

Die Bestimmung der Verbrennungswärme mit Hilfe von gebundenem Sauerstoff und die Parrsche Methode.

Von H. Langbein.

Von verschiedenen Seiten wird neuerdings die Bestimmung der Verbrennungswärme von Kohlen mit Hilfe von gebundenem Sauerstoff nach der sogenannten Parrschen Methode empfohlen¹⁾. Wir haben schon einmal eine derartige „Feuerwerksmethode“ gehabt, nämlich die von Levis Thompson, welche darauf beruhte, daß die zu verbrennende organische Substanz in einer Patrone von Kupfer mit Kaliumchlorat und Braunstein gemischt, durch eine Zündschnur zur Entflammung gebracht und die bei der Verbrennung entwickelte Wärme im Kalorimeter gemessen wurde. Der Apparat war so konstruiert, daß die bei der Verbrennung gebildeten Gase aus demselben entweichen konnten. Nach dieser Methode hat Frankland 1866 eine Anzahl von Verbrennungswärmen organischer Substanzen bestimmt, die für physiologische Zwecke Interesse hatten²⁾. Die Methode war ebenso wie die Parr'sche „verblüffend einfach“, aber mit vielen Korrekturen behaftet; vor allem fehlte bei Thompson und Frankland jegliche Kontrolle für die vollständige Verbrennung der angewandten Substanz. Ferner wurde von der kupfernen Patrone stets ein Teil mit oxydiert. F. Stohmann und seinen Mitarbeitern v. Rechenberg, Bertram, Allihn und A. gebührt das Verdienst, diese Methode in jahrelanger mühsamer Arbeit derartig ausgebildet zu haben, daß dieselbe konstante Werte gab, die höchstens um 2 Proz. hinter denen nach der besten jetzt bekannten Methode, nämlich derjenigen der kalorimetrischen Bombe zurückbleiben³⁾. Es war nicht gelungen, die Konstanten, welche die Werte der Nebenreaktion ausdrücken, mit völliger Genauigkeit zu ermitteln. Man wird das entschuldbar finden, wenn man diese Nebenprozesse überblickt. Es waren:

Positiv:	Cal.
Zersetzungswärme des Kaliumchlorats . . .	+ 1057
Lösungswärme der Kohlensäure . . .	20
Verbrennungswärme der Zündschnur . . .	64
	+ 1141
Negativ:	Cal.
Lösungswärme des Chlorkaliums . . .	— 482
Verdampfungswärme des mitgerissenen Wassers . . .	— 36
	— 518
	Differ. + 623

¹⁾ G. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chemie 1901, S. 793; F. v. Konek, Zeitschr. f. angew. Chemie 1903, S. 22; C. Offerhaus, Zeitschr. f. angew. Chemie 1903, S. 911.

Die Vollständigkeit der Verbrennung ließ Stohmann durch einen besonderen Versuch in einem hierfür eingerichteten Apparat stets kontrollieren. Die entwickelten Gase wurden mit Barytwasser in Berührung gebracht, die Kohlensäure absorbiert und durch Titration ermittelt. So konnte man leicht den für vollständige Verbrennung nötigen Sauerstoffbedarf feststellen; es ergab sich, daß der theoretisch erforderliche Bedarf sich zum Vorrat wie 1 : 3,7 verhalten mußte; einen ähnlichen Überschuß an Sauerstoff muß man auch in der kalorimetrischen Bombe haben. Sehr oft mußte man die Verbrennung durch Zusatz von Bimsstein verzögern, um vollständige Oxydation zu erzielen. Es war auch nicht tunlich, die Substanz ganz gleichmäßig mit dem Oxydationsmittel zu mischen. Bei Zucker z. B. wurde so verfahren: Oben und unten lagen je 0,125 g Zucker mit 1,5 g Oxydationsmischung und in der Mitte die restierenden 1 g Zucker mit den 12 g Oxydationsmischung unter Zusatz von 2,5 g Bimsstein. Die Verbrennung bezog sich auf gasförmige Kohlensäure und flüssiges Wasser, von einem variablen Wasserwert des Apparats war natürlich keine Rede. Daß die mit dieser Methode erhaltenen Zahlen um 15 Proz. falsch gewesen seien⁴⁾, ist ganz irrig, und daß dieselbe von ernsthaften Forschern überhaupt nicht hätte benutzt werden dürfen, ist ein Vorwurf, den Stohmann nicht verdient hat. Daß dieser stets mit Erfolg bestrebt war, den Methoden, die er anwenden ließ, die größtmögliche Genauigkeit zu geben, ist auch von Ostwald in seinem Nekrolog gebührend anerkannt worden⁵⁾. Scheurer-Kestner hat nach der Methode von Favre und Silvermann circa 15 Proz. mehr bekommen, als nach der Thompsonschen⁶⁾, es ist aber längst erwiesen, daß seine nach der ersteren Methode erhaltenen Werte viel zu hoch waren; er hat es noch erlebt, daß der Streit um die Dulong'sche Regel zu seinen Ungunsten entschieden wurde, und hat seinen Irrtum zugegeben. Bezüglich der von Stohmann verbesserten Thompsonschen Methode schrieb Scheurer-Kestner: M. Stohmann l'a considérablement perfectionné, mais aux dépens de la facilité et de la rapidité de l'expérience. Il en a fait un instrument de précision⁷⁾. Stohmann ließ

