

Zweige des menschlichen Wissens und des praktischen Lebens in einer Art und Weise ein, wie vielleicht keine andere Lehre; denn von dem Verhältnisse ihrer Objekte zum Menschen ist dessen gesundheitliches Gedeihen und größtenteils auch seine Entwicklung in der Kultur abhängig: Die Nahrungs- und Genußmittel sind die materiellen Unterlagen der menschlichen Gesundheit und Kultur.“

Gottlieb weist in den einleitenden Worten seiner Schrift auf folgendes hin:

„Die polizeiliche Chemie dagegen zeigt noch sehr viele Unvollkommenheiten, und namentlich ist es die Untersuchung der Nahrungsmittel auf ihre Verfälschungen oder schädliche Verunreinigungen, welche aus mancherlei Gründen besondere Schwierigkeiten darbietet. Viele der im allgemeinsten Gebrauche befindlichen Nahrungsmittel sind hinsichtlich ihrer normalen Zusammensetzung und der davon abhängenden Güte unvollständig gekannt; daher die Merkmale ihrer Reinheit unsicher und die Güte derselben schwierig zu beurteilen. Dazu kommt die große Mangelhaftigkeit vieler Methoden.“

Es würde zu weit führen, im einzelnen den Einfluß des Fortschreitens der Chemie auf die Kenntnis der normalen und der abnormen Zusammensetzung der Nahrungs- und Genußmittel und die Förderung zu schildern, welche durch die Ausbildung neuer analytischer Verfahren auch der Nahrungsmittelanalyse seither zugute gekommen sind.

Umgekehrt hat aber auch die Nahrungsmittelchemie der allgemeinen Chemie die ihr zuteil gewordene Förderung in reichem Maße wieder gedankt. An der Bearbeitung der chemischen Zusammensetzung der Fette, der Kohlenhydrate und der Eiweißstoffe, an der Ausbildung neuer analytischer Verfahren, die auch der reinen wissenschaftlichen Chemie und anderen Zweigen der angewandten Chemie zugute kommen, haben die Nahrungsmittelchemiker ihren redlichen Anteil. Wer sich davon überzeugen will, welches rege Schaffen und Arbeiten auf dem Gebiete der Nahrungsmittelchemie zurzeit herrscht, der braucht sich nur der Fragen zu erinnern, die gegenwärtig im Vordergrund des Interesses stehen. In die Bestimmung der Kohlenhydrate und die Prüfung der einzelnen Fette sind neue Gesichtspunkte hineingetragen worden. Die Arbeiten auf dem Gebiet der Weinchemie haben gelehrt, daß wir unsere Anschauungen in bezug auf manche, bis dahin schon für geklärt gehaltene Fragen, z. B. über die Natur der flüchtigen Säuren, wesentlich werden umgestalten müssen. Die schwierige Prüfung auf die zum Färben der Nahrungs- und Genußmittel verwandten Farbstoffe hat durch die Ausbildung des spektroskopischen Nachweises eine neue Förderung erfahren. Auch der oft schwierige Nachweis der Konservierungsmittel hat durch die Stellungnahme der medizinischen Sachverständigen und die auf sie sich gründende neuere Gesetzgebung eine erhöhte Bedeutung für den Chemiker gewonnen. Auch für Zoll- und Steuerzwecke ist die Gehaltsermittlung wichtiger Nahrungsmittel und Genußmittel von immer größerer Bedeutung geworden.

So fehlt es auf dem Gebiete der Nahrungsmittelchemie nicht an wichtiger Arbeit, und es stellt sich uns heute ein wesentlich anderes Bild der Bedeutung der Nahrungsmittelchemie gegenüber, als noch vor 50 Jahren oder selbst vor einem Vierteljahrhundert.

Die Fortschritte auf dem Gebiete der Nahrungsmittelchemie mußten aber notwendigerweise auch der gesamten Nahrungsmittelindustrie zugute kommen. Es würde verkehrt sein, wollte man annehmen, daß der Nahrungsmittelchemiker von heute sich nur der Bekämpfung der Verfälschungen zu widmen habe. Die Nahrungsmittelchemie erkennt es heute auch als ihre wichtige Aufgabe an, der Nahrungsmittelindustrie beratend und fördernd zur Seite zu stehen.

[A. 128.]

Zur calorimetrischen Heizwertbestimmung.

Von HERM. THIELE.

(Eingeg. 20./4. 1913.)

Gelegentlich einer älteren in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeit¹⁾ hatte ich erwähnt, daß man mit einer einfachen

Apparatur (Hempel'schen Bombe) bei Einhaltung einiger Kautelen bei den calorimetrischen Bestimmungen eine Genauigkeit erreichen kann, die nur von wenigen analytischen Methoden übertroffen wird. Die damals in Aussicht gestellte Publikation ist bis heute unterblieben, zum Teil infolge anderweiter Inanspruchnahme, zum Teil, weil die Veröffentlichung nur dann für die Leser dieser Zeitschrift Interesse bieten kann, wenn die Ausführungsform nicht nur in einem bestimmten Laboratorium, sondern auch in den Händen anderer sich bewährt. Ehe ich jedoch auf die Details näher eingehe, möchte ich kurz auf die Genauigkeitsgrenze zu sprechen kommen, die heute überhaupt erstrebenswert erscheint. Die für die Praxis ausgeführten Heizwertbestimmungen beziehen sich in weit überwiegender Mehrzahl auf die festen, natürlichen Brennstoffe und die hieraus hergestellten Produkte. Diese Untersuchungen erfolgen teilweise, um als Unterlagen bei Leistungsversuchen an technischen Anlagen (Dampfkessel, Sauggasmotoren) zu dienen, teils zur Beurteilung des Wertes des Brennstoffes an sich. Da bei den Abnahmeversuchen an Dampfkesseln usw. oft sehr erhebliche Werte auf dem Spiele stehen, und der Ausfall des Ergebnisses in letzter Linie von dem gefundenen Heizwert abhängt, so wird man geneigt sein, für diese Zwecke eine besonders große Exaktheit zu verlangen. Hierzu muß jedoch erwähnt werden, daß solche Leistungsversuche anderweit sehr erhebliche Fehlerquellen in sich schließen. Es wird wohl jeder, der einmal solche Leistungsversuche ausgeführt oder ihnen auch nur beigewohnt hat, erkennen, mit welchen erheblichen Schwierigkeiten die Ermittlung einzelner Faktoren (verdampftes Wasserquantum, Brennstoffmenge und Probenahme usw.) verknüpft ist. Man hat versucht, diese Fehler durch Verlängerung der Versuchsdauer zu vermeiden, und die Normen der V. D. Ing. fordern infolgedessen jetzt zehnstündige Versuchsdauer. Die längere Versuchsdauer verführt aber, ganz abgesehen von den erheblichen Anforderungen, die sie an die geistigen und körperlichen Kräfte unter ungünstigen Umständen stellt, leicht dazu, daß mit dem Versuche zu früh (vor Eintritt des Beharrungszustandes) begonnen oder der Versuch zu einer Zeit abgeschlossen wird, zu der sich der Kessel nicht in demselben Zustande wie zu Beginn befindet. Ein zur richtigen Zeit begonnener und gut abgeschlossener sechsstündiger Versuch ist viel wertvoller, als ein punkt 8^h am. begonnener, punkt 6^h pm. beendeter Versuch, bei dem vielleicht unter Rücksichtnahme auf die Zeit in der erwähnten Hinsicht gefehlt wurde. Wenn man berechnet, welche enormen Wärmemengen der Kessel und seine Ummauerung aufzunehmen vermögen, so sieht man, wie erheblich der Einfluß ist, und welche großen Fehler die Nichtbeachtung dieser Umstände veranlassen kann. Aber selbst bei sorgfältigster Ausführung schließt ein Leistungsversuch erhebliche Fehlerquellen in sich, so daß die Normen der V. D. Ing. eine Latitüde von 5% zulassen, d. h. der Lieferungsvertrag gilt für erfüllt, wenn die erreichte Nutzleistung nicht mehr als 5% niedriger ist als die zugesicherte. Man wird zugeben, daß unter solchen Umständen eine Differenz von einigen Zehntelprozent in den Heizwerten nicht in Frage kommt. Es ist mir in der Tat auch kein Fall bekannt, bei dem wegen einer Abweichung zweier Resultate um 0,5–1% Schwierigkeiten erwachsen wären. Die zeitweilig vorkommenden ungemein hohen Differenzen von hundert, ja von mehreren hundert Calorien erklären sich meist ungezwungen aus der Anwendung sehr unzuverlässiger Methoden oder anderen Fehlern. Wenn z. B., wie dies leider immer noch vorkommt, Analysenresultate von Kohlen bezogen auf lufttrockene Substanz — noch dazu ohne Angabe des bei der Lufttrocknung eingetretenen Gewichtsverlustes — angegeben werden, so kann man sich, selbst wenn die Untersuchung sich auf eine wasserarme Kohle, wie z. B. Anthrazit bezieht, über große Differenzen ebensowenig wundern wie in den Fällen, bei denen die Umrechnung auf gasförmiges Wasser unterblieb.

Erfolgt die Untersuchung zur Beurteilung des Wertes an sich, so kommt der Umstand, daß das Brennmaterial auf dem Transport durch atmosphärische Einflüsse schwer oder nicht kontrollierbare Veränderungen erleidet, in Betracht.

Eine nicht zu unterschätzende Fehlerquelle, mit der bei

¹⁾ Angew. Chem. 13, 607 (1900).

jeder Kohlenuntersuchung zu rechnen ist, liegt in der Probenahme. Die Entnahme einer richtigen Mittelprobe ist bei einem so ungleichmäßigem Material sehr schwierig. Ich habe mich bei Gelegenheit von Leistungsversuchen an Dampfkesseln usw. durch die Entnahme zweier Proben aus demselben Quantum überzeugt, daß auch bei peinlichster Vorsicht sich einige Zehntelprozente Asche und Wasserdifferenzen selbst dann nicht vermeiden lassen, wenn man die Proben aus relativ kleinen Quanten zieht. Bei solchen Anlässen wurde mir von Ingenieuren, die den Versuchen beiwohnten, wiederholt mitgeteilt, daß sie bisher nicht so weitgehende Sorgfalt auf die Vermeidung von Feuchtigkeitsverlusten usw. gerichtet hatten, so daß man wohl annehmen darf, daß ein nicht unerheblicher Prozentsatz der jährlich zur Untersuchung gelangenden Proben weit größere Probenahmefehler aufweist. Für die Ausführung der Probenahme geben die „Normen für Leistungsversuche an Dampfkesseln und Dampfmaschinen“²⁾, aufgestellt vom Verein deutscher Ingenieure, besondere Anleitung. Die Frage der Zweckmäßigkeit dieser Anleitung habe ich schon anderen Orts behandelt³⁾, so daß hier nur darauf verwiesen sei und nur erwähnt werde, daß im allgemeinen eine große, unter Beobachtung aller Kautelen entnommene und versandte Probe mehr Sicherheit bietet, als die Entnahme einer Feuchtigkeitsprobe neben der zu den übrigen Bestimmungen dienenden Hauptprobe, und daß durch kleine Feuchtigkeits-

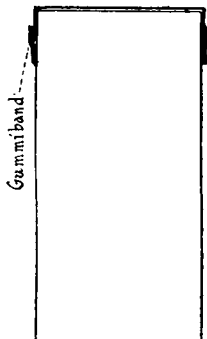


Fig. 1.

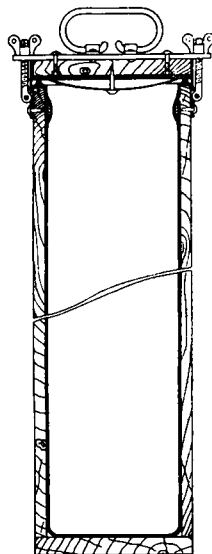


Fig. 2.

proben sehr erhebliche Fehler in das Endresultat getragen werden können.

Die bei mangelhafter Verpackung während der Versendung der Kohlenprobe entstehenden Feuchtigkeitsverluste lassen sich unschwer vermeiden. Leicht zu beschaffen und relativ wohlfeil sind nach der Füllung zu verlötende Blechbüchsen (Konservenbüchsen) oder Blechbüchsen mit übergreifendem Deckel und Gummibanddichtung (vgl. Fig. 1).

Wenn die Kohlenprobe auf dem Transporte nicht öfters erheblichen Temperaturschwankungen ausgesetzt sind und nicht zu lange unterwegs sind, kann für manche Zwecke die Gummibanddichtung fortbleiben. Die sonst ganz zweckmäßige Verpackung der Kohlenproben in Glasbüchsen mit eingeriebenem Stopfen führt wegen des erheblichen Glasgewichtes häufig dazu, das an sich meist etwas knappe Kohlenquantum noch mehr zu verringern. Für wiederholte Versendung sehr geeignet erwiesen haben sich holzummkleidete Zinkkästen, deren mit Gummidichtung versehene Deckel durch Schrauben gegen einen schmalen Rand des Zinkkastens gepreßt wird, weil hier jede Verpackung wegfällt und sie selbst bei sehr schonungslosem Gebrauch gut aushalten (Fig. 2).

