkt durch ein glühendes Stückchen Eisendraht von $2\frac{1}{2}$ mm Durchmesser, 10 mm lang. Ein solches Stückchen soll etwa 0,400 g wiegen und kann sehr oft gebraucht werden, bis sein Gewicht erheblich unter 0,400 g fällt. Bei vielen Versuchen hat es sich herausgestellt, dass weiches Eisen für diesen Zweck weit

geeigneter als Nickel, Kupfer, Silber und selbst Platin ist. Es schmilzt nicht, wie die drei ersten Metalle es unter Bildung von Superoxyden thun, und bedeckt sich gleich das erste Mal mit einer fest anhaftenden schwarzen Kruste von Fe_3O_4 , welche es für lange Zeit schützt. Bei obigem Gewichte und bei einer Temperatur von 700° entspricht die durch das Eisen eingeführte Wärmemenge einem Betrage von $0,400 \times 0,12 \times 700 = 33,6$ Gramm-Calorien, entsprechend einer Temperaturerhöhung im Calorimeter von 0,016°. Da man nur auf 0,005° abliest, so setzt man dafür einen constanten Abzug von 0,015° und kann darüber beruhigt sein, dass Schwankungen bis zu 50 mg im Gewicht oder 200° in der Temperatur des Eisenstückchens noch innerhalb der Ablesungsfehler fallen und das Resultat praktisch nicht beeinflussen.

Man fasst also das Eisenstückchen mit der beigegebenen gekrümmten Pinzette so, dass es senkrecht nach unten zeigt, erhitzt es in der Bunsenbrennerflamme bis zur Rothgluth, lässt es oben in *N* hineinfallen und drückt *N* mittels der Pinzette scharf und unter schnellem Loslassen herunter, so dass das Eisen aus *K* herausfällt, ohne dass Gas durch *L* entweicht. Sofort hört man ein einige Secunden dauerndes Geräusch, und das Thermometer steigt erst schnell, dann langsam; nach 4—5 Minuten ist das Maximum erreicht, was etwa 5 Minuten constant bleibt und abgelesen wird.

Der Versuch ist nun beendet. Man stellt den Motor still, entfernt das Thermometer, dann die Scheibe *P*, nimmt den Deckel *G* ab, hebt das Blechgefäß *A* mit der Patrone *D* heraus, entfernt die Federklammern *hh*, schraubt die beiden Deckel *H* und *I* ab und legt den Cylinder *D* in eine mit warmem Wasser gefüllte Schale, worauf sein Inhalt unter starker Erwärmung sich auflösen wird. Beim Neutralisiren der Lösung mit Salzsäure kann man erkennen, ob unverbrannter Kohlenstoff vorhanden ist, in welchem Falle natürlich der Versuch verloren ist. Dies tritt aber nur bei Anthracit ein, wenn man aus Versehen den Zusatz von Kaliumpersulfat weggelassen hat; bei Steinkohlen genügt der Zusatz von Weinsäure, und bei Braunkohlen fällt auch dieser weg und wird durch Verdoppelung der Kohlenmenge ersetzt.

Das Gefäß *D* wird sofort gewaschen, aussen und innen abgetrocknet und ist nun für eine neue Operation bereit. Man giesst den Inhalt des Blechgefäßes *A* in eine Zweiliterflasche aus und kann natürlich dasselbe Wasser nach Abkühlung und Auffüllung bis zur Marke immer wieder brauchen.

Die Berechnung der Resultate geschieht wie folgt. Der Wasserwerth des von der Standard Calorimeter Co. in Champaign gelieferten (von Max Kaeler & Martini verkauften) Instrumentes ist = 123,5 g, was für jedes Instrument von den Fabrikanten unter Mitwirkung von Prof. Parr selbst controlirt wird, aber besser von jedem Besitzer nachgeprüft und eventuell corrigirt wird. Einschliesslich des Wassers selbst haben wir 2123,5 g. Von der entwickelten Wärme $t' - t$ kommt, nach vielen Versuchen (vgl. unten), 73 Proc. auf die Verbrennung selbst, 27 Proc. auf die Reaction der Verbrennungsproducte mit dem Na_2O bez. Na_2O_2 . Wenn man also 1,000 Kohle verbrennt, was bei Braunkohle geschieht, so werden $0,73 \times 2123,5 (t' - t)$ Cal. entwickelt = 1550 ($t' - t$). Man braucht also von der abgelesenen Grösse $t' - t$ nur $0,015^\circ$ für die mit dem heissen Eisendraht eingeführte Wärme abzuziehen und den Rest mit 1550 zu multipliciren, um den Brennwerth pro Gramm der Kohle zu ermitteln.