²⁾ Philos. Mag. (4) Bd. 32, S. 182.

³⁾ F. Stohmann, Z. f. Biologie, Bd. XXXI, N. F. XIII, S. 369.

⁴⁾ G. Lunge, l. c. S. 793.

⁵⁾ Ber. 1898, S. 3219.

⁶⁾ Scheurer-Kestner, Pouvoir calorifique des combustibles, Paris 1896, S. 68.

⁷⁾ ebenda S. 67 (1).

nach dieser Methode auch eine sehr umfangreiche Arbeit über Kohlen ausführen; dieselbe lag druckfertig vor, ist aber nicht veröffentlicht worden, weil sich Zweifel an der absoluten Richtigkeit der Werte ergaben. Bei Kohlen verursachte der S-Gehalt eine neue Komplikation. Einige Zahlen dieser Arbeit hat Bunte in seiner Polemik gegen Scheurer-Kestner und Lüders veröffentlicht⁸⁾. Sie waren ihm von Stohmann mitgeteilt worden und bezogen sich auf Kohlen, die zuvor in der Münchener Heizversuchsstation untersucht worden waren. Die Zahlen der Kaliumchloratmethode stimmten mit denen Bunes und mit der Dulongischen Regel mit wenig Ausnahmen gut überein. Stohmann verließ diese umständliche Methode, als wir in der Berthelotschen Bombe einen Apparat erhielten, der in seiner Vorzüglichkeit unerreicht dasteht. Er hätte nie eine Methode benutzt, bei der die Nebenprozesse überhaupt nicht verfolgt werden und bei der jede Kontrolle der vollständigen Verbrennung fehlt. Eine solche scheint die sogenannte Parrsche zu sein⁹⁾. Als oxydierendes Agens verwendet Parr Natriumsuperoxyd, die Verbrennung bezieht sich infolgedessen auf kohlen-saures Natron und Natronhydrat, nicht auf gasförmige CO_2 und flüssiges H_2O , wie bei allen anderen Methoden. Die Verbrennung erfolgt in einer geschlossenen Patrone. Es war auffallend, daß es Lunge nicht gelingen wollte, Rohrzucker und andere leicht rein zu erhaltende Substanzen zu bestimmen, wenn der Apparat geeicht war; aus Lunges Bestimmungen von 3 Anthraciten, 6 Steinkohlen, 1 Koks und 1 Braunkohlenbrikett und dem Vergleich der erhaltenen Zahlen mit der kalorimetrischen Bombe mußte man aber schließen, daß die Verbrennung vollständig ist und daß es gelingt, die Nebenprozesse summarisch in Rechnung zu setzen. Es ist sehr dankenswert, daß Lunge seine Untersuchungen dieser Methode damit nicht für abgeschlossen erklärte, sondern von einem Assistenten weitere Bestimmungen anstellen ließ. Die Veröffentlichung derselben¹⁰⁾ ergibt nun zweifellos, daß die Verbrennung ganz ungleichmäßig ist je nach Konstitution der Kohle. Wollte man bei den 14 Kohlen von Offerhaus den Wasserwert 1550, den Lunge für denselben Apparat benutzt hat, wobei für die Nebenprozesse 27 Proz. abgezogen sind, einsetzen, dann würde man erhalten:

⁸⁾ Die Resultate der Heizversuchsstation München 1882, S. 6.

⁹⁾ Journ. Americ. Chem. Soc. 22, 646.