Vor der eigentlichen Untersuchung ist es meist nötig,

die Kohle von einem Teile des Wassers zu befreien, schon weil sonst Wasserverluste bei den einzelnen Operationen unvermeidlich wären. Wird diese Vortrocknung nicht weit genug getrieben, so geschieht es leicht, daß bei dem Briktieren der Kohle (für die calorimetrische Untersuchung) Wasser herausgepreßt wird, wovon man sich leicht durch Unterlegen eines Stück Fließpapiere unter die Preßform überzeugen kann. Die calorimetrischen Untersuchungen fallen unter diesen Umständen natürlich wesentlich zu hoch aus.

Das Trocknen der Kohleprobe erfolgt am besten durch Ausbreiten der gewogenen Probe auf einem Bogen Pergamentpapier, der auf einer mittelstarken Pappe liegt. Den beim Trocknen an der Luft eintretenden Verlust bezeichnet man als Grubenfeuchtigkeit. Der so erhaltene Wert ist natürlich abhängig von der Trockendauer, von der Temperatur und dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft. Aus diesem Grunde verzichten manche Analytiker überhaupt auf die Ermittlung der Grubenfeuchtigkeit und geben nur die Gesamtfuchtigkeit an. Meines Erachtens ist aber doch die Bestimmung der Grubenfeuchtigkeit schon deshalb nicht selten von erheblichem Werte, weil sie ermöglicht, zu erkennen, ob eine Kohle vielleicht schon durch Lagern vorgetrocknet war. Auch die Unterschiede, die Kohlen aus verschiedenen Becken, z. B. Zwickauer Steinkohle gegen Ruhrkohle zeigen, gehen weit über die erwähnten Differenzen hinaus.

Um für spätere Fälle besser vergleichbare Werte zu erhalten, ist es praktisch, neben die Proben ein Thermometer und ein Hygrometer (ein *L a m p r e c h t* sches Hygrometer genügt hierfür) zu hängen und die Angaben dieser Instrumente täglich ein oder mehrmals, je nach den Schwankungen, zu notieren.

Am besten wäre es natürlich, in einem Luftstrom von bestimmtem Feuchtigkeitsgehalte (der z. B. durch Lösungen von Calciumchlorid oder Schwefelsäure in Wasser leicht herstellbar ist) zu trocknen. Dies ist bei einzelnen Proben leicht durchführbar. Bei einer großen Anzahl gleichzeitig zu behandelnder Proben wird aber die Apparatur zu groß.

Man kann annehmen, daß die Trocknung beendet ist, wenn die Kohle bei mittlerem Feuchtigkeitsgehalte pro Tag noch um ca. 0,3% abnimmt.

Die nun erforderliche Zerkleinerung der Probe erfolgt, wie meines Wissens zuerst *H e m p e l* vorgeschlagen, am besten in einer vollkommen geschlossenen Kugelmühle aus Stahlguß. Die meisten Kohlen kann man auch recht gut in einer der in Laboratorien vielfach gebräuchlichen Kugelmühlen aus Porzellan zerkleinern. Hierbei ist jedoch eine gewisse Vorsicht geboten, indem Holzkohlen und ähnliche Produkte diese Mühlen so erheblich abnutzen, daß ungemein große Fehler entstehen können. So zeigte z. B. eine Holzkohle von etwa 0,9% Asche (Untersuchung der einzelnen Stücke gab Aschewerte zwischen 0,71–1,06%) nach zweistündigem Mahlen in einer Porzellankugelmühle mit Flintsteinfüllung 5,6%, nach vierstündigem Mahlen 12,6% Asche. Holzkohlenbriketts mit 12,3% Asche hatten nach 1 Stunde Mahlen 16,3%, nach zweistündigem Mahlen 22,2% Asche. Eine Osseger Braunkohle mit 5,10% Asche zeigte hingegen nach dreistündigem Mahlen 5,18%, nach achtstündigem Mahlen 5,25% und nach dreizehntündigem Mahlen 5,29% Asche. Das auffallende Verhalten ist um so merkwürdiger, als bei den Holzkohlen das gemahlene Quantum mehrere Kilo betrug, so daß in wenigen Stunden mehrere hundert Gramm Porzellan abgerieben waren. Beim Vermahlen von Holzkohle in einer Kugelmühle aus Stahlguß ergab sich keine in Betracht kommende Erhöhung des Aschegehaltes.

Auch Kugelmühlen aus Hartguß bewähren sich viel weniger gut als Mühlen aus Stahlguß, weil das Material zu spröde ist und kleine Stückchen abgeschlagen werden, die, wenn sie auch nicht die Mittelprobe erheblich fälschen, doch beim zufälligen Hineingelangen in eine der analytischen Proben sehr zerstörend wirken können. Unbrauchbar sind Mühlen und Kugeln aus Gußeisen.

Auch die Form der Mühle ist nicht gleichgültig, wenn auf rasche Reinigung Wert gelegt wird. Auch hier erscheint die gewöhnliche Form der Porzellanmühlen viel weniger praktisch, als die zuerst von *H e m p e l* angegebene und vom Grusonwerk ausgeführte Form: Fig. 3.

²⁾ Z. Ver. d. Ing. 1900, 462.

³⁾ Dingl. Journ. 1902, 371.

Die gemahlene Probe ist nun zur Untersuchung bereit. Bei ihrer Aufbewahrung ist aber — obwohl sie ja nahezu lufttrocken ist — dennoch erhebliche Vorsicht geboten. Es genügt, eine solche Probe in verschlossener Flasche eine Nacht an einem Fenster eines geheizten Raumes stehen zu lassen, um eine so erhebliche Verschiebung des Wassers zu erreichen, daß ganz unerwartet große Unterschiede bei den Resultaten vorkommen können. Es ist dann auch gar nicht so leicht, die Probe wieder zu homogenisieren. Am besten ist in einem solchen Falle die Probe in eine kleine Kugel-

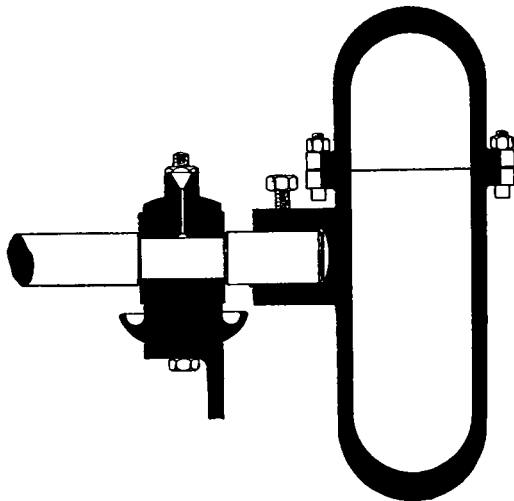


Fig. 3.

mühle zurückzugeben (z. B. eine solche, wie in dieser Z. 12, 597 [1899]) beschrieben), und die Trommel eine halbe Stunde laufen zu lassen.

Die eigentliche calorimetrische Untersuchung wird jetzt allgemein in sog. Bombencalorimetern, also durch Verbrennung in komprimiertem Sauerstoff ausgeführt. Die hierzu erforderliche Apparatur ist vielfach modifiziert worden. Im nachstenden soll ausschließlich die von Hempel herrührende Anordnung berücksichtigt werden, da mit dieser eine die praktischen Bedürfnisse mehr als befriedigende Zuverlässigkeit erreicht werden kann.

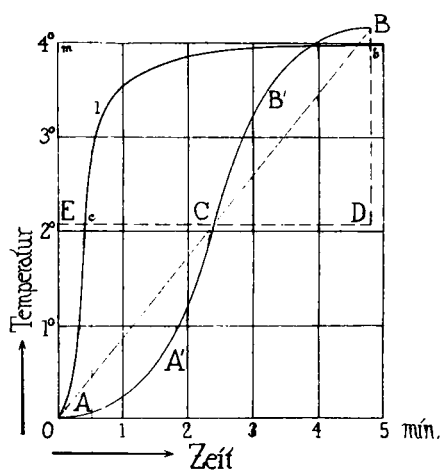


Fig. 4.

Ein Hauptfehler bei calorimetrischen Untersuchungen ist in den Strahlungsverlusten des Instrumentes begründet. Die Verhältnisse liegen bei der Calorimetrie insofern ungünstig, als der bekannte Rumfordsche Kunstgriff nicht benutzt werden kann, da er voraussetzt, daß der Wärmegewinn bis zur Erreichung der Raumtemperatur genau so groß sei als der Wärmeverlust bei der nachfolgenden Überschreitung derselben. Diese Bedingung wäre z. B. erreicht, wenn der Temperaturanstieg der geraden Linie ACB oder z. B. der Kurve AA'CB'B (Fig. 4) entspräche, und die Raumtemperatur bei C läge. In Wirklichkeit hat aber der Anstieg

etwa die Form der Kurve Acb(1), wenn keine Wärmestrahlung vorhanden ist.

Man erkennt aus der Kurvenform ohne weiteres, daß jetzt nicht mehr Flächengleichheit zwischen den Stücken AEC und Dbc besteht, sondern daß der Wärmegewinn viel kleiner als der Wärmeverlust ist, und daß letzterer in erheblichem Maße davon abhängig ist, in welcher Zeit der Temperatursausgleich beendet wird. Aus diesem Grunde berechnet man vielfach die Strahlungsverluste nach einer der bekannten Reduktionsformeln. Will man diese Rechnungen oder graphische Fehlerermittlungen umgehen, so

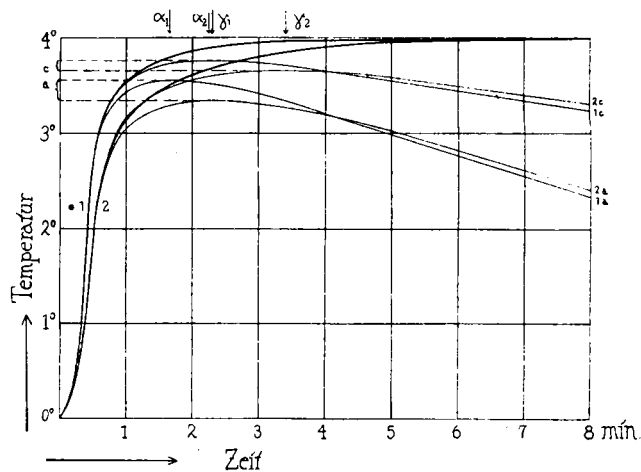


Fig. 5.

bedient man sich des meines Wissens zuerst von Hempel angewandten Kunstgriffes, die Fehler bei der Eichung etwa ebensogroß zu halten, als bei dem Versuch, und dann auf jede Strahlungskorrektur zu verzichten.

Es soll nun untersucht werden, unter welchen Bedingungen man die besten Resultate nach dieser Methode erhält.

Da der Temperaturanstieg sehr rasch erfolgt, liegt es nahe, so zu verfahren, daß man die Anfangstemperatur so wählt, daß die Endtemperatur der des Raumes entspricht. In diesem Falle tritt durch Strahlung nur Wärmegewinn ein, und er ist etwa gleich der Fläche Acbm. Die Bedingun-

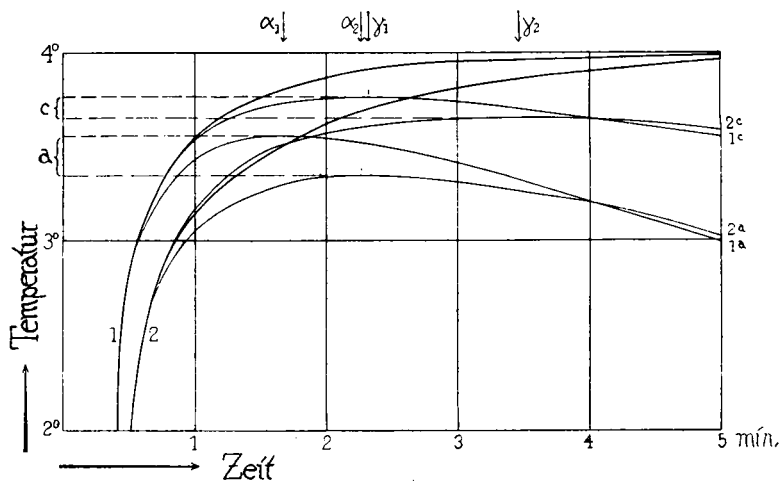


Fig. 6.

gen sind dann insofern günstig, als nur bei steigendem Thermometer beobachtet wird.

Leider ist das Verfahren nicht immer durchführbar, weil man, wenn ein Temperaturanstieg von 4° erreicht werden soll, mit der Anfangstemperatur besonders an schwülen Sommertagen leicht unter den Taupunkt kommt.

Ein Beschlagen des Calorimetergefäßes mit Wasser muß aber natürlich vermieden werden, da die nachträgliche Verdampfung sehr erhebliche Fehler ergeben würde.