Bei Steinkohle verwendet man nur 0,500 g, müsste also den abgelesenen Temperaturunterschied mit 3100 multipliciren. Vorher muss man aber die nach vielen Versuchen für 0,500 g Weinsäure + 0,400 g Eisen von 700° gültige Zahl $0,85^\circ$ abziehen.

Bei Anthracit gilt Folgendes. 1,000 g Persulfat für sich zeigt mit 0,400 Eisen eine Temperaturerhöhung von $0,155^\circ$. Da man aber nur ein Eisenstückchen für die Zündung braucht, so beträgt der gesammte Abzug für 0,500 g Weinsäure, 1,000 g Persulfat und 0,400 g Eisen: $0,85 + 0,155 - 0,015 = 0,99^\circ$.

Folgende Bemerkungen müssen noch gemacht werden. Wenn das Natriumsperoxyd zu viel Feuchtigkeit angezogen hat (was bei grösseren, öfters der Luft ausgesetzten Vorräthen eintreten kann), so fallen die Resultate zu hoch aus. Man muss dann einen Controlversuch mit 0,500 g reiner Weinsäure und etwa $\frac{2}{3}$ Messbecher voll Natriumsperoxyd (ca. 7 g) machen. Falls dabei die Temperatur im Calorimeter um mehr als $0,85^\circ$ steigt, so muss man dies beim späteren Gebrauche in der Art anrechnen, dass man für je $0,1^\circ$ der beobachteten Mehrsteigerung immer $0,15^\circ$ (als Betrag für einen vollen Messbecher des Reagens) der obigen Correction hinzufügt; also z. B., wenn beim Controlversuch die Temperaturerhöhung = $1,05^\circ$ gefunden wurde, so wird die spätere Correctur betragen:

$$0,85 + 1,5 \times 0,2 = 1,15^\circ.$$

Um solche Correcturen zu vermeiden, wird man das Natriumsperoxyd lieber in kleineren, dicht schliessenden Blechdosen zu 50 oder 100 g aufbewahren.

Bei gewöhnlichen, bituminösen Steinkohlen kann man statt Weinsäure auch Kaliumpersulfat für sich allein (1,000 g) zur Förderung der Reaction nehmen und muss dann für Persulfat + Eisendraht den Betrag von $0,155^\circ$ abziehen, um die Temperaturerhöhung für die Kohle allein zu finden.

Man darf nicht aus irgend welchem Grunde das unentzündete Gemisch von Natriumsperoxyd und Kohle in Wasser werfen, weil sonst eine heftige Entzündung mit Explosionserscheinungen eintreten kann. Ein innerhalb des Ventils zurückgelassener Wassertropfen kann beim Schütteln in die Mischung gerathen und diese vor der Zeit entzünden, was selbstverständlich vermieden werden muss.

Ein Versuch mit dem Parr'schen Calorimeter, vorausgesetzt, dass das Muster vorbereitet und die Temperatur des Wassers die richtige ist, kann einschliesslich der Wägungen in 30—40 Minuten beendigt werden. Die Manipulation ist so einfach und leicht, dass sie selbst jeder Anfänger nach einer oder zwei Proben richtig ausführen wird.

Die Begründung der oben gegebenen Zusätze, Berechnungsfactoren und anderen Einzelheiten des Verfahrens liegt in Folgendem.