¹⁰⁾ C. Offerhaus, diese Zeitschr. 1903, S. 911 ff.

	Nach Parr	Bombe	Differenz	Differenz in Proz.
1	7902	7864	+ 38	+ 0,5
2	8066	7955	111	1,4
3	7716	7455	261	3,5
4	6814	6415	399	6,2
5	7372	7108	264	3,7
6	6686	6108	278	4,3
7	6930	6598	332	5,0
8	6508	6061	447	7,4
9	5914	5532	382	6,9
10	5986	5579	407	7,3
11	5946	5500	446	8,1
12	5108	4701	407	8,7
13	4968	4575	393	8,6
14	4270	3801	469	12,3

Die Kohlen 1—7 sind Steinkohlen, 8—14 Braunkohlen. Die möglichen Fehler bei einheitlichem Wasserwert betragen also 0,5 bis 12,3 Proz. Wenn man den Wasserwert des Apparates mit Hilfe einer Steinkohle z. B. 1 eingestellt hat, dann gelingt es nicht einmal, von anderen Steinkohlen richtige Werte zu erhalten, ganz abgesehen von Braunkohlen. Die Korrektur für Kaliumpersulfat und Weinsäure betrug 2206 cal., für hygroskopisches Wasser der Kohle 4—55 cal., für Zündung 11—37 cal. Nur diese Korrekturen werden ermittelt. Bei Kohle 1 betrug nun die Temperatursteigerung: $3,614^\circ$ für 0,5 g; der Wasserwert ist 2123,5 cal., die Verbrennungswärme also 7674 cal., davon gehen ab für oben angeführte drei Korrekturen 2247 cal., also bleiben 5427 cal. oder pro g 10854 cal. Die Bombe gab 7864 cal. Für Nebenreaktionen bleiben daher 2990 cal. = 28 Proz. der Verbrennungswärme. Bei Kohle 14 betragen die Nebenreaktionen aber 2063 cal. auf 5864 oder 35 Proz. Daraus geht klar hervor, daß die Verbrennung bei Steinkohlen unvollständiger erfolgt als bei Braunkohlen. Je höher die Verbrennungswärme, desto unvollständiger ist die Verbrennung. Es ist also ganz unmöglich, einen einheitlichen Wasserwert für den Apparat aufzustellen; daß man aber mit variablen Faktoren im Ernstfall nicht arbeiten kann, ist selbstverständlich. In der Technik sagt uns niemand die Verbrennungswärme einer Kohle, die bestimmt werden soll.

Aus dem umfangreichen Material, welches ich in 10jähriger Tätigkeit auf diesem Gebiete gesammelt habe, ergibt sich

Verbrennungswärme der Reinkohle ¹¹⁾	
bei deutschen Braunkohlen von . .	5400—7850
- böhmischen	6900—8700
- Steinkohlen von	7900—8750
etc.	

¹¹⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, S. 1263 ff.; Ziegel und Zement 1903, S. 355, Tabelle von Brennstoffen für die Deutsche Städteausstellung in Dresden 1903 zusammengestellt.

Die Unterschiede in der Verbrennlichkeit werden dadurch hervorgerufen, daß man zur Trennung der C-Atome und -Moleküle verschieden große Arbeit aufwenden muß, wie die Unterschiede in der Verbrennungswärme der 3 Kohlenstoff-Modifikationen klar ergeben¹²⁾. Die Höhe der Verbrennungswärme bei Braunkohlen aber wird nicht so sehr durch den C-Gehalt als durch den H-Gehalt gesteigert. Der C-Gehalt schwankt für die Reinkohle zwischen 62 und 78 Proz., der H-Gehalt zwischen 4,6 und 8,8 Proz. Da die Steigerung der Verbrennungswärme also hier durch leicht zersetzbare Verbindungen von C und H hervorgerufen wird, ist die Leichtigkeit der Verbrennung sicher ziemlich gleich, dabei liegt aber die Verbrennungswärme zwischen 5400 und 8700 cal., umfaßt also alle 7 Faktoren von Offerhaus 1360 bis 1540, was einer Differenz von 12 Proz. in den Heizwerten entsprechen würde. Tatsächlich würde auch bei Offerhaus ein Faktor für 6 Braunkohlen genügen, die letzte ist eine bayrische, die bekanntlich sehr viel S enthält, was eine neue Komplikation verursacht, wie man aus dem abnorm niedrigen Faktor ersieht. Anders ist es bei Steinkohlen, Anthraciten und Koks, wo der C-Gehalt ausschlaggebend ist, das ergibt sich auch aus dem ganz ungleichmäßigen Steigen der Differenzen bei Offerhaus, im Vergleich zum Koeffizienten. Für 8550 werden sogar 2 Koeffizienten gegeben, 1510 und 1540, Koks, Anthracite, Holz und Petroleum fehlen bei Offerhaus ganz, die Firmen, welche den Apparat vertreiben, empfehlen aber die Methode ohne weiteres auch hierfür. Das Urteil über diese Methode muß deshalb auf Grund der letzten interessanten Arbeit dahin lauten, daß dieselbe bis jetzt technisch unbrauchbar ist. Die vollständige Verbrennung muß kontrollierbar und der Verlauf der Nebenreaktionen im einzelnen verfolgbar sein. Danach muß man die Korrekturen berechnen, aus den Verbrennungswärmen kann man keine Faktoren ableiten.