Verfügt man über einen Raum, dessen Temperatur sich nur langsam ändert, so ist es sehr bequem, die Anfangstem-

peratur gleich der Raumtemperatur zu wählen, weil man dann ohne weiteres ein größeres Wasserquantum bereit halten kann, das diesen Bedingungen entspricht, so daß man nicht nötig hat, das Calorimeterwasser vorher auf eine bestimmte Temperatur zu bringen. Es ist dann allerdings erforderlich, darauf zu achten, daß auch die Bombe vor dem Einsetzen wieder Raumtemperatur angenommen hat. In vielen Fällen wird man aber für die calorimetrischen Arbeiten sich mit einem Raum begnügen müssen, der einige Stunden nahezu konstante Temperatur hält⁴⁾. In diesem Falle kommt man um das vorherige Temperieren des Calorimeterwassers nicht weg, und man wird zweckmäßig eine Temperatur wählen, die besonders günstig ist.

In Fig. 5 gibt die stark ausgezogene Kurve 1 wiederum den Temperaturanstieg, wenn keine Wärmestrahlung stattfindet. Die Kurve 1a gibt den Verlauf wieder, wenn die Temperatur des Calorimeterswasser anfänglich gleich der Raumtemperatur war. Das Maximum befindet sich bei α_1 . Die Kurve 1^c gibt analog den Verlauf, wenn die Anfangstemperatur 2° unter der Raumtemperatur liegt. Das Maximum liegt bei γ_1 (der Deutlichkeit halber ist in der Zeichnung der Einfluß der Strahlung sehr stark — aber immer in demselben Maßstabe übertrieben). Die Kurven sind erhalten durch Planimetrierung der Strahlungsflächen unter Anwendung des Annäherungsgesetzes der Proportionalität zwischen Temperaturdifferenz und Strahlungsverlust. Durch besondere Versuche ist festgestellt worden, daß auch bei in Frage stehender Apparatur diese Annahme zulässig ist.

Selbstverständlich liegt α_1 wesentlich tiefer als γ_1 . Dieser Umstand aber allein würde aber die Zuverlässigkeit der Methode nicht beeinflussen, wenn immer dieselben Verluste wie bei der Eichung eintreten würden.

Die Verbrennung der Kohlen im Calorimeter erfolgt nun aber nicht immer mit derselben Geschwindigkeit (Vgl. Angew. Chem. 13, 607 [1900]). Bei langsamerer Verbrennung wird nun natürlich die Strahlung verändert, schon weil dann das Maximum später eintritt. Die stark ausgezogene Kurve 2 (Fig. 5) gibt nun den Verlauf einer solchen langsameren Verbrennung wieder, wenn keine Strahlung stattfindet. Die Kurven 2a bzw. 2c stellen den Verlauf des Temperaturanstieges dar, wenn die Anfangstemperatur gleich der Raumtemperatur lag, und wenn letztere 2° höher liegt. Die entsprechenden Maxima sind α_2 und γ_2 . Der Unterschied der Ordinatenhöhe von α_1 und α_2 bzw. γ_1 und γ_2 gibt den Unterschied wieder, der durch die Verlangsamung der Verbrennung in den Ablesungen hervorgerufen wird (a bzw. c).

Man ersieht leicht, daß der Einfluß kleiner, d. h. daß das Resultat richtiger wird, wenn die Anfangstemperatur 2° höher als die Raumtemperatur liegt.

Diese Methode hat aber, noch einen weiteren Vorteil. Wie man aus den Kurven ohne weiteres sieht, ist auch der Unterschied der Abszissen zwischen γ_1 und γ_2 wesentlich größer als zwischen α_1 und α_2 , d. h., es gibt sich im Falle: a die langsamere Verbrennung auch durch die Zeit, in der das Maximum erreicht wird, viel deutlicher zu erkennen, als im Falle: γ . In Fig. 6 ist der besonders in Frage kommende Abschnitt der Deutlichkeit halber noch in einem etwas größeren Maßstabe dargestellt.

Fig. 7 gibt die Verhältnisse wieder für die Fälle, daß die Wassertemperatur 1° (Kurve 1^b bzw. 2^b, Max. β_1 bzw. β_2) bzw. 3° (Kurve 1^d bzw. 2^d, Max. δ_1 bzw. δ_2) tiefer liegt. Die Ordinatendifferenz d schrumpft natürlich noch weiter zusammen, dagegen erfährt die Abszissendifferenz $\delta_1 - \delta_2$ gegenüber $\gamma_1 - \gamma_2$ keine erhebliche Vergrößerung, so daß in dieser Beziehung kein wesentlicher Vorteil mehr besteht.

Ich hatte schon früher (l. c.) mitgeteilt, daß Brennstoffe mit abnorm langsamen Verbrennungen nicht sehr häufig sind, und es wurde damals schon angeführt, daß durch Erhöhung des Sauerstoffdruckes sich die normale Verbrennungsgeschwindigkeit erreichen läßt.

Die Bestimmung der Raumtemperatur durch ein neben das Calorimeter gehängtes Thermometer ist nur angängig, wenn man sicher sein kann, daß das Calorimeter selbst schon diese Temperatur angenommen habe. Vielfach wird

dies nicht ohne weiteres zutreffen. Um sich von der Temperatur des Calorimeters zu überzeugen, genügt es, beim Hempelschen Calorimeter schräg in die Holzwand ein Loch zu bohren (Fig. 8), das eben an der Innenfläche des

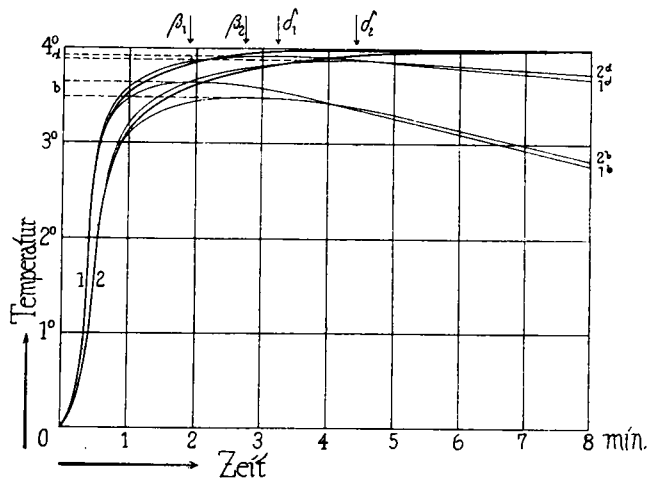


Fig. 7.

Holzbottichs wieder auftritt, so daß ein kleiner Teil eines in das Loch gesteckten Zehntelgradthermometers sichtbar wird.

Kleine (1°- oder auch 1,5°)-Differenzen zwischen diesem Thermometer und der umgebenden Luft sind, wie zahlreiche

Versuche gelehrt haben, belanglos. Man setzt als Raumtemperatur dann die Angabe des Thermometers im Loche. Größere Differenzen, die im allgemeinen nur im strengen Winter am Morgen auftreten, wenn die Zimmertemperatur relativ rasch steigt, kann man leicht beseitigen, wenn man das Calorimetergefäß einige Zeit entfernt. Sind die Differenzen sehr groß, so hilft man sich durch Eingießen von lauem Wasser in das eingesetzte Calorimetergefäß und überläßt, wenn der Zweck erreicht ist, den Apparat nach der Entleerung einige Zeit sich selbst.

Zur Messung des Temperaturanstieges dient meines Erachtens am zweckmäßigsten ein $\frac{1}{50}$ ° Thermometer, das das Skalenintervall von 10–30° umfaßt und mit einem verlängerten Stiel versehen ist, so daß das Quecksilbergefäß etwa mit Mitte des Wasserinhaltes endet. Das Thermometer muß, wenn man die Teilung ausnutzen will, in sich nach der Methode des wandernden Fadens kalibriert sein. (Bei der gewöhn-

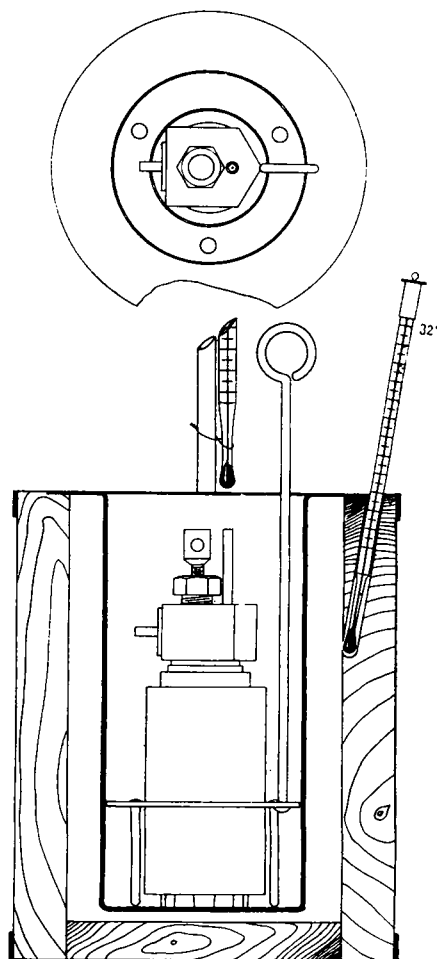


Fig. 8.

⁴⁾ Diesen Anforderungen genügt schon hinlänglich ein zwischen beheizten Zimmern gelegener unbeheizter Raum.

lichen Vergleichung durch die P. T. R. werden die Werte auf $0,01^\circ$ abgerundet angegeben.) Man kann dann leicht $0,002^\circ$ schätzen. Zur Ablesung genügt eine gute Lupe⁵⁾. Es ist für die Ablesung nur günstig, wenn die Lupe am Rande verzeichnet. Man stellt die Lupe dann so, daß der Teilstrich, an dem der Faden steht, als Gerade erscheint (bzw. daß die beiden den Faden eingrenzenden Teilstriche entgegengesetzt durchgebogen erscheinen), und vermeidet so auf sehr einfachem Wege parallaxtische Fehler.

Es ist vielfach vorgeschlagen worden, Beckmannsche Thermometer (in $0,01^\circ$ geteilt) zu verwenden. Der hierdurch erreichte Vorteil einer genaueren Ablesung ist aber nur scheinbar, da der Gradwert von der Quecksilberfüllung abhängig ist und bei der Eichung durch die P. T. R. dieser Wert, der natürlich jedesmal bei der Korrektur berücksichtigt werden muß, nur bis auf $\frac{1}{1000}$ des Wertes bekannt ist, so daß auch der endgültige Wert nicht genauer werden kann. Dieselbe Fehlergrenze wird aber bei 4° Temperaturanstieg auch leicht mit $\frac{1}{50}^\circ$ -Thermometer erreicht, daß in seiner Anwendung viel bequemer ist. Um zu vermeiden, daß die Lage des Thermometers zur Bombe wechsle, bedient man sich beim Einsetzen der Bombe einer Leere, die vor dem Eingießen des Wassers entfernt wird. Die Form der Leere geht aus Fig. 8 hervor.

Damit sich die Bombe nachträglich beim Anfügen der Zündungsleitung nicht verschiebt, ist es zweckmäßig, den isolierten Pol in ein ganz kleines Kupfergefäß mit Quecksilberenden zu lassen und in dieses den amalgamierten Zuleitungsdraht zu tauchen. Die andere Zuführung erfolgt am einfachsten durch das Calorimetergefäß selbst.

Zur Zündung wird häufig ein elektrisch erhitzter Eisendraht benutzt, dessen glühende Oxydperlen das Kohlebrikett zum Verbrennen bringen. Diese Methode ist — für emaillierte Bomben wenigstens — nicht zu empfehlen, weil das sehr heiße Oxyduloxyd leicht die Emaille schadhaf macht. Viel besser ist die Verwendung eines in das Kohlebrikett nach H e m p e l s Vorschlag eingepreßten dünnen Zwirnsfadens als Zwischenträger, und die Zündung dieses Fadens durch einen Platindraht. Benutzt man einen Platindraht von 0,1 mm Durchmesser, und schaltet man eine kleine 6 Volt-Batterie (3 Akkumulatoren)⁶⁾ vor, so erfolgt fast augenblickliches Durchbrennen des Drahtes. Die Temperaturerhöhung durch die Joulesche Wärme ist sehr gering und konstant, und die Kosten sind, selbst wenn einmal ein Draht nach dem Gebrauch weggeworfen wird, nicht sehr groß (etwa 5 Pf.).

Die Eichung des Calorimeters muß bei dem beschriebenen Verfahren natürlich unter genau denselben Verhältnissen, wie bei der Calorimetrie der Brennmaterialien erfolgen.

Nach dem bekannten Prinzip, daß es stets vorteilhaft ist, sich bei der Eichung tunlichst den beim Gebrauch eines Instrumentes gegebenen Bedingungen anzuschließen, scheint es auch hier günstig, ein gut definiertes Brennmaterial zu wählen, und als solches kommt wohl ausschließlich der reine Kohlenstoff in Form der Holzkohle oder Zuckerkohle in Betracht. Am einfachsten ist natürlich die Verwendung von Holzkohle. Es erschien nun interessant, Holzkohle zu untersuchen, die bei verschiedenen Temperaturen geglüht war. Es ergaben sich hierbei folgende Werte:

Glühen der Kohle	Calorimeterwert	Mittel aus
Im Holzkohlenfeuer (schwach) . . .	1521	3 Vers.
Dgl. stärker	1545	3 Vers.
Im heftigsten Koksgebläsefeuer . . .	1584	2 Vers.