Bis zu der weiteren Verfolgung der Sache in Zürich hatte Herr Parr, wie dies ja auch aus seiner oben erwähnten Veröffentlichung ersichtlich ist, ausschliesslich mit amerikanischen „weichen“ (d. h. bituminösen) Kohlen gearbeitet und hatte, bei häufiger Vergleichung der Resultate mit denjenigen, die er gleichzeitig mit den Calorimetern vom Mahler und Atwater erhielt, gefunden, dass die Abweichungen gegenüber diesen fast immer unter 0,5 Proc. des Gesammtwerthes, meist aber erheblich darunter, blieben; die einzige Ausnahme war eine sehr feuchte Braunkohle, bei der 0,74 Proc. zu viel erhalten wurde; alles unter der oben erwähnten, gerade aus diesen Versuchen abgeleiteten Annahme, dass 73 Proc. der beobachteten Temperaturerhöhung für den Heizwerth der Kohle selbst zu berechnen seien. Diese Annahme bewährte sich aber nicht für Zucker, bei dem augenscheinlich andere Reactionen auftreten, auch nicht für Naphtalin, wegen dessen Schwerverbrennlichkeit, und andererseits nicht für „harte“ Kohlen, d. h. anthracitähnliche, bei denen in der Regel die Verbrennung nicht vollständig war, wie sich aus dem Rückstande ergab. Das Verfahren war also noch nicht als ein vollständig ausgearbeitetes anzusehen, und vor Allem konnte man nicht mit irgend welcher Sicherheit annehmen, dass die obige Annahme, auf

der doch die Brauchbarkeit der ganzen Methode beruht, auch für europäische Kohlen zutreffen würde. Aus diesem Grunde wurde also im Zürcher Laboratorium die Sache weiter verfolgt, wie schon eingangs erwähnt, und es soll hierüber nun kurz berichtet werden, was Herr Parr an seiner Stelle in einer amerikanischen Zeitschrift thun wird.

Es handelte sich zunächst um folgende Fragen:

1. Lassen sich europäische Kohlen aller verschiedenen Sorten, von der Braunkohle bis zum Anthracit, ebenso gut wie die amerikanische „weiche“ Kohle verbrennen, oder wenn nicht, kann man ihre vollständige Verbrennung durch irgend welches Zusatzmittel erreichen?

2. Gilt für europäische Kohlen aller Arten derselbe Reductionsfactor wie für die amerikanischen, wonach 73 Proc. der entwickelten Wärme auf den Heizwerth der Kohle kommt und bei dem vorliegenden „Standard Calorimeter“ und bei Anwendung von 0,5 g Kohle die corrigirte Temperaturerhöhung, multiplizirt mit 3100, sofort den Brennwerth der Kohle anzeigen?

Die Beantwortung dieser Fragen erforderte natürlich die genaue Untersuchung einer grösseren Anzahl von Kohlen, einerseits mit einem der Bomben-Calorimeter, die man als Urmaass ansehen kann, andererseits mit dem Parr'schen Calorimeter. Dies wurde uns ganz ausserordentlich dadurch erleichtert, dass Herr Prof. Dr. Constan in Zürich die Güte hatte, uns eine beliebig grosse Anzahl von Kohlenmustern zur Verfügung zu stellen, die er im verflossenen Jahre für den Schweizerischen Dampfkesselbesitzer-Verein mittels des Mahler'schen Calorimeters mit aller Sorgfalt bewerthet hatte, und uns sogar das dabei benutzte, von ihm selbst kalibrierte, sehr genaue Pariser Thermometer zu leihen. Ohne dieses Entgegenkommen hätten wir unmöglich die Arbeit während der Anwesenheit des Herrn Parr in Zürich so weit fördern können, als dies geschehen ist, und sei dafür Herrn Prof. Constan auch an dieser Stelle bester Dank gezollt.

Bei den Vorversuchen zeigte es sich bald, dass die europäischen Kohlen im Allgemeinen nicht so leicht wie die „weichen“ amerikanischen Kohlen durch Na_2O_2 vollständig verbrannt werden und dass man mithin nach einem Beschleunigungsmittel suchen muss. Dieses konnte in verschiedenen Richtungen gesucht werden. Man konnte daran denken, einfach einen wasserabgebenden Körper zuzusetzen, um die Verbindungs-wärme des Wassers mit dem entstehenden Na_2O auszunutzen. Es möge gleich hier

bemerkt sein, dass zu diesem Zwecke z. B. Kalkhydrat versucht, aber nicht genügend brauchbar gefunden und diese Richtung nicht weiter verfolgt wurde. Ferner konnte es gelingen, durch Zusatz von leichter brennbaren Körpern eine höhere Temperatur und dadurch eine stärkere Reaction zwischen Kohle und Na_2O_2 zu erzielen. Hierzu wurde mit folgenden Substanzen operirt: Zucker, Oxalsäure, Citronensäure, Weinsäure. Endlich konnte es gelingen, durch Beimischung anderer sauerstoffabgebender Körper zum Ziele zu kommen, als welche versucht wurden: Bariumsuperoxyd wasserfrei, dasselbe als Hydrat, Kaliumpersulfat, Kaliumpercarbonat. Folgende Tabelle giebt einige der (stets in duplo ausgeführten) Versuche wieder. Es wurde stets 0,500 g Kohle + 10 g Na_2O_2 angewendet, ohne weiteren Zusatz oder mit den angeführten Zusätzen, wobei die Verbrennung nie eine ganz vollkommene war.

