

ÜBER DIE VERTORFUNGSWÄRME

VON

YRJÖ KAUKO

DORPAT 1924

C. Mattiesen, Dorpat.

Es sind viele Versuche gemacht worden, um eine Formel für die Berechnung der Verbrennungswärme des Torfes aufzustellen.

Bis auf einige grobe Annäherungsformeln sind alle Versuche misslungen; der Grund dazu liegt augenscheinlich darin, dass die Bildungswärme der einzelnen Vertorfungsstufen verschieden ist.

Die Dulong'sche Formel:

$$w = 8100 C + 29000 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 2500 S - 600 W$$

gibt im allgemeinen zu niedrige Werte.

Dulong nimmt an, dass der Sauerstoff des Torfes in Bezug auf Wärmeinhalt als Wasser auftritt. Wenn also auf Grund der Elementaranalysen die Verbrennungswärme des Kohlenstoffes und Wasserstoffes und evtl. Schwefels berechnet wird, so sollen noch etwa 6000 cal pro gr Sauerstoff abgezogen werden. Diesen Umstand berücksichtigt auch bekanntlich Langbein für Zellulose; er hat eine Formel aufgestellt, wo die in Abzug kommende Wärmemenge auf Grund der Experimente zu 2500 Kalorien pro 1 gr Sauerstoff bestimmt worden ist.

Auch die Langbeinsche Formel gibt für den Torf kein befriedigendes Resultat, sondern die Werte für die Anfangsstufen der Vertorfung fallen zu niedrig, und die für die späteren Stufen zu hoch aus.

Zailer und Wilk¹⁾ haben dann noch die Langbeinsche Formel umgebildet, und zwar auf Grund von Verbrennungswertbestimmungen bei der Humussäure. Die Verfasser bestimmten auf diese Art die in Abzug zu bringende Wärmemenge zu 2160 Kalorien pro 1 gr Sauerstoff.

Zailer und Wilk haben dann bei verschiedenen Vertorfungsstufen die Verbrennungswärme experimentell bestimmt und sie mit den berechneten Werten verglichen.

1) Zailer und Wilk, Ztschrft. f. Moorkultur u. Torfverwertg. V, 3, 1907, Seite 196.

Torfarten.	Experim. Ver- brennungs- wärme d. org. Substanzen.	Die berechnete Verbrennungs- wärme der org. Substanzen.						Die Abnahme d. Verbrennungs- wärme durch d. Sauerstoff	
		Du- long	Diff.	Lang- bein	Diff.	Zailer Wilk	Diff.	8	9
Carex stricta	4441	4378	- 54	4585	+144	4748	+307	-2896	-48.94
„ acuta	4470	4292	-178	4510	+ 40	4673	+203	-2648	-42.37
„ paludosa	4536	4195	-341	4434	-102	4601	+ 63	-2313	-37.01
Carex: unzersetzt	5192	4999	-193	5077	-115	5214	+ 22	-2224	-35.58
„ wenig zers.	5442	5527	- 85	5667	+225	5790	+348	-3269	-52.30
„ stark zers.	5446	5289	-157	5475	+ 29	5600	+154	-2639	-42.22
„ vollst. „	5634	5614	- 20	5750	+116	5871	+237	-2927	-46.83
Sphagnum acutifolium	4338	3998	-340	4262	- 76	4433	+ 95	-2377	-38.03
„ cymbifolium	4357	4069	-288	4330	- 27	4499	+142	-2486	-39.78
„ cuspidatum	4363	3928	-435	4218	-145	4390	+ 27	-2221	-35.54
Sphagnum: unzersetzt	4359	3921	-438	4209	-150	4382	+ 23	-2213	-35.41
„ wenig zers.	4466	4064	-402	4509	+126	4509	+ 43	-2260	-36.16
„ stark „	5153	4994	-159	5194	+ 41	5332	+179	-2648	-42.37
„ vollst. „	5392	5382	- 10	5392	+200	5715	+323	-3180	-50.88

Aus obiger Tabelle erschen wir die Berechnungen von Zailer und Wilk und können aus den Werten feststellen, dass eine Formel auf die angegebene Art überhaupt nicht aufzustellen ist. Die veränderte Formel von Zailer und Wilk gibt zu grosse Werte für sämtliche Stufen. Zailer und Wilk haben dann aus den experimentellen Daten die Wärmemenge pro 1 gr Sauerstoff berechnet, welche auf Grund der berechneten Verbrennungswärme abzuziehen ist. Aus den betreffenden Zahlen ist ersichtlich, dass sie nicht konstant ist, sondern sehr schwankende Werte hat.

Die Anwendung der Dulong'schen Formel setzt also voraus, dass der Torf keine Konstitutionswärme besitzt. Die Versuchsdaten zeigen uns, dass diese Annahme nicht richtig ist; nach Dulong erhalten wir zu niedrige Werte, also auf Grund der Konstitution der Moleküle enthält der Torf noch Wärme. Dies kann vielleicht auch so zu verstehen sein, dass der Sauerstoff noch nicht so weit reduziert, oder die entsprechende Menge Wasserstoff noch nicht so weit zu Wasser oxydiert ist, wie die Dulong'sche Formel annimmt.