Wenn jetzt der Apparat für Behörden und Fabrikanten, also Laien, als „billig, zuverlässig und unentbehrlich“ empfohlen wird „zur Bestimmung des Wertes der verwendeten Brennmaterialien: Kohle, Anthracit, Koks, Holz, Petroleum u. s. w.“, so muß das als höchst bedenklich bezeichnet werden. Derartige subtile physikalisch-chemische Untersuchungen gehören ebenso wenig in das Arbeitsgebiet eines Heizers, wie etwa eine Köchin für die Untersuchung von Nahrungsmitteln zuständig ist.

Es wäre sehr zu bedauern, wenn dadurch

wieder die frühere heillose Verwirrung auf dem Gebiete der Brennstoffkalorimetrie einreißen würde, und wenn man die so exakte Methode der kalorimetrischen Bombe aus Rücksicht auf den Preis derselben durch eine Methode, wenn auch nur teilweise, ersetzen wollte, von der sich ergeben hat, daß sie bis jetzt überhaupt noch nicht brauchbar ist. Der Preis darf hier kein ausschlaggebendes Moment bilden, nur die Zuverlässigkeit und Brauchbarkeit eines Apparates und einer Methode kommen in Betracht. Ich kann mir nicht denken, daß die Parrsche Methode nach den jetzt vorliegenden Untersuchungen in Deutschland Bürgerrecht erwirbt, wo sie durchaus keinem dringenden Bedürfnis abhelfen würde. In der Schweiz wird sie sicher auch nicht Fuß fassen, da hier Herrn Professor Constam, der sich mit der kalorimetrischen Bombe früher bei Stohmann eingehend vertraut gemacht hat, das Verdienst gebührt, diese für die Brennstoffkalorimetrie eingeführt zu haben. Für alle Bestimmungen für den Schweizer Dampfkesselbesitzer-Verein, die unter Professor Constams Leitung ausgeführt werden, wird seit Jahren diese einwandfreie Methode benutzt.

Über einige Verbesserungen an dem Gasflammpfen für Laboratorien.

Von K. Friedrich.

(Mitteilung aus dem Metallurgischen Laboratorium der kgl. Bergakademie Freiberg.)

Der in Heft 36 dieser Zeitschrift beschriebene Gasflammpfen für Laboratorien ist seit der Abfassung der betreffenden Mitteilung nicht unwesentlich verbessert und vervollkommen worden. Hierüber das Wichtigste zu berichten, ist der Zweck der nachfolgenden Zeilen.

Zunächst möge erwähnt werden, daß die Keile, mit deren Hülfe man bei der alten Einrichtung die Höhe des Herdes regulierte, samt den Riegeln in Wegfall gekommen sind. An ihre Stelle ist eine kräftige Gewindestpindel mit Handrad getreten. Dieselbe greift in der Mitte des Herdbodens an, und läßt sich nunmehr der Herd weit bequemer als früher heben und senken.

Sodann ist der Deckel, welcher früher aus einem mit Chamotte ausgestampften, mit einem Griff versehenen schweren Eisenblechmantel bestand, durch eine leichtere nur an ihren Rändern mit Bandeisen eingefasste Chamotteplatte ersetzt worden. Dieselbe besitzt zwei Handhaben. Um das Ofeninnere beobachten und ein Pyrometer von oben ein-

¹²⁾ Zeitschr. f. angew. Chemie 1900, S. 1266.