Temperaturerhöhung
im Calorimeter

1. Ohne Zusatz	2,39 °
2. Mit Zusatz von 0,500 g BaO_2 . . .	2,45
3. - - - 0,500 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$. . .	2,46
4. - - - 1,000 g BaO_2 , H_2O . . .	2,48
5. - - - 1,000 g $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_8$. . .	2,52

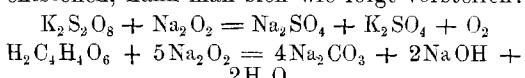
Bei No. 5 ist schon eine Correction für die bei der Reaction des Kaliumpercarbonats auf das Na_2O_2 allein entstehende Wärme angebracht. Kaliumpersulfat giebt nach anderweitigen Versuchen eine etwas stärkere Oxydationswirkung als Percarbonat, obwohl beide für sich dieselbe Temperaturerhöhung, nämlich 0,14 ° in unserem Calorimeter, verursachen.

Dass aber der Zusatz eines anderen Oxydationsmittels nicht genügt, zeigen weitere Versuche, wobei Weinsäure mit in Anwendung kam.

Für sich allein erzeugt 0,500 g Weinsäure eine Temperatursteigerung von 0,835 °, 1,000 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ von 0,14 °. Wenn man diese Correctionen anbringt, so bekommt man folgende Zahlen:

No. des Kohlen- musters	Temp.-Erh. mit Na_2O_2 allein	Dieselbe bei Zusatz v. 1,000 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$	Dieselbe bei Zusatz von $\text{H}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$
277	2,38	2,455	2,45
289	2,54	2,545	2,575
324	2,10	2,13	2,14
331	?	2,30	2,27

Die Reactionen, welche durch diese Zusätze entstehen, kann man sich wie folgt vorstellen:



Im erstenen Falle wird also Sauerstoff frei und nur sehr wenig Wärme entwickelt, im zweitenen Falle wird Wasser frei und viel Wärme entwickelt.

No. 277 und 289 sind Anthracite, die gemäss dem mit der Mahlerbombe ermittelten Heizwerthe $2,48^{\circ}$ bez. $2,59^{\circ}$ Temperaturerhöhung hätten geben sollen, also mit Natriumsperoxyd allein viel zu niedrige Werthe geben, bei Zusatz entweder von Persulfat oder von Weinsäure bedeutend bessere. Noch besser fallen die Resultate bei den bituminösen Kohlen No. 324 u. 331 aus, die nach dem Mahler-Resultat eine Temperaturerhöhung von $2,13$ bez. $2,30$ geben sollten, was sowohl durch Zusatz von Persulfat wie durch Weinsäure fast genau erreicht wird.

Bei Braunkohle genügt es schon, statt 0,500 g gleich 1,000 g abzuwägen, um ohne Zusatz der obigen Mittel mit ca. 10 g Natriumperoxyd vollkommen gute Resultate zu erhalten, aber nur dann, wenn die Braunkohle vorher entwässert worden ist.

Um die vorliegende Frage für Anthracit zu entscheiden, bei dem sowohl Persulfat wie Weinsäure immer etwas unverbrannte Substanz im Rückstande zeigten, wurden folgende Versuche mit einem besonders harten Anthracit (No. 308) gemacht, von dem nach Bestimmung in der Mahlerbombe 0,500 g im Parr'schen Calorimeter eine Temperatursteigerung von $2,70^{\circ}$ hätten hervorbringen sollen.

Es wurden damit folgende Versuche gemacht, deren Resultate gleich mit Abzug der oben angegebenen Correction für die Wirkung des Eisens und des Beschleunigungsmittels angeführt sind, um sie ohne Weiteres mit der Normalzahl $2,70^{\circ}$ vergleichen zu können.