In jedem Falle ist es aber bereits aus der Tabelle ersichtlich, dass der Fehler, wie schon wiederholt erwähnt wurde, mit der Zunahme des Vertorfungsgrades abnimmt, d. h. die Energie, welche auf der Konstitution der Moleküle des Torfes beruht,

nimmt mit der Vertorfung ab. Die bei der Vertorfung freigeordnete Energie, bezogen auf die Masseneinheit des unzersetzten Torfes, bezeichnen wir als Vertorfungswärme¹⁾.

Die Dulong'sche Berechnung zeigt uns weiter, dass die Bildungswärme des Torfes mit fortschreitender Vertorfung abnimmt und augenscheinlich u. U. gleich 0 wird, da ja die Dulong'sche Formel für einen weitersetzten Torf gute Uebereinstimmung mit den experimentellen Werten liefert. Der noch vorhandene Sauerstoff verhält sich augenscheinlich genau so, als wenn er als Wasser im Torfe vorkäme, oder wie es sich auch auslegen lässt, die chemische Struktur des Torfes bildet weiter keine Energiequelle, so dass mit fortschreitender Zersetzung also keine weitere Energie frei wird.

Hieraus ist ersichtlich, dass die Anwendung der Langbein'schen Formel, und ebenso die Aufstellung anderer Formeln im Sinne von Zailer und Wilk, zu falschen Daten führt. Es ist also nicht richtig, dem ganzen Sauerstoff des Torfes die gleiche Energieabnahme zuzuschreiben: diese variiert, und hat einen konstanten Wert erst von einem bestimmten Vertorfungsgrad an, dem der maximale Wert der Vertorfungswärme zugehört. Die Berechnung von Langbein stimmt natürlich für Zellulose und der Zellulose nahe Stoffe, weil die verschiedenen Zersetzungsstufen hier nicht vorkommen. Die Formel von Zailer und Wilk gilt für eine ganz bestimmte Torfart, wenn dort die Sauerstoffwärme erst experimentell bestimmt wird. Sobald aber verschiedene Zersetzungsstufen nebeneinander vorkommen, sind die Sauerstoffwärmewerte verschieden, und zwar nehmen sie mit fortschreitender Zersetzung ab.

Diese Tatsache wird durch experimentelle Daten bestätigt: man ersieht dies aus der Kolumne 8 bzw. 9 der obigen Tabelle.

Man kann es auch aus den Langbein'schen und Zailer-Wilk'schen Verbrennungswerten ersehen. Langbein setzt für Sauerstoff den für Zellulose gefundenen in Abzug zu bringenden Wärmewert an. Dieser ist kleiner, als dem vollkommen zersetzten Torf zukommt, oder grösser, als dem weniger zersetzten entspricht. So bekommen wir zu kleine Werte für den weniger

1) K a u k o, Beiträge zur Kenntnis der Torfzersetzung und Vertorfung. Acta et Comment. Univers. Dorpatensis A V (2), 1, 1924.

zersetzten und zu grosse Werte für den mehr zersetzten Torf. In der Mitte aber finden wir ziemlich richtige Werte. Zailer und Wilk nehmen für Sauerstoff den Wärmewert an, den sie durch experimentelle Bestimmung der Verbrennungswerte für Humussäuren aus wenig zersetztem Torf finden. Der so ermittelte Sauerstoffwärmewert ist einigermaßen zutreffend für wenig zersetzte Torfarten; aber er ist zu klein für weiter zersetzte Torfarten.

Wenn die obige Auffassung richtig ist, so müsste der Wärmeenergiegehalt der Moore mit der weiter gehenden Zersetzung abnehmen. Dagegen ist festgestellt worden, dass die Verbrennungswärme des Torfes mit der Zersetzung zunimmt. Diese beiden Tatsachen widersprechen sich aber nicht. Die Verbrennungswärme nimmt allerdings zu, aber die Masse des Moores nimmt bei der Zersetzung ab. Das Produkt der Masse des Moores und der Verbrennungswärme des Torfes gibt die Gesamtenergie des Torfes wieder und nimmt mit der Vertorfung ab.

Die Vertorfungswärme liesse sich aus der Verbrennungswärmebestimmung berechnen, falls wir den Teil des zersetzten Torfes kennen würden, welcher aus einer Masseneinheit des unzersetzten Torfes her stammt. Da wir aber dieses nicht auf Grund der Aschenbestimmung berechnen können, weil der Aschengehalt von verschiedenen sekundären Faktoren abhängig ist, so hat Kauko¹⁾ an einer anderen Stelle eine Formel abgeleitet, aus welcher sich der Zersetzungsgrad des Torfes aus den Analysendaten berechnen lässt. Der Verfasser setzt bei dieser Auffassung voraus, dass die verschiedenen Stufen des Torfes aus solchen Pflanzenarten her stammen, deren elementaranalytische Zusammensetzung nahezu gleich ist, und gar keine andere Gewichtsabnahme stattfindet, als diejenige, die durch Zersetzung, d. h. durch Kohlensäure- und Wasserausscheidung hervorgerufen wird. Der Verfasser weist aber darauf hin, dass der so berechnete Zersetzungsgrad evtl. viel zu gross ausfallen wird, weil ja bei der Berechnung Annahmen gemacht werden, die der Wirklichkeit nicht entsprechen. Bekanntlich werden ja bei einigen Vertorfungsstufen durch die Tätigkeit der Mikroorganismen neben Kohlensäure und Wasser noch Kohlenwasserstoffe frei. Dieser Faktor kann auf Grund der Ergebnisse angedeutet, aber nicht weiter mathematisch berücksichtigt werden.

1) Kauko, loc. cit.

Der Zersetzungswert η gibt also den Bruchteil des unzersetzten Torfes, der nach der Vertorfung übrig geblieben ist, an, und lässt sich berechnen aus der Formel:

$$\eta = \frac{27h_0 + 11c_0 - 300}{27h + 11c - 300}, \quad w_0$$

h_0 und c_0 die prozentuellen Zusammensetzungen des Torfes an Wasserstoff bezw. Kohlenstoff im Anfangsstadium und h und c diejenigen in einem späteren Zersetzungsstadium des Torfes bedeuten.

Wenn die Verbrennungswärme im unzersetzten Torfe w_0 ist und diejenige des zersetzten Torfes w , und wenn von der Masseneinheit des unzersetzten Torfes bei der untersuchten Stufe η Einheiten übrig sind, so gibt diese Torfmenge beim Verbrennen die Wärme ηw ab. Also die bei der Vertorfung freigewordene Energie pro Masseneinheit des unzersetzten Torfes ist:

$$v = w_0 - \eta w$$

Wenn mit Hilfe der von Zailer und Wilk angegebenen Analysen die Vertorfungswärme berechnet wird, so finden wir, dass bei Sphagnumtorf bis zu stark zersetzter Stufe 239 Kalorien und bei vollkommen zersetztem Torf 419 Kalorien freigeworden sind. Bei den Carex- und Phragmites-Torfen dagegen werden schwankende Werte erhalten, und zwar kommt das von dem wegen der angeblichen starken Methanentwicklung zu hoch ausgefallenen Zersetzungsgrad. Die totale Vertorfungswärme bei Carextorf wird etwa 200 Kalorien auf 1 gr des unzersetzten Torfes betragen.

Berthelot und André¹⁾ haben bei der Untersuchung über die Humifizierung des Zuckers durch Säuren die freigewordene Energie bei Zutritt eines Moleküls H_2O gemessen und zu ca 45 Kal gr gefunden. Wenn man bedenkt, dass die natürliche Vertorfung mehrere Stufen des Wasseraustritts umfasst, so ist die Uebereinstimmung zwischen diesem und unserem Werte der Größenordnung nach befriedigend.

Die Vertorfung findet also unter Wärmeentwicklung statt, wie dies auch auf Grund der Tatsache vorauszusehen war, dass die Vertorfung ein intramolekularer Oxydationsprozess ist.

1) Berthelot u. André, Ann. d. Chim. et de Phys. (6) 25, 403, 1892.

Die Annahme liegt nahe, dass gerade die frei werdende Energie die Richtung der Vertorfung bestimmt und die Ursache derselben ist. Es wäre weiter zu schliessen, dass gerade die Grösse der Vertorfungswärme auch die Intensität der Zersetzung bedingt. Der Helmholtzsche Temperaturkoeffizient der freien Energie kann bei der hier in Betracht kommenden tiefen Temperatur wohl unberücksichtigt bleiben, so dass die Abnahme der Vertorfungswärme der Abnahme der freien Energie entspricht. Wenn wir also eine Vertorfungsstufe erreicht haben, wo die freie Energie den Minimumwert, d. h. die Vertorfungswärme ihren Maximumwert erreicht hat, so ist die Vertorfung durch diesen Umstand zum Stillstand gekommen. Solche vollkommen zersetzten Torfe, für welche die Verbrennungswärme nach der Dulong'schen Formel richtig berechnet werden kann, dürften also den Höchstgrad der Vertorfung erreicht haben.

Sollte aber der Temperaturkoeffizient der freien Energie einen recht erheblichen Wert haben, wie es bei entsprechenden physikalischen Verhältnissen (Temperatur, Druck) wohl möglich ist, so kann die Zersetzung einen ganz anderen Weg einschlagen. Vielleicht ist so die Steinkohlenbildung einerseits und die Braunkohlenbildung anderseits abweichend von der Torfbildung zu erklären.

Um Missverständnisse zu vermeiden, soll noch ausdrücklich betont werden, dass die oben gegebenen Ausführungen sich ausschliesslich auf den Teil der Vertorfung beziehen, der unter Abschluss des Luftsauerstoffes stattfindet. Die langsame Oxydation, die gewöhnlich in der Anfangsstufe vorherrschend ist, fällt ausserhalb des Rahmens dieser Untersuchung.