universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

# Die chemische Technologie der Brennstoffe

Preßkohlen, Kokerei, Wassergas, Mischgas, Generatorgas, Gasfeuerungen

**Fischer, Ferdinand**

**Braunschweig, 1901**

Vergasung der Kohlen

urn:nbn:at:at-ubi:2-3860

# Vergasung der Kohlen.

Für die Vergasung des Kohlenstoffs durch Sauerstoff, Kohlensäure oder Wasserdampf ergiebt sich folgende Wärmetönung:

| Reaction | Wärme im Feuerraum | Brennwerth des erhaltenen Gases |
|---|---|---|
| 1. $C + O_2 = CO_2$ | | |
| 976 hw [1]) | 976 hw | 0 hw |
| 2. $C + O = CO$ | | |
| 294 hw | 294 „ | 682 „ |
| 3. $C + CO_2 = 2\,CO$ | | |
| $-$ 976 $+$ 588 | $-$ 388 „ | 1364 „ |
| 4. $C + H_2O = CO + H_2$ | | |
| $-$ 582 $+$ 294 | $-$ 288 „ | 1264 „ |
| 5. $C + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,H_2$ | | |
| $-$ 1164 $+$ 976 | $-$ 188 „ | 1164 „ |

12 k Kohlenstoff geben demnach bei der Verbrennung zu Kohlensäure 976 hw und (nach 3.) bei der Vergasung von 12 k Kohlenstoff durch 44 k Kohlensäure müssen im Feuerraume 388 hw zugeführt werden, während die erhaltenen 56 k Kohlenoxyd einen Brennwerth von 1364 hw haben.

Demnach wird bei der Vergasung des Kohlenstoffs nur durch freien Sauerstoff Wärme entwickelt, während bei gebundenem Sauerstoff Wärme gebunden wird.

Wie bereits Bd. I, S. 409 bemerkt, wird die Uebersicht der Vergasungsvorgänge bedeutend erleichtert, wenn man die Gase nicht nach Gewicht, sondern nach Volumen in Rechnung setzt. Da das Moleculargewicht in Kilogrammen aller Gase und Dämpfe = 22,3 cbm, so geben bei der Verbrennung von Kohlenstoff: $C + O_2 = CO_2$, z. B. 12 k Kohlenstoff mit 22,3 cbm Sauerstoff 22,3 cbm Kohlensäure; dagegen bei der Kohlenoxydbildung: $C + O = CO$ geben 12 k Kohlenstoff mit 11,15 cbm Sauerstoff 22,3 cbm Kohlenoxyd, oder 1 k Kohlenstoff mit 4,43 cbm atmosphärischer Luft 5,35 cbm theoretisches Generatorgas folgender Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Kohlenoxyd . . . . . | 34,7 Proc. |
| Stickstoff . . . . . | 65,3 „ |

---

[1]) 1 hw = 100 w; vergl. Bd. I, S. 412. Für flüssiges Wasser würde sich ergeben:

| | Wärme im Feuerraum | Brennwerth des Gases |
|---|---|---|
| $C + H_2O = CO + H_2$ | | |
| $-$ 690 $+$ 294 | $-$ 396 hw | 1372 hw |
| $C + 2\,H_2O = CO_2 + 2\,H_2$ | | |
| $-$ 1380 $+$ 976 | $-$ 404 „ | 1380 „ |

Beim Verbrennen von Kohlenstoff in atmosphärischer Luft muß daher die Summe von Kohlensäure und Sauerstoff 21 Proc. betragen, während für Wasserstoff: $2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O$ für je 4 k Wasserstoff 22,3 cbm Sauerstoff verbraucht werden, um 36 k Wasser zu bilden. In derselben Weise wird auch der Brennwerth der Gase[1]) auf je 1 cbm (bei 0° und 760 mm) berechnet, z. B. für Kohlenoxyd: 68 200 : 22,3 = 3058. 1 cbm Kohlenoxyd hat demnach einen Brennwerth von 3058 w. Danach ergiebt sich folgende Tabelle für den praktischen Gebrauch[2]):

| | Wasser von 0° als Verbrennungsproduct | | Wasserdampf von 20° als Verbrennungsproduct | |
|---|---|---|---|---|
| | 1 Mol. | 1 cbm | 1 Mol. | 1 cbm |
| | hw | w | hw | w |
| Benzoldampf, $C_6H_6$ . . . . . | 7870 | 35 290 | 7536 | 33 830 |
| Propylen, $C_3H_6$ . . . . . | 5000 | 22 420 | 4676 | 20 970 |
| Aethylen, $C_2H_4$ . . . . . | 3412 | 15 300 | 3196 | 14 330 |
| Methan, $CH_4$ . . . . . | 2135 | 9 574 | 1919 | 8 610 |
| Wasserstoff, $H_2$ . . . . . | 690 | 3 094 | 582 | 2 610 |
| Kohlenoxyd, CO . . . . . | 682 | 3 058 | 682 | 3 058 |

Bei der Vergasung bezw. Verdampfung fester oder flüssiger Stoffe wird Wärme in mechanische Energie umgesetzt; diese Wärmemenge ist gleich der Anzahl der Molecüle der gebildeten Gase multiplicirt mit 1,992 $(273 + t)$. Für die Entgasung von 1 k Kohle (die Temperatur des Gases zu 0° berechnet) beträgt diese in mechanische Energie umgesetzte Wärme nur 12 bis 15 w, ist also technisch bedeutungslos. Für die Vergasung des Kohlenstoffs kommt diese nur bei Volumvergrößerung, also bei Kohlenoxydbildung in Frage, ist aber auch hier praktisch ohne Bedeutung.

Der Dissociation von Wasserdampf und Kohlensäure beim Erhitzen wird oft eine große Bedeutung bei Feuerungen und Gaserzeugern zugeschrieben. Manche „Erfinder" wollen sogar Wasserdampf so erhitzen, daß er völlig zerfällt; der Sauerstoff soll dann durch Kohle gebunden werden, während der Wasserstoff sich an der Reaction gar nicht betheiligen soll.

Bunsen[3]) berechnete zuerst die Verbrennungstemperatur, indem er die Verbrennungswärme des Gemisches durch die Verbrennungsproducte multiplicirte, mit der specifischen Wärme dividirte. Es ergaben sich so bei constantem Druck:

| | in Sauerstoff | in Luft |
|---|---|---|
| Kohlenoxyd . . . . . | 7067° | 3042° |
| Methan . . . . . | 7851° | 5329° |
| Wasserstoff . . . . . | 8061° | 3259° |

[1]) Fischer's Jahresber. 1882, 1143; 1887, 158; 1888, 458. L. Meyer hat später (Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1889, 883) dasselbe Verfahren angewendet. — [2]) In der Tabelle Bd. I, S. 410 waren leider bei der Correctur einige Fehler übersehen; die Tabelle ist hier berichtigt. — [3]) Gasometrische Methoden 1857, S. 250.

Bei constantem Volumen (geschlossenes Gefäß) im Sauerstoff:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kohlenoxyd . . . . . | 8986° | entspr. | 22,6 Atm. |
| Methan . . . . . | 10183° | „ | 38,3 „ |
| Wasserstoff . . . . . | 10575° | „ | 26,5 „ |

Aus dem bei der Entzündung von je 18,5 ccm Gasgemisch beobachteten Drucke berechnete er[1]) dann, daß das im richtigen Verhältnisse gemischte Knallgas von Kohlenoxyd und Sauerstoff bei der Verbrennung in einem geschlossenen Gefäße sich von 0° auf 3033° erhitzt, Wasserstoff und Sauerstoff (2:1) auf 2844°, Kohlenoxyd und atmosphärische Luft auf 1997° und Wasserstoff mit der erforderlichen Luftmenge auf 2024°[2]). Er schließt daraus, daß sowohl beim reinen Kohlenoxydknallgase als beim Wasserstoffknallgase nur ein Drittel des Gemenges sofort verbrennt. Beim Sinken der Temperatur verbinden sich auch die übrigen zwei Drittel, aber erst bei 1146° soll der letzte Antheil des Gases verbrennen.

Diese Berechnungen setzen voraus, daß die specifische Wärme von Kohlensäure und Wasserdampf constant bleibt. Nun hat aber Regnault (Bd. I, S. 144) sowie Wiedemann gezeigt, daß die specifische Wärme der Kohlensäure und anderer zusammengesetzter Gase (bis 210°) zunimmt. Mallard und Le Chatelier schließen, daß die specifische Wärme von Kohlensäure und Wasserdampf bei 2000° etwa doppelt so groß ist, als bisher für 200° angenommen wurde, die für Stickstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd etwa halb so groß als unter 200°[3]). Berthelot und Vieille[4]) leiten aus ihren Versuchen für die specifische Wärme des Wasserdampfes (1 Mol.) für hohe Temperaturen die empirische Formel:

$$16{,}2 + 0{,}0019\ (t - 2000)$$

und für Kohlensäure:

$$19{,}1 + 0{,}0015\ (t - 2000)$$

ab. Akermann[5]) berechnet nach den Versuchen von Wiedemann (Bd. I, S. 145), Winkelmann[6]), Mallard und Le Chatelier für Kohlensäure und Wasserdampf folgende specifische Wärmen bei constantem Druck:

| $t$ | Kohlensäure | Wasserdampf | $t$ | Kohlensäure | Wasserdampf |
|---|---|---|---|---|---|
| 0° | $C_0 - t$ 0,195 | $C_0 - t$ 0,427 | 900° | $C_0 - t$ 0,285 | $C_0 - t$ 0,655 |
| 100 | 0,206 | 0,454 | 1000 | 0,294 | 0,679 |
| 200 | 0,217 | 0,480 | 1100 | 0,303 | 0,703 |
| 300 | 0,227 | 0,506 | 1200 | 0,312 | 0,726 |
| 400 | 0,237 | 0,532 | 1300 | 0,321 | 0,750 |
| 500 | 0,247 | 0,557 | 1400 | 0,329 | 0,773 |
| 600 | 0,257 | 0,582 | 1500 | 0,338 | 0,796 |
| 700 | 0,266 | 0,607 | 1600 | 0,347 | 0,819 |
| 800 | 0,276 | 0,631 | 1700 | 0,355 | — |

[1]) Gasometrische Methoden, 2. Aufl., 1874, S. 325. — [2]) Als Mittelwerth nach Regnault und Wiedemann würde sich dagegen für constanten Druck eine Molecularwärme $= 8{,}41 + 0{,}0053\ t$ ergeben, somit für die Verbrennung von Kohlenoxyd in Sauerstoff $69\,000 : (8{,}41 + 0{,}0053\ t) = 2900°$. — [3]) Compt. rend. **93**, 1014. — [4]) Das. **84**, 407; **93**, 1014; **96**, 1186; **98**, 852. — [5]) Jernkont's Ann. 1891. — [6]) Pogg. Ann. **159**, 191.

Leider sind diese specifischen Wärmen nicht unmittelbar bestimmt, sondern aus dem bei der Explosion der Gasgemische beobachteten Drucke berechnet, so daß zur endgültigen Erledigung dieser schwierigen Fragen weitere Versuche erforderlich sind. Jedenfalls sind die früheren Annahmen durchaus nicht geeignet, um mit Hülfe derselben Dissociationen von Kohlensäure und Wasserdampf zu berechnen.

S. Cl. Deville[1]) schloß aus seinen Versuchen[2]), daß Wasserdampf schon bei etwa 1000° anfängt zu zerfallen; von Kohlensäure, welche über auf 1300° erhitzte Porcellanscherben geleitet wurde, dissociirten 0,2 Proc. in Kohlenoxyd und Sauerstoff, während Kohlenoxyd bei schon niederer Hitze über Porcellanscherben geleitet theilweise in Kohlenstoff und Kohlendioxyd zerfällt. Letztere Angabe wird auch von Berthelot[3]) bestätigt.

Dixon[4]) beobachtete, daß bei der Explosion eines fast trockenen Gemisches von Kohlenoxyd und Sauerstoff die Röhrenwandung sich mit einer dünnen Schicht Kohle bedeckte, so daß Kohlenoxyd bei der Verbrennungstemperatur theilweise in $CO_2$ und C zerfallen war.

Nach Mallard und Le Chatelier[5]) ist bei der Verbrennungstemperatur des Wasserstoffknallgases in geschlossenem Raume (3480°) keine nennenswerthe Dissociation des Wasserdampfes zu bemerken. Kohlensäure zeigte bis 2000° keine Spur von Zersetzung.

Nach Versuchen von C. Langer und V. Meyer[6]) wird Kohlenoxyd bei etwa 1700° zum Theil zersetzt unter Abscheidung von Kohle: $2\,CO = C + CO_2$. Kohlensäure kann in Platingefäßen auf etwa 1700° ohne Zersetzung erhitzt werden. Beim Durchleiten durch ein mit Porcellanscherben gefülltes Rohr beginnt die Dissociation bei etwa 1300°. Wasserdampf zerfällt in sehr geringem Grade bei etwa 1200°. Jedenfalls ist Kohlensäure (richtiger Kohlendioxyd) beständiger als Kohlenoxyd.

Le Chatelier[7]) berechnet auf Grund früherer Versuche die Größe des Zerfalles der Kohlensäure unter verschiedenen Bedingungen. Er findet, daß unter dem Druck von 0,01 Atm. der Dissociationsvorgang sich wesentlich zwischen 2000 und 3000° vollzieht, wie folgende Zusammenstellung der Werthe des Dissociationscoëfficienten $x$ bei verschiedenen Temperaturen und Drucken zeigt:

---

[1]) Compt. rend. **56**, 195, 322, 729; **59**, 873; **60**, 317. Ann. Chem. Pharm. **126**, 184, 311; **127**, 108; **134**, 122, **135**, 100.

[2]) Eine so aus der heißesten Stelle eines Schweißofens entnommene Gasprobe hatte angeblich folgende Zusammensetzung:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Kohlensäure . . . . | 1,04 Proc. | Sauerstoff . . . . | 13,15 Proc. |
| Kohlenoxyd . . . . . | 3,31 „ | Stickstoff . . . . . | 82,50 „ |

Diese Analyse kann gar nicht richtig sein; einmal stimmt nicht das Verhältniß zwischen Sauerstoff und Stickstoff, sodann wird man mit so armen Verbrennungsgasen nimmermehr Schweißhitze erzeugen können. (Compt. rend. **62**, 891; **85**, 955. Bull. encourag. 1878, 165.)

[3]) Compt. rend. **96**, 298. — [4]) Rep. Brit. Assoc. 1894, 688. — [5]) Compt. rend. **93**, 1076. — [6]) V. Meyer, Pyrochemische Untersuchungen (Braunschweig 1885). — [7]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1888, 783.

| Temp. | $P = 0{,}01$ Atm. | $P = 0{,}1$ Atm. | $P = 1$ Atm. | $P = 10$ Atm. |
|---|---|---|---|---|
| 1000 | 0,003 | 0,0013 | 0,0006 | 0,0003 |
| 1500 | 0,035 | 0,017 | 0,008 | 0,004 |
| 2000 | 0,125 | 0,08 | 0,04 | 0,03 |
| 2500 | 0,60 | 0,40 | 0,19 | 0,09 |

Mit dem Druck steigt auch die Dissociationstemperatur, und je höher die Temperatur ist, um so langsamer werden die Aenderungen des Coëfficienten $x$. Die Dissociationswärme $L$ nimmt immer mehr ab und nähert sich dem Werthe Null, während der Nenner schnell anwächst. Wenn man somit die Rechnung bis zu der Temperatur verfolgt, wo $L = 0$ wird, so wird die Tangente der Curve horizontal, d. h. der Dissociationscoëfficient erreicht ein Maximum, welches er nicht überschreiten kann. Dies Maximum ist um so kleiner, je höher der Druck wird, unter welchem man arbeitet. In Schmelzöfen erreicht die Temperatur nie 2000° und der Partialdruck der Kohlensäure ist etwa 0,2 Atm. Daraus folgt, daß der Dissociationscoëfficient der Kohlensäure keinenfalls 5 Proc. übersteigen kann. Für Gaserzeuger und Feuerungsanlagen hat daher die Dissociation keine praktische Bedeutung.

Nach Lang[1]) wurde ein mit heftig geglühter Retortenkohle dicht angefülltes Glasrohr in einem Glaser'schen Verbrennungsofen bis zur fraglichen Temperatur erhitzt und dann gewaschener und getrockneter Sauerstoff eingeleitet. Bei den Versuchsergebnissen ist die Geschwindigkeit des Gasstromes angegeben. Die Temperatur betrug etwa 500°; die Kohle blieb mit Ausnahme von Versuch 9 dunkel.

| Versuch | Proc. Zusammensetzung des Gasgemisches | | | 100 ccm wurden aufgesammelt in |
|---|---|---|---|---|
| | $CO_2$ | CO | N | |
| 1 | 89,4 | 8,4 | 2,2 | etwa 2 Minuten |
| 2 | 89,2 | 8,5 | 2,3 | „ 2 „ |
| 3 | 90,0 | 7,8 | 2,2 | „ 4 „ |
| 4 | 90,4 | 7,2 | 2,4 | „ 10 „ |
| 5 | 91,4 | 6,1 | 2,5 | „ 20 „ |
| 6 | 92,5 | 5,3 | 2,8 | „ 25 „ |
| 7 | 94,3 | 3,0 | 2,7 | 1 Stunde |
| 8 | 96,2 | 0,0 | 3,8 | 4 Stunden |
| 9 | 90,5 | 7,4 | 2,1 | 10 Secunden |
| 10 | 89,5 | 8,4 | 2,1 | etwa 2 Minuten |
| 11 | 88,0 | 9,8 | 2,2 | „ 1 Minute |

Bei annähernd gleicher Temperatur der Kohle wächst mit nachlassender Geschwindigkeit des Gasstromes die Menge des Kohlendioxyds, und es gelingt, bei genügend langsamem Strome und einer Temperatur von 500° die Bildung

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1888, 161.

des Kohlenoxyds vollständig zu vermeiden. Da bei 500° die Reduction des Kohlendioxyds durch Kohle noch nicht stattfindet, hat das bei einem rascheren Gasstrome gebildete Kohlenoxyd seine Entstehung lediglich der durch die Verbrennung der Kohle zu Kohlendioxyd erzeugten Wärme zu verdanken. Als bei Versuch 9 die Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes eine so beschleunigte war, daß in 10 Secunden 100 ccm Gas aufgesammelt wurden, begann sogar die Kohle an einem Punkte heftig zu erglühen.

Bei folgenden Versuchen war die Gaskohle durch gereinigten Hochofengraphit ersetzt und die Temperatur immer dicht unter 500° gehalten worden:

| Proc. Zusammensetzung des Gasgemisches | | | | 100 ccm wurden aufgesammelt in |
|---|---|---|---|---|
| $CO_2$ | O | CO | N | |
| 47,1 | 46,7 | 3,5 | 2,7 | 30 Minuten |
| 44,5 | 49,3 | 3,3 | 2,9 | 30 „ |
| 26,2 | 68,4 | 2,7 | 2,7 | 10 „ |
| 27,1 | 67,3 | 2,8 | 2,8 | 10 „ |
| 19,2 | 74,9 | 3,1 | 2,8 | 1 Minute |
| Spuren | 100,0 | — | — | 5 Secunden |

Es wurde nun bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedener Geschwindigkeit ein Gemisch von Kohlenoxyd und Sauerstoff über Kohle geleitet und dann die Zusammensetzung der abziehenden Gase untersucht. Ursprüngliche Zusammensetzung des Gasgemenges:

| | |
|---|---|
| Sauerstoff . . . . . | 77,7 Proc. |
| Kohlenoxyd . . . . . | 18,5 „ |
| Stickstoff . . . . . | 3,8 „ |

| Versuch | Proc. Zusammensetzung des Gasgemisches | | | Temperatur | 100 ccm wurden aufgesammelt in |
|---|---|---|---|---|---|
| | $CO_2$ | CO | N | | |
| 1 | 78,0 | 18,3 | 3,7 | etwa 500° | 120 Minuten |
| 2 | 77,9 | 18,4 | 3,7 | „ „ | 150 „ |
| 3 | 71,2 | 24,7 | 4,1 | „ „ | 1 Minute |
| 4 | 70,8 | 25,0 | 4,2 | „ „ | 1 „ |
| 5 | 39,6 | 24,4 | 4,0 | unter 500° | 1/3 „ |
| 6 | 90,8 | 4,8 | 4,4 | $>$ 703°, $<$ 734° | 30 Secunden |
| 7 | 89,0 | 6,9 | 4,1 | „ „ | 60 „ |
| 8 | 84,4 | 12,1 | 3,5 | etwa 500° | 30 „ |
| 9 | 83,3 | 13,4 | 3,3 | „ „ | 30 „ |
| 10 | 83,9 | 13,0 | 3,1 | „ „ | 30 „ |
| 11 | 81,6 | 14,0 | 4,4 | „ „ | 40 „ |
| 12 | 86,4 | 9,8 | 3,8 | „ „ | 10 „ |
| 13 | 88,4 | 8,0 | 3,6 | „ „ | 5 „ |

Naumann und Ernst[1]) leiteten über Koks, welcher in einem Porcellanrohre erhitzt wurde, Luft; die Temperatur wurde mit dem thermoelektrischen Pyrometer von Le Chatelier bestimmt, welches durch Vergleichung der Erstarrungspunkte verschiedener Salze geaicht war. Analysen der Gasproben ergaben:

| Länge der Kohlenschicht cm | In 1 Minute aufgefangene Stickstoffmenge ccm | Temperatur | Gasanalysen in Volumprocenten | | |
|---|---|---|---|---|---|
| | | | $CO_2$ | O | CO |
| 17 | 19,9 | 375° | 0,5 | 20 | 0 |
| 10 | 6,1 | 394 | 1,1 | 20,1 | 0 |
| 17 | 32,2 | 395 | 1,6 | 17,4 | 0,5 |
| 10 | 7,1 | 401 | 6,2 | 12,3 | 0,8 |
| 10 | 6,1 | 495 | 19 | 0 | 1,6 |
| 11 | 2,5 | 675 | 19,8 | 0 | 1,1 |
| 10 | 22,3 | 677 | 19 | 0 | 1,1 |
| 33 | 61 | 680 | 18,9 | 0,2 | 1,7 |
| 33 | 17,9 | 700 | 19,3 | 0,3 | 2,5 |
| 33 | 119,3 | 700 | 17,3 | 1,4 | 3,3 |
| 17 | 10,7 | 700 | 18 | 0 | 2,5 |
| 44 | 35,8 | 750 | 19,4 | 0 | 2,7 |
| 10 | 8,9 | 800 | 17,9 | 0 | 5,9 |
| 11 | 10,8 | 875 | 11 | 0 | 14,7 |
| 11 | 24,5 | 900 | 10,1 | 0 | 15,8 |
| 11 | 1,2 | 950 | 0,6 | 0 | 31,5 |
| 11 | 2,2 | 1000 | 0 | 0 | 34,2 |

Als statt Luft Kohlensäure eingeleitet wurde, bestand das austretende Gas bei 850° aus 60,9 Proc. $CO_2$ und 38,9 Proc. CO, bei 1060° aus 2,1 Proc. $CO_2$ und 97,9 Proc. CO.

Daß Wasserdampf über glühende Kohlen geleitet Wasserstoff nebst Kohlensäure und Kohlenoxyd bildet, ist schon lange bekannt[2]). Das durch Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Kohlen erhaltene Gas hatte nach R. Bunsen[3]) auf 2 Vol. $CO_2$ 1 Vol. CO. Nach Langlois[4]) ergab Holzkohle möglichst stark in einem Porcellanrohre erhitzt im Vergleich mit Koks:

| | Holzkohle | Koks |
|---|---|---|
| Wasserstoff . . . . . | 49,6 | 54,5 |
| Kohlenoxyd . . . . . | 42,2 | 31,9 |
| Kohlensäure . . . . . | 6,0 | 12,0 |
| Methan . . . . . | 2,2 | 1,6 |

Long[5]) leitete über rothglühende Holzkohle Wasserdampf; die halbstündig genommenen Proben hatten folgende Zusammensetzung:

[1]) Fischer's Jahresber. 1893, 129. — [2]) Gilbert's Ann. **9**, 85 u. 423; **22**, 64. — [3]) Pogg. Ann. **46**, 207. — [4]) Wagner's Jahresber. 1859, 639. — [5]) Liebig's Ann. **192**, S. 288.

| | 1 | 2 | 3 | 5 | 6 |
|---|---|---|---|---|---|
| $H_2$ . . . . . | 32,9 | 53,7 | 60,0 | 64,2 | 64,2 |
| $CO_2$ . . . . . | 19,9 | 24,4 | 26,8 | 30,3 | 30,7 |
| CO . . . . . | 26,9 | 21,5 | 13,2 | 5,1 | 4,8 |
| N . . . . . | 0,3 | 0,4 | — | 0,4 | 0,3 |

Anscheinend wechselte die Temperatur.

Die Einwirkung von Wasserdampf auf Gaskohle beginnt nach Lang (a. a. O.) bei etwa 530° [1]). Bei 630° und langsamem Strom zeigte das austretende Gas die folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Kohlendioxyd . . . . . | 20,4 Proc. |
| Kohlenoxyd . . . . . | 0,9 „ |
| Wasserstoff . . . . . | 39,8 „ |
| Stickstoff . . . . . | 38,9 „ |

Retortengraphit mit überschüssigem Wasserdampf ergab:

| Proc. Zusammensetzung des Gasgemisches | | | | Temperatur | Länge der Graphitschicht | 100 ccm wurden aufgesammelt in |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $CO_2$ | CO | H | N | | | |
| 13,4 | 8,8 | 56,0 | 21,8 | 814 bis 861° | 40 cm | 24 Stunden |
| 16,2 | 10,8 | 62,2 | 10,8 | | 40 „ | 8 „ |
| 22,5 | 6,1 | 68,0 | 3,4 | 861 bis 954° | 40 „ | 1¾ „ |
| 20,0 | 10,3 | 68,3 | 1,4 | | 40 „ | 15 Minuten |
| 17,4 | 15,6 | 64,6 | 2,4 | „ | 5 „ | 60 „ |
| 19,4 | 13,7 | 65,7 | 1,2 | 954 bis 1054° | 40 „ | 8 „ |
| 17,5 | 16,0 | 65,3 | 1,2 | | 40 „ | 8 „ |
| 18,3 | 17,3 | 62,0 | 2,4 | | 40 „ | 8 „ |
| 18,4 | 16,9 | 62,1 | 2,6 | | 40 „ | 8 „ |

Mit steigender Temperatur wächst die Menge des Kohlenoxyds im Vergleich zu der des Kohlendioxyds, die Länge der Graphitschicht ist ohne sichtbaren Einfluß auf das Verhältniß der einzelnen Gasmengen. Beim Anwachsen der Temperatur laufen nun zwei die Mengen des Kohlenoxyds und Kohlendioxyds bedingende Vorgänge neben einander her, die in den Gleichungen:

$$CO_2 + C = 2\,CO \quad \text{und} \quad CO + H_2O = CO_2 + H_2$$

ihren Ausdruck finden und sich entgegenarbeiten. Da die Menge des Wasserdampfes im Vergleich zu derjenigen des in die Umsetzung eingreifenden Graphits eine unverhältnißmäßig große ist, und folglich die Bedingungen für die Oxydation des Kohlenoxyds sehr günstige sind, so scheint, daß bei normalen Verhältnissen der Wassergasbildung der durch die Gleichung $CO + H_2O = CO_2 + H_2$ gegebene Vorgang gegenüber der Bildung des Kohlenoxyds bei der Reduction des Kohlendioxyds durch Kohle in den Hintergrund tritt. Das Auftreten erheblicher Menge von Kohlendioxyd bei hoher Temperatur der

[1]) Vergl. Fischer's Jahresber. 1883, 1306.

Kohle kann nur dahin zurückgeführt werden, daß die Producte der Umsetzung, mit überschüssigem Wasserdampf gemengt, noch des weiteren durch kohlefreie, stark erhitzte Räume streichen. Umgekehrt wird die Gegenwart genügender Mengen von porösen, dem Wasserdampf eine große Oberfläche darbietenden, glühenden Kohlen den Gehalt des Wassergases an Kohlendioxyd bis zu einer untersten Grenze bringen, die bedingt ist durch die Unvollständigkeit der beiden Vorgänge:

$$CO_2 + C = 2\,CO \quad \text{und} \quad 2\,H_2O + C = CO_2 + 2\,H_2.$$

Wenn man ein indifferentes Gas mit einem bestimmten, während der Dauer des Versuches sich nicht ändernden Volumen Wasserdampf der Einwirkung der Kohle aussetzt, oder, um den Gleichgewichtszustand von vornherein herzustellen oder zu überschreiten, ein in seinen Verhältnissen bekanntes Gemisch von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff mit einer unzulänglichen Menge Wasserdampf wiederholt über die Kohle hin- und herführt, so muß das durch die schließliche Analyse gegebene Verhältniß der nicht verdichtbaren Gase ein mit der Zeit gleichbleibendes, ganz bestimmtes werden, oder aber, wie im zweiten Falle, sich überhaupt nicht ändern. Die Temperatur des Porcellanrohres war in allen Fällen etwa 1000°, die Temperatur des Wasserbades etwa 25°.

1. Mit Wasserdampf bei 25° gesättigter Stickstoff wurde über die Kohle geleitet; das Gas bestand nach zweimaligem (I) und nach zwanzigmaligem Hin- und Zurückleiten (II) aus:

| | I | II |
|---|---|---|
| Kohlendioxyd | 0,6 Proc. | 1,2 Proc. |
| Kohlenoxyd | 22,1 „ | 29,6 „ |
| Wasserstoff | 22,8 „ | 30,3 „ |
| Stickstoff | 54,5 „ | 38,9 „ |

2. Das Gasgemisch (I) bestand nach zweimaligem (II) und nach zwanzigmaligem Hin- und Herleiten (III) aus:

| | I | II | III |
|---|---|---|---|
| Kohlendioxyd | — Proc. | 2,1 Proc. | 3,1 Proc. |
| Kohlenoxyd | 52,0 „ | 29,1 „ | 27,8 „ |
| Wasserstoff | 23,5 „ | 24,1 „ | 25,8 „ |
| Stickstoff | 44,5 „ | 44,7 „ | 43,3 „ |

Das Kohlendioxyd verdankt seine Entstehung der Oxydation des Kohlenoxyds durch Wasserdampf, wodurch auch das Anwachsen des Wasserstoffs erklärt ist. Nach zweimaligem Ueberleiten des Gasgemisches über die Kohle war die Grenze der Umsetzung wahrscheinlich längst erreicht. Die Zersetzung des Wassers durch Kohle ist also selbst bei einer Temperatur von 1000° eine unvollständige.

Es wurden ferner bekannte Gemische von Kohlenoxyd und Wasserdampf so lange der Einwirkung einer gleichbleibenden Temperatur ausgesetzt, bis ein mit der Zeit sich nicht mehr ändernder Zustand erreicht war. Bei der Ausführung der Versuche wurde das Porcellanrohr zur möglichst raschen Erreichung des Gleichgewichtszustandes auf einer ungefähr beim Schmelzpunkte des Silbers (954°) liegenden Temperatur gehalten und Kohlenoxyd mit Wasserdampf eingeführt.

Procent Zusammensetzung des Gasgemisches:

| | Nach ½ stündiger Einwirkung | Nach 2 stündiger Einwirkung |
|---|---|---|
| Kohlendioxyd | 15,2 | 22,8 |
| Kohlenoxyd | 68,5 | 51,4 |
| Wasserstoff | 14,0 | 21,9 |
| Stickstoff | 2,3 | 3,9 |

Die procentige Zusammensetzung des Gasgemisches nach zweimaligem (I) und nach zwanzigmaligem (II) Hin- und Zurückführen war:

| | I | II |
|---|---|---|
| Kohlendioxyd | 16,0 | 18,8 |
| Kohlenoxyd | 66,2 | 56,4 |
| Wasserstoff | 15,3 | 23,0 |
| Stickstoff | 2,5 | 2,8 |

Zusammensetzung des Gasgemisches, nachdem überschüssiger Wasserdampf eingeführt worden war:

| | |
|---|---|
| Kohlendioxyd | 39,7 Proc. |
| Kohlenoxyd | 18,3 „ |
| Wasserstoff | 38,7 „ |
| Stickstoff | 3,3 „ |

Nach Engler und Grimm[1]) beginnt die Umsetzung von Wasserdampf und Kohlenoxyd schon bei 250 bis 300°.

Methan durch ein mit Porcellanscherben gefülltes Porcellanrohr geleitet, beginnt nach Lang bei 700° theilweise zu zerfallen unter Abscheidung von Kohle. Mit Kohlensäure gemischt wird es beim Erhitzen über 700° theilweise oxydirt unter Bildung von Kohlenoxyd. Das Gasgemenge von Methan mit Kohlensäure hatte vor und nach dem Erhitzen folgenden Gehalt an $CO_2$ und CO:

| Vor dem Erhitzen | | Nach dem Erhitzen | |
|---|---|---|---|
| $CO_2$ | Temperatur | $CO_2$ | CO |
| 41 Proc. | 703 bis 814° | 41 Proc. | 0,6 Proc. |
| 33,3 „ | 954 „ 1054° | 26,8 „ | 6,4 „ |
| 29,4 „ | desgl. | 20,1 „ | 8,2 „ |

Methan mit 2 Vol. Wasserdampf auf 954 bis 1054° erhitzt (I), desgleichen mit großem Ueberschuß von Wasserdampf (II) ergab unter Abscheidung von Kohlenstoff:

| | I | II |
|---|---|---|
| Kohlendioxyd | 1,2 Proc. | 5,0 Proc. |
| Sauerstoff | 0,5 „ | — „ |
| Kohlenoxyd | 2,8 „ | 9,4 „ |
| Wasserstoff | 48,8 „ | 47,1 „ |
| Methan | 43,5 „ | 37,3 „ |
| Stickstoff | 3,2 „ | 1,2 „ |

Das Vorherrschen des Wasserstoffs ist durch die Zersetzung des Methans durch Hitze, sowie durch die Einwirkung des letzteren auf den Wasserdampf

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1897, 2921.

bedingt, während das Kohlenoxyd als das Product mehrerer gleichzeitig neben einander herlaufender Vorgänge anzusehen ist:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2$$
$$3CO_2 + CH_4 = 4CO + 2H_2O$$
$$CO_2 + C = 2CO.$$

Das Kohlendioxyd verdankt sein Vorhandensein der Oxydation des Kohlenoxyds und der ausgeschiedenen Kohle durch Wasserdampf. Die Wechselwirkung zwischen Wasserdampf und Methan wird nach folgender Gleichung stattfinden:

$$CH_4 + H_2O = CO + 3H_2.$$

Bei den Versuchen war der Inhalt des Porcellanrohres stets von ausgeschiedener, graphitartig glänzender Kohle vollständig bedeckt. Versuche ergaben, daß diese Gase auf die aus Methan ausgeschiedene Kohle zwar annähernd bei derselben Temperatur einwirken, wie auf Holzkohle, diese Einwirkung erfolgt aber selbst bei sehr hohen Hitzegraden sehr langsam, was offenbar durch die Dichte dieser Kohle veranlaßt ist, durch welche den Gasen eine verhältnißmäßig geringe Oberfläche dargeboten wird. Die Versuche erklären die bei der Einwirkung von Wasserdampf oder Kohlendioxyd auf Methan beobachtete Thatsache, daß trotz der Gegenwart dieser chemisch auf Kohlenstoff wirkenden Gase derselbe überhaupt ausgeschieden werden konnte.

Zur experimentellen Prüfung der von Berthelot[1]) theoretisch geforderten Unvollständigkeit der Wechselwirkung zwischen Kohle und Kohlendioxyd hat B. Rathke (1881) Kohlendioxyd auf Kohle im zugeschmolzenen Verbrennungsrohre längere Zeit bei einer hohen Temperatur einwirken lassen und nachgewiesen, daß es in der That nicht gelingt, hierdurch Kohlendioxyd vollständig in Kohlenoxyd umzuwandeln. Nach Naumann und Pistor[2]) wird Holzkohle von trockenem Kohlendioxyd erst bei 530 bis 560° theilweise in Kohlenoxyd übergeführt. Trockenes Kohlendioxyd wird durch Wasserstoff selbst beim Erhitzen auf 900° nicht zu Kohlenoxyd reducirt.

Nach Lang wurde nun in dem Versuche, bei welchem eine Temperatur von 600° im Innern des Rohres nicht überschritten war, zuerst getrocknetes Kohlendioxyd in äußerst langsamem Strome durch das mit Stückchen von Retortenkohle dicht angefüllte Glasrohr geleitet. Das austretende Gas hatte folgende Zusammensetzung:

| | |
|---|---|
| Kohlendioxyd . . . . . | 96,0 Proc. |
| Kohlenoxyd . . . . . | 2,0 „ |
| Stickstoff . . . . . | 2,0 „ |

Dann wurde das Gