

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die chemische Technologie der Brennstoffe

Chemischer Theil

Fischer, Ferdinand

1897

Wärmetönung

W ä r m e t ö n n u n g.

Wärmeeinheit. Als Einheit für die Berechnungen der Wärmeentwicklungen und Wärmebindungen gilt für wissenschaftliche Zwecke die Wärmemenge, welche erforderlich ist, 1 g Wasser von 0 auf 1° zu erwärmen; dieselbe wird mit *cal.* bezeichnet. Berthelot u. A. verwenden eine 1000 mal größere Einheit, welche mit *Cal.* bezeichnet wird. Ostwald dagegen empfiehlt als Wärmeeinheit (*K*) diejenige Wärmemenge, welche 1 g Wasser von 0 bis 100° erwärmt. Unter Berücksichtigung der specifischen Wärme des Wassers (S. 65 und 403) ist $K = 100,6 \text{ cal.}$ bzw. 100 mal so groß als die specifische Wärme des Wassers zwischen 15 und 18°.

Für technische Zwecke wählt man als Gewichtseinheit 1 *k* Wasser und da die Brennwerthbestimmungen thatsächlich bei 15 bis 20° ausgeführt werden, so ist für vorliegenden Zweck eine technische Wärmeeinheit (*w*) diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, 1 *k* Wasser (bei etwa 15°) um 1° zu erwärmen; eine Umrechnung auf die wissenschaftliche Wärmeeinheit (Wasser von 0 bis 1°) ist wohl nie erforderlich. 100 *w* werden passend mit *hw*¹⁾ (Hektowärmeeinheit) bezeichnet²⁾.

Brennwerth und Bildungswärme. Grundlegend für die weiteren Berechnungen ist der Brennwerth von Kohlenstoff und Wasserstoff.

Favre und Silbermann³⁾ fanden mit dem, S. 152 beschriebenen, Calorimeter in fünf Versuchen für 1 *k* Holzkohle 8035 bis 8113, im Mittel 8086 *w*, dann in sechs Versuchen 8070 bis 8089, im Mittel 8080 *w*. Ferner für

Zuckerkohle	8040 <i>w</i>
Gasretortenkohle	8047 „
Hochofengraphit	7762 „
Graphit	7797 „
Diamant	7770 u. 7824 „ ⁴⁾ .

¹⁾ Entsprechend 1 Hektoliter: 1 hl = 100 l, bzw. 1 *hk* = 100 *k*. — ²⁾ Somit 1 *hw* = 100 *w* = 1000 *K* = 100 *Cal.*; vergl. Fischer's Jahrb. 1883, 457; Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, 679. — ³⁾ Ann. chim. phys. (1852) 34, 411 bis 424. — ⁴⁾ Specifische Wärme nach Regnault:

Holzkohle	0,2415,
Retortengraphit	0,2036,
Graphit	0,2019,
Diamant	0,1496.

Scheurer-Kestner (S. 398) fand für Holzkohle 8103 *w*, Schwachhöfer (daf. S. 395) für Zuckerkohle (mit 97,27 Proc. Kohlenstoff) 7946 bis 8009 *w*.

Berthelot und Petit¹⁾ fanden mit der calorimetrischen Bombe (S. 404) für

Holzkohle	8137 <i>w</i>
Graphit, Krystalle aus Gußeisen . .	7901 „
Diamant	7859 „

Favre und Scheurer geben keine Analyse der verwendeten Holzkohle; Berthelot²⁾ gibt an, die Kohle sei bei Rothgluth mit Chlor gereinigt, frei von Wasserstoff und aschenfrei berechnet. Die von Ersteren verwandten Proben enthielten jedenfalls noch Sauerstoff und Wasserstoff, selbst die mit Chlor behandelte wird wohl nicht völlig frei davon gewesen sein. Der Brennwerth des wirklichen amorphen Kohlenstoffes ist demnach noch nicht bekannt, doch kommt der von Berthelot angegebene Werth dem wirklichen Brennwerth jedenfalls am nächsten.

In der wissenschaftlichen Thermochemie³⁾ wird die Verbrennungswärme des Diamant zu Grunde gelegt, bezogen auf das Atomgewicht ($12 \times 7859 \text{ w} = 943 \text{ hw}$), in der technischen Chemie meist die des amorphen Kohlenstoffes. Nehmen wir hierfür 8100 bezw. für $12 \text{ k} = 972 \text{ hw}$ oder 8137 bezw. für $12 \text{ k} = 976 \text{ hw}$, so würden sich z. B. ergeben in *hw*:

	I.	II.	III.
C + O ₂ = CO ₂ =	943	972	976
CO + O = CO ₂ =	682	682	682
C + O = CO ⁴⁾ =	261	290	294

Da in den Feuerungen keinesfalls Diamantkohlenstoff, wohl aber Holzkohle und Koks vorkommen, so wird man der Wirklichkeit wohl am nächsten kommen, wenn man 8137 *w* bezw. 976 *hw* für 12 k Kohlenstoff rechnet.

Der Brennwerth des Wasserstoffes wurde, wie bereits S. 258 erwähnt, wiederholt bestimmt. Neuerdings fand Wig⁵⁾ mit der Berthelot'schen Bombe 34138 und 34184 *w* für 1 k , Berthelot und Matignon⁶⁾ für H₂ = 681,5 *hw* für constantes Volum bezw. 689,9, abgerundet 690 *hw* für constanten Druck, somit 34500 *w* für 1 k Wasserstoff bezw. auf flüssiges Wasser und 29100 *w* bezw. auf Wasserdampf von 20°. Auch für Kohlenoxyd und Methan sind die Werthe von Berthelot (S. 261) am wahrscheinlichsten.

Der Brennwerth für Benzoldampf ist nach Thomsen 7993 *hw*, nach Stohmann (Journ. prakt. Chem. 40, 77) 7792 *hw*, die Verdampfungswärme 88,23 *hw*, somit Brennwerth des Benzoldampfes 7704 *hw*; früher

¹⁾ Ann. chim. phys. (1890) 18, 89 bis 103. — ²⁾ Berthelot, Praktische Anleitung zur Ausführung thermochemischer Messungen; deutsch von Siebert (Leipzig 1893) S. 84. — ³⁾ Vergl. W. Ostwald, Chemische Energie (Leipzig 1893), S. 172. — ⁴⁾ Die Wärmeentwicklung bei der Verbrennung des Kohlenstoffes zu Kohlenoxyd läßt sich nicht messen; sie wird aus der vollständigen Verbrennung (s. o.) durch Abzug des Brennwerthes des Kohlenoxyds (682) berechnet. — ⁵⁾ Compt. rend. 99, 187; 100, 440. — ⁶⁾ Compt. rend. 116, 1335.

(daf. 33, 256) für Benzoldampf 7875 *hw*, während Berthelot 7832 *hw* fand. Man wird daher 7860 *hw* rechnen können oder 7536 bezw. auf Wasserdampf von 20°.

Die Berechnung der Vorgänge in Gaserzeugern u. dergl. bezw. der Bildungswärme werden zur besseren Uebersicht auf Atom- bezw. Moleculargewichte in Kilogrammen bezogen, somit nach S. 408 für *C* 976 *hw* eingesetzt.

Folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Brennwerthe der wichtigeren Stoffe nach Fabre und Silbermann¹⁾, Stohmann²⁾ und Berthelot³⁾:

	Fabre	Stohmann		Berthelot	
	1 <i>k</i> = <i>w</i>	1 Mol. = <i>hw</i>	1 <i>k</i> = <i>w</i>	1 Mol. = <i>hw</i>	1 <i>k</i> = <i>w</i>
Methylalkohol, CH ₄ O . . .	5 307	1 706	5 331	—	—
Aethylalkohol, C ₂ H ₆ O . . .	7 184	3 246	7 056	—	7 068
Schwefelkohlenstoff, CS ₂ . .	3 400	—	—	2 469	3 250
Benzol, C ₆ H ₆	—	7 798	9 997	—	9 949
Benzol, gasfrei	—	7 875	10 096	—	10 041
Phenol, C ₆ H ₆ O	—	—	—	7 365	—
Naphthalin, C ₁₀ H ₈	—	12 336	—	12 439	—
Anthracen, C ₁₄ H ₁₀	—	16 943	—	17 062	—
Paraffin	—	—	11 140	—	—
Wachs	10 496	—	—	—	—
Talg (Ochs, Schaf)	—	—	9 500	—	—
Rüböl	—	—	9 619	—	—
Stearinsäure, C ₁₈ H ₃₆ O ₂ . . .	9 717	27 118	9 550	—	—
Cellulose ⁴⁾ , C ₆ H ₁₀ O ₅	—	—	4 185	6 818	4 210
Schwefel (zu SO ₂)	2 221	—	—	693	2 170

Man erleichtert die Uebersicht aber ganz bedeutend, wenn man alle Gase nicht nach dem Gewicht, sondern nach dem Volum in Rechnung setzt. Schon vor etwa 20 Jahren zeigte Verf.⁵⁾, wie sehr manche stöchiometrische Berechnungen durch Einführung der Zahl 22,3⁶⁾ vereinfacht werden können. Auch

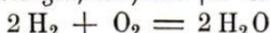
1) Vergl. S. 152. — 2) Zeitschr. f. physik. Chem. 1888, 29; Journ. f. prakt. Chem. 22, 223; 31, 273; 33, 464; 40, 77 u. 128; 42, 361; 45, 305; 49, 106. — 3) Compt. rend. 90, 1240, 1449; 91, 188, 256, 737, 781; 99, 1097; 102, 1211, 1284; Bull. soc. chim. 35, 422. — 4) Vergl. Fischer's Jahresber. 1893, 5. — 5) Ferd. Fischer, Stöchiometrie (Hannover 1875). — 6) Nach den Berechnungen von Lajch (Poggend. Ann. 3. Erg. 346) wiegt 1 Liter Sauerstoff in Berlin 1,430279 g, folglich

$$\frac{2 \times 15,96}{1,43028} = 22,32.$$

Von allen Gasen und Dämpfen ist daher

$$\begin{aligned} \text{Mol.-Gew. in kg} &= 22,3 \text{ cbm,} \\ \text{„ „ g} &= 22,3 \text{ Liter,} \\ \text{„ „ mg} &= 22,3 \text{ ccm.} \end{aligned}$$

für die Berechnung des Brennwerthes von Dämpfen eignet sich diese Zahl vorzuziehlich¹⁾, sowie für manche thermochemische Berechnungen²⁾. Bei der Verbrennung von Kohlenstoff: $C + O_2 = CO_2$, z. B. geben 12 kg Kohlenstoff mit 22,3 cbm Sauerstoff 22,3 cbm Kohlenensäure; dagegen bei der Kohlenoxydbildung: $C + O = CO$ geben 12 kg Kohlenstoff mit 11,15 cbm Sauerstoff 22,3 cbm Kohlenoxyd, oder 1 kg Kohlenstoff mit 4,43 cbm atmosphärischer Luft³⁾ 5,35 cbm theoretisches Generatorgas. Beim Verbrennen von Kohlenstoff in atmosphärischer Luft muß daher die Summe von Kohlenensäure und Sauerstoff 21 Proc. betragen, während für Wasserstoff

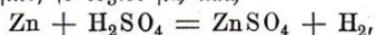


für je 4 kg Wasserstoff 22,3 cbm Sauerstoff verbraucht werden, um 36 kg Wasser zu bilden⁴⁾. In derselben Weise wird auch der Brennwerth der Gase auf je 1 cbm berechnet, z. B. für Kohlenoxyd

$$68200 : 22,3 = 3058.$$

1 cbm Kohlenoxyd hat demnach einen Brennwerth von 3058 w. Darnach ergibt sich folgende Tabelle für den praktischen Gebrauch⁵⁾:

Soll daher z. B. berechnet werden, wie viel Zink und Schwefelsäure zu 100 cbm Wasserstoff erforderlich sind, so ergibt sich nach



$$22,3 : 100 = 65 : x \text{ k Zink,}$$

$$22,3 : 100 = 98 : x \text{ k Schwefelsäure.}$$

¹⁾ Fischer's Jahresber. 1882, 1143; 1887, 158. L. Meyer hat später (Ver. deutsch. Ges. 1889, 883) dasselbe Verfahren angewendet. — ²⁾ Fischer's Jahresber. 1888, 458.

³⁾ Luft enthält auf 1 cbm Sauerstoff 3,76 cbm Stickstoff

"	"	"	2	"	"	7,52	"	"
"	"	"	3	"	"	11,29	"	"
"	"	"	4	"	"	15,05	"	"
"	"	"	5	"	"	18,81	"	"
"	"	"	6	"	"	22,57	"	"
"	"	"	7	"	"	26,33	"	"
"	"	"	8	"	"	30,10	"	"
"	"	"	9	"	"	33,86	"	"

⁴⁾ Dieser Umstand ist für die Controle von Gasanalysen wichtig, wie Verf. (Fischer's Jahresber. 1887, 200) bei Besprechung der Gasanalysen des Schlesischen Dampfkehlvereins (Minjen) u. a. gezeigt hat. Für eine Kohle z. B. mit

Kohlenstoff	84 Proc.
Wasserstoff	4 "
Sauerstoff	8 "
Asche, Wasser u. dergl.	4 "

kommen bei der Verbrennung in Betracht für 1 kg 0,84 kg Kohlenstoff und 0,03 kg Wasserstoff. Für je $7 \times 22,3$ cbm Kohlenensäure wird daher $0,75 \times 22,3$ cbm Sauerstoff für die Analyse verschwinden. Enthalten daher die Feuerungsgase 14 Proc. Kohlenensäure, so müssen bei vollständiger Verbrennung im Mittel noch 5,5 Proc. Sauerstoff vorhanden sein. Nach dem Aufgeben frischer Kohle wird der Sauerstoffgehalt verhältnißmäßig geringer (4 bis 5 Proc.), nach der Entgasung aber höher (6 bis 7 Proc.) sein. Analysen, welche diesen Bedingungen nicht entsprechen, sind falsch und daher mit größerer Vorsicht (vergl. Fischer's Jahresber. 1887, 202) zu wiederholen; aus denselben Folgerungen zu ziehen, wie es z. B. Böckel (Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, 599) that, ist mindestens unvorsichtig.

⁵⁾ Vergl. Fischer's Jahresber. 1882, 1143.

	Mol.-Gew.	Wasser von 0° als Verbrennungsproduct		Wasserdampf von 20° als Verbr.-Prod.	
		1 Mol.	1 cbm	1 Mol.	1 cbm
		<i>hw</i>	<i>w</i>	<i>hw</i>	<i>w</i>
Benzoldampf, C ₆ H ₆	78	7860	3 525	7536	33 800
Propylen, C ₃ H ₆	42	5000	22 420	4676	20 970
Aethylen, C ₂ H ₄	28	3412	15 300	3196	14 330
Methan, CH ₄	16	2135	9 580	1919	8 610
Wasserstoff, H ₂	2	690	3 094	582	2 610
Kohlenoxyd, CO	28	682	3 058	682	3 058

Die Bildungswärme einer Verbindung ergibt sich aus der Differenz der Verbrennungswärme derselben und der der Elemente. So ergaben die Bombenversuche von Berthelot und Maignon für constanten Druck:

	Verbrennungswärme <i>hw</i>	Bildungswärme <i>hw</i>
Wasserstoff, H ₂	690	—
Kohlenoxyd, CO	682	+ 261
Methan, CH ₄	2135	+ 187
Aethan, C ₂ H ₆	3723	+ 233
Acetylen, C ₂ H ₂	3157	— 581
Aethylen, C ₂ H ₄	3412	— 146
Propylen, C ₃ H ₆	4993	— 94
Propan, C ₃ H ₈	5284	+ 305

Bei der Berechnung der Bildungswärme ist hier der Kohlenstoff als Diamant (vergl. S. 408) berechnet, daher



Wird aber Berthelot's Werth für amorphen Kohlenstoff angenommen:



so ergeben sich folgende Verhältnisse:

	Brennwerth der Verbindung	Elemente	Bildungswärme
CO	682	976	+ 294
CH ₄	2135	2356	+ 221
C ₂ H ₆	3723	4022	+ 299
C ₃ H ₈	5284	5688	+ 404
C ₂ H ₂	3157	2642	— 515
C ₂ H ₄	3412	3332	— 80
C ₃ H ₆	4993	4998	+ 5

Am auffallendsten ist der Unterschied beim Propylen; für die Theorie der Gasbildung sind diese Werthe aber wohl zutreffend. Jedenfalls wird bei der Bildung von Kohlenoxyd, Methan und Aethan aus den Elementen Wärme frei, bei der Bildung von Acetylen und Aethylen werden dagegen erhebliche

Wärmemengen gebunden. J. Thomson¹⁾ fand (wenn C = 969,6 und H₂ = 683,6):

Name	Molecül	Verbrennungswärme	Bildungswärme	
			bei constantem Drucke	bei constantem Volumen
		<i>hw</i>	<i>hw</i>	<i>hw</i>
Methan	C H ₄	2135	202	196
Aethan	C ₂ H ₆	3733	257	245
Propan	C ₃ H ₈	5335	308	299
Aethylen	C ₂ H ₄	3348	— 42	— 47
Propylen	C ₃ H ₆	4952	+ 8	— 4
Acetylen	C ₂ H ₂	3106	— 483	— 483
Benzol	C ₆ H ₆	8058	— 190	— 201

Obige Werthe von Regnault u. A. sind jedenfalls richtiger. Daraus ergibt sich folgende Tabelle für die Vergasung des Kohlenstoffes durch Kohlen- säure und Wasser bezw. Wasserdampf:

Reaction	Wärme im Feuerraum	Brennwerth des erhaltenen Gases
C + O ₂ = CO ₂ 976	976	0
C + O = CO 294	294	682
C + CO ₂ = 2 CO — 976 + 588	— 388	1364
C + H ₂ O = CO + H ₂ — 582 + 294	— 288	1264 ²⁾
— 690 + 294	— 396	1372 ³⁾
C + 2 H ₂ O = CO ₂ + 2 H ₂ — 1164 + 976	— 188	1164 ²⁾
— 1380 + 976	— 404	1380 ³⁾

Demnach wird bei der Vergasung des Kohlenstoffes nur durch freien Sauerstoff Wärme entwickelt, während bei gebundenem Sauerstoff Wärme gebunden wird (s. Vergasung).

¹⁾ Ber. deutsch. chem. Ges. 1880, 1321 und 2320; Thermochemische Untersuchungen (Leipzig 1886). — ²⁾ Für Wasserdampf. — ³⁾ Für flüssiges Wasser.