Temperatur-Steigerung für Anthracit selbst bei Zusatz von

0,600	g Weinsäure	=	$2,615^{\circ}$
0,700	-	=	$2,59$
0,700	-	=	$2,575$
0,800	-	=	$2,59$
1,000	-	=	$2,62$
0,600	-		
+ 0,100	dasselben		
	Anthracits	=	$2,59$
1,000	Persulfat	=	$2,515$
1,000	-	=	$2,615$
1,000	-	=	$2,565$
1,500	-	=	$2,60$

Keines dieser Resultate konnte als befriedigend angesehen werden. Das Ziel wurde aber endlich erreicht, als man beide Zusätze combinierte, indem man 1,000 g Kaliumpersulfat und 0,500 g Weinsäure gleichzeitig zugab. Dies zeigen folgende Bestimmungen:

Art der Kohle	Heizwerth nach Mahler	Temp. im Parr- Calor.	Heizwerth daraus berechnet
Engl. Anthracit . . .	8359	{ $2,685^{\circ}$ $2,686$ }	8324
Ruhrkohle . . .	8059	2,605	8075

Man kann schliessen, dass dieser combinierte Zusatz nur bei Kohlen mit einem Heizwerthe von mehr als 8000, oder der Sicherheit wegen, vielleicht 7500 Cal. ab nötig ist, bei allen anderen Kohlen aber Weinsäure allein ausreicht, wie es im Früheren vorgeschrieben ist.

Wir kommen nun zu der Frage: Kann man die nach den früher gegebenen Vorschriften mit gewissen Zusätzen ausgeführten Versuche im Parr'schen Calorimeter unter Abzug der im Obigen angeführten Correctionen (für 0,500 g Weinsäure + 0,400 g glühenden Eisendraht = $0,85^{\circ}$, für 0,500 g

No. des Musters	Art der Kohle	Wasser-gehalt Proc.	Aschen-gehalt Proc.	Heizwerth best. nach Mahler Cal.	Heizwerth best. nach Parr Cal.	Abweich. von Mahler Cal.	Zusätze
277	Ruhrflammkohle .	2,6	7,1	7685	7688 7703	+ 10	0,600 g Weinsäure.
278	Ruhrkohle . . .	1,3	6,6	8059	8075	+ 16	0,500 g Weinsäure + 1,000 g Persulfat.
282	Anthracit . . .	1,5	6,7	7981	7967 8013	+ 9	0,600 g Weinsäure.
285	Koks	0,6	13,0	6640	6649 6726	+ 47	0,500 g -
289	Anthracit von Wales . . .	2,0	4,2	8049	8044 8021	- 28	0,600 g -
308	Engl. Anthracit .	2,4	4,6	8365	8324 8326 8327	- 39	0,500 g Weinsäure + 1,000 g Persulfat.
312	Belg. Braisette .	2,4	10,7	7409	7378 7409 7394	- 15	0,500 g Weinsäure.
324	Saarkohle . . .	4,9	11,7	6594	6634	+ 40	0,500 g -
326	Cardiff-Kohle . . .	2,2	7,2	7872	7936	+ 64	0,500 g -
331	Saarkohle . . .	3,5	8,4	7146	7161 7207 7184	+ 38	0,500 g -
	Braunkohlenbrikett . . .	15,17	?	5037	5084 5068 5076	+ 39	kein Zusatz, aber 1,000 g Kohle, erst getrocknet, dann verbrannt.

Weinsäure + 1,000 g Persulfat + 0,400 g glühenden Eisendraht = 0,99 °) nach dem für die amerikanischen Kohlen gefundenen Verhältnisse von 73 Proc. für die Kohle allein, also bei einem Calorimeter von 2123 g Wasserwerth einfach durch Multiplication der corrigirten Temperaturerhöhung mit 3100 benutzen?

Die umstehende Tabelle weist aus, dass dies in der That der Fall ist. Alle Versuche wurden von Herrn Parr gemeinschaftlich mit einem von uns angestellt. Die Abweichungen von den Resultaten der Mahlerbombe betragen nur in einem Falle über 50 Calorien und sind daher nicht grösser, als sie bei verschiedenen Versuchen in dieser Bombe selbst erzielt werden.

Es ist kaum nöthig zu sagen, dass auch noch andere Nebenreactionen hier mitsprechen, z. B. die Verbrennung von FeS_2 zu SO_2 bez. SO_3 , die ja aber auch in der Mahlerbombe auftreten. Die Unterschiede im Schwefelgehalte gewöhnlicher Kohlen sind nicht so gross, dass dies einen merklichen Unterschied in der Bestimmung der Heizwerthe nach der einen oder der anderen der hier verglichenen Methoden hervorbringt, und bei Kohlen mit abnorm grossem Schwefelkiesgehalt wird man diesen bei allen Methoden durch Analyse und entsprechende Berechnung in Berücksichtigung ziehen müssen.

Die Wasserwerthbestimmung des Calorimeters kann man natürlich, statt durch Wägung der einzelnen Theile und Berechnung aus deren specifischen Wärmen, auch durch Verbrennung einer Substanz von bekanntem Heizwerth vornehmen. Dabei wird man aber aus früher entwickelten Gründen, nicht etwa Zucker und dgl., sondern am besten eine Steinkohle von anderweitig bestimmtem Heizwerth anwenden.

Es ist beabsichtigt, das Parr'sche Calorimeter im hiesigen Laboratorium noch weiter zu studiren.

Zürich, Juli 1901.

Ein Ofen zum Glühen der Niederschläge von phosphorsaurer Ammoniakmagnesia in Porzellan-Goochtiegeln.

(Mittheilung der Versuchs- und Controlstation der Landw. Kammer f. d. H. Oldenburg.)

Von Dr. Schaller.

Das Abfiltriren und Glühen der Niederschläge von pyrophosphorsaurer Ammoniakmagnesia bei Phosphorsäurebestimmungen im Goochtiegel hat gegenüber der Verwendung von Papierfiltern so viele Vortheile, dass

nicht leicht Jemand, der mit ersteren gearbeitet hat, zu Papierfiltern übergehen wird. Nun haben aber die Goochtiegel aus Platin einen hohen Preis, so dass sie selten in so grosser Zahl zur Verfügung stehen, wie zur Bewältigung einer grösseren Reihe von Bestimmungen erwünscht wäre. Porzellantiegel hingegen, die den Vorzug der Billigkeit besitzen, sind wieder zu wenig haltbar, als dass sie ohne Weiteres die Tiegel aus Platin ersetzen könnten.

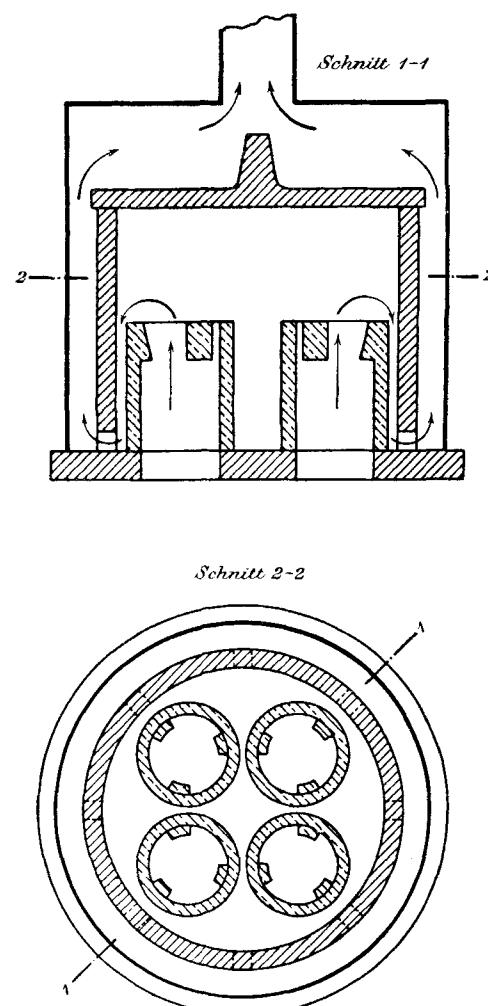


Fig. 3.

Es hat sich nun gezeigt, dass die Haltbarkeit der Porzellantiegel durch Verwendung geeigneter Öfen, in denen sie allmählich erhitzt wurden und vor Allem langsam erkalteten, so erhöht werden konnte, dass ein Fehlschlagen einer Analyse durch Bruch kaum mehr zu befürchten ist.

Der Ofen ist dem Hempel'schen nachgebildet und zur Aufnahme von 4 Tiegeln bestimmt. Seine Einrichtung (vergl. Fig. 3) ist folgende: Eine kreisförmige Platte aus feuer-