Bei diesen Versuchen war die Holzkohle unter Bedeckung mit Kohlepulver einfach in einem Tiegel geglüht, und die Stücke noch warm in Wägegläschen gefüllt worden.

⁵⁾ Ich benutze eine mittels eines Korkstopfens an das Thermometer selbst befestigte Zeißsche Lupe mit 10facher Vergrößerung.

⁶⁾ Steht Wechselstrom aus einem Netz zur Verfügung, so empfiehlt sich die Benutzung eines kleinen (100 Watt-)Transformators (bei Koch & Sterzel in Dresden für 20 M käuflich). Voraussichtlich genügt auch ein auf 8 Volt geschalteter Klingeltransformator. Der Stromverbrauch ist, wenn der Ausschalter im primären Kreis liegt, praktisch gleich Null.

Das Gewicht der Kohlestückchen wurde gleich nach dem Abglühen der Kohlestücke festgestellt, so daß die Kohle nicht viel Zeit hatte, Gase aus der Luft aufzunehmen⁷⁾.

Die beobachteten Erscheinungen gaben Veranlassung zur Wiederholung der Versuche bei gleichzeitiger Messung der Glühhitze durch in den Ofen mit eingesetzte Princepslegierungen. Da vorausszusehen war, daß bei nicht zu starkem Erhitzen die Kohlen noch Wasserstoff enthalten würden, wurde bei jeder Glühoperation ein Teil der Stücke elementaranalytisch untersucht. Um zu vermeiden, daß die Kohlen Wasserdampf aus der Luft, der dann mit als Wasserstoff berechnet würde, absorbieren, verfuhr man bei diesen Versuchen so, daß die noch heißen Kohlestückchen in ein Wägeröhrchen gesteckt wurden, das sich in einem zum Teil mit scharf getrocknetem Chlorcalcium gefüllten etwas weiten Rohr befand, durch welches ein trockener Luftstrom floß. Ebenso leitete man während des Überführens des Kohlestückchens in das Elementarrohr einen trockenen Luftstrom von hinten hindurch.

Diese Versuche ergaben folgende Zahlen:

Maximal-Temp.	1400°		1200°			1050°		
C	99,07	99,21	98,68	—	98,27	97,88	97,74	97,71
H	0,08	0,09	0,20	0,17	0,18	0,28	0,26	0,26
Asche	0,93	0,71	0,62	—	—			
Calorimetr. Effekte	8029		7989			8021		
	8032		7953			8025		
	8041		8064			7809		
	8045		8006					
			8013					
Mittel:	8037		8005			7952		
Mittlere Fehler . .	0,09%		0,5%			1,5%		
Wahrscheinl. Fehler	0,06%		0,3%			1,0%		

Diese Werte wurden von Herrn Dr. Richter auf meine Veranlassung mit ganz außerordentlicher Sorgfalt ermittelt.

Man erkennt aus diesen Versuchen sofort, daß der Heizwert der Holzkohle mit der Glühtemperatur steigt, und die Elementaranalysen zeigen, daß bei den Temperaturen von 1200° die Kohle noch recht erhebliche Wasserstoffmengen enthält. Dieser Wasserstoffgehalt genügt aber nicht, um einen hohen Heizwert zu geben, weil dann gleichzeitig noch relativ viel mehr Sauerstoff bzw. Stickstoff vorhanden ist.

Überraschend ist der Umstand, daß der calorimetrische Effekt bei den schwachgeglühten Kohlen viel stärker schwankt als bei den stark geglühten. Diese Erscheinung findet ihre zwangloseste Erklärung in der Inhomogenität der Holzkohle selbst, die sich ja schon durch die Jahresringe erkennen läßt. Bei den hohen Glühtemperaturen gleicht sich nun die Inhomogenität besser aus, sei es, daß die Unterschiede der Zusammensetzung bei der Annäherung zum reinen Kohlenstoff an und für sich mehr und mehr verschwinden, sei es, daß die verminderte Absorptionsfähigkeit für Gase die Ursache ist.

Für die Eichung der Calorimeter ist weiter eine ganze Anzahl von Substanzen vorgeschlagen worden.

Die Forderungen, die wir an einen geeigneten Körper stellen müssen, sind: Er soll sich

1. leicht vollständig, genügend rasch auch bei Drucken von 12–15 Atmosphären verbrennen lassen,
2. leicht in reinem Zustande darstellbar sein,
3. leichte Kontrolle der Reinheit ermöglichen,
4. nicht hygroscopisch sein.

Diesen Anforderungen entspricht ausgezeichnet der Rohrzucker. Aus dem sehr reinen Handelsprodukt Raffinade läßt sich aus schwach saurer Lösung (Salzsäure oder Essigsäure) mit Alkohol in der Kälte bei kräftigem Rühren

⁷⁾ Die im Gebläse geglühte Kohle war nur schwer entzündbar und gab beim Aufwerfen auf den Tisch einen hellen Ton — ein Hinweis, daß wohl teilweise Grafitbildung eingetreten ist. Hiermit stimmt das Sinken der Verbrennungswärme überein.

leicht ein fast völlig reines, feinkörniges Produkt erhalten, das man am besten unter Vorlage von Chlorcalcium und Schwefelsäure bei recht hohem Vakuum (womöglich Quecksilberluftpumpe) trocknet. Das so erhaltene Pulver verträgt dann auch ein Trocknen bei höherer Temperatur ohne Zersetzung, während Zucker, der noch etwas feucht ist, hierbei gern etwas Caramel bildet.

Da der Rohrzucker schmilzt, muß das Zuckerbrikett in ein kleines Platinschälchen, das in dem Tonschälchen des Hempelcalorimeters reichlich Platz hat, gestellt werden. Es ist, wie Versuche gezeigt haben, nicht angängig, das Tonschälchen direkt durch ein Platinschälchen zu ersetzen, wenn man nicht auch sonst diese Anordnung, welche wegen der besseren Wärmeübertragung vorteilhaft ist, benutzen will.

Wie außerordentlich präzise die Resultate ausfallen, geht aus nachstehenden Eichungswerten mit Rohrzucker hervor:

	Calorimeter I	Calorimeter II
	1541,5	1573,0
	1538,6	1571,9
	1540,1	1573,5
		1572,5
Mittel:	1540,1	1572,7
Mittl. Fehler	0,09%	0,04%
Wahrsch. Fehler:	0,06%	0,03%

Die zuletzt angeführten Zahlen sind nicht von mir, sondern von einem meiner Assistenten gewonnen worden.

Es ist wohl selbstverständlich, daß die angegebenen Werte alle bei der Eichung überhaupt erhaltenen darstellen.

Man erkennt aus diesen Ergebnissen, daß sich leicht mit der Methode Übereinstimmungen erzielen lassen, die bei chemisch analytischen Arbeiten nur selten sind.

Man konnte nun der Ansicht sein, daß eine so große Zuverlässigkeit gar nicht erstrebt zu werden brauche, da schon die Probenahme bei festen Brennstoffen leicht 0,1–0,2% Fehler in Asche, und bei Braunkohlen etwa ebensoviel in der Feuchtigkeit ergibt. Hier ist jedoch zu bedenken, daß eine so erhebliche Genauigkeit z. B. erforderlich wird, wenn der calorimetrische Effekt aus einer Differenz ermittelt werden muß, wie dies z. B. bei der Untersuchung von tierischen Stoffwechselprodukten geschieht.

Aber auch bei Brennstoffuntersuchungen ist eine weitgehende Genauigkeit insofern von Vorteil, als dadurch zufällige Fehler viel leichter erkannt werden können als bei einer Latitüde von 50 oder mehr Calorien.

Die angegebene Methode erfordert weiter, daß die bei den Versuchen im Calorimeter erzeugte Wärmemenge ebenso groß sei, als die bei Eichung entwickelte. Als zweckmäßigen Betrag halte ich für beides eine Temperaturerhöhung um 4° bei einer Wasserfüllung von 1200 ccm. Bei einiger Erfahrung gelingt es leicht, die Einwäge so zu bemessen, daß die Abweichung hiervon nicht mehr als $\pm 0,1$ – $0,15^\circ$ beträgt. Ist zufällig die Differenz ein wenig größer, so kann man sich so helfen, daß man bei der Kontrollanalyse die Einwäge so bemißt, daß eine etwa ebensogroße Abweichung mit dem entgegengesetzten Vorzeichen auftritt. Das arithmetische Mittel aus den beiden Ergebnissen entspricht dann sehr nahe dem wahren Werte.

Im allgemeinen kann man annehmen, daß eine Abweichung vom Mittelwert von +6 Cal. bei Braunkohlen und +10 Cal. bei Steinkohlen nicht überschritten werden darf.

Mit der calorimetrischen Untersuchung wird gewöhnlich die Bestimmung der Asche und der hygroskopischen Feuchtigkeit verknüpft.

Die Ermittlung des Aschegehaltes erfolgt im schrägliegenden Platintiegel oder bei einer großen Anzahl von Analysen bequemer in Veraschungsschälchen in der Muffel. Schwierigkeiten entstehen eigentlich nur bei erheblichen Gehalten von Calciumcarbonat und -sulfat, wie er nicht zu selten bei Torfen auftritt. In diesem Falle enthält die Asche gewöhnlich Ätzkalk neben Carbonat. Man kann in diesem Falle bei höherer Temperatur zu Oxyd glühen;

dies entspricht wohl am besten der Praxis. Will man in Carbonat zurückverwandeln, so läßt man die feuchten Ascheproben über Nacht in einem mit Kohlensäure gefüllten Exsiccator stehen, trocknet dann und glüht gelinde. Verglühen mit Ammoniumcarbonat, wie es für Pflanzenaschen vorgeschlagen wurde, ist nicht angängig, weil ein Teil des Gipses in Carbonat übergeht.

Zur Bestimmung des hygroskopischen Wassers genügt bei technischen Analysen im allgemeinen das Trocknen im Trockenschrank, also bei Luftzutritt, weil der bekannte Einfluß der Oxydation das calorimetrische Endresultat nur wenig beeinflusst, selbst wenn man das Gesamtwasser aus dem durchschnittlichen Wasserstoffgehalt der betreffenden Kohlesorte berechnet. Dies zeigt sich schon bei Betrachtung der Endformel:

$$H = \frac{[K - (9h \frac{100 - a - f}{100} + f)g](100 - g)}{100} - 6g \text{ Cal.}$$

Hierbei bedeutet:

K calorimetrischer Effekt der lufttrockenen Kohle in Cal.
a Asche in Prozenten, } lufttrockene Kohle
f hygroskopische Feuchtigkeit in Prozenten }
g Grubenfeuchtigkeit der Kohle
h Wasserstoffgehalt bezogen auf wasser- und aschefreie Substanz.

Wurde die lufttrockene Kohle elementaranalytisch untersucht, so kommt in der Endformel, wenn w das elementaranalytisch gefundene Gesamtwasser in % darstellt

$$H = \frac{(100 - g)(K - 6w)}{100} - 6g \text{ Cal.}$$

das hygroskopische Wasser gar nicht vor.

Der Vollständigkeit halber sei zum Schluß auch die Formel für die Feuchtigkeiten und den Aschegehalt in der grubenfeuchten Kohle mitgeteilt.

$$\text{Asche} = \frac{a(100 - g)}{100} \%$$

$$\text{Gesamtwasser} = g + \frac{(100 - g)f}{100} \%$$

Bei den obigen Formeln ist der Einfluß des Schwefels und der Salpetersäurebildung nicht berücksichtigt.

Will man — obwohl in technischen Feuerungsanlagen sicher ein Teil des Schwefels zu Schwefelsäure verbrennt, die Korrektur auf Dioxid anbringen, so sind noch für jedes Prozent flüchtigen Schwefels 22 Calorien abzuziehen.

Die Korrektur für Salpetersäurebildung ist, wenn nicht sehr hoher Sauerstoffdruck angewendet wird, meist unerheblich. [A. 111.]

Über den Nachweis des Kaliums mit Weinsäure.

Von Dr. H. RECKLEBEN.

(Mitteilung aus dem Lab. f. angew. Chemie d. Univers. Leipzig.)

(Eingeg. 30./5. 1913.)

Zur Vermeidung einer übersättigten Lösung beim Nachweis des Kaliums als Hydrotartrat empfiehlt L. W. Winkler¹⁾, die Weinsäure in Pulverform anzuwenden, da diese stets minimale Spuren von Weinstein enthalte und somit eine Impfung der Versuchsflüssigkeit veranlasse.

Gegen diese Vorschrift bei der qualitativen Analyse hege ich insofern Bedenken, als bei nicht richtiger Einhaltung der Konzentrationen entweder auch das Kaliumhydrotartrat gelöst oder infolge ungelöst bleibender Weinsäure trotz Abwesenheit von Kaliumionen eine positive Reaktion vor-

¹⁾ Angew. Chem. 26, I, 208 (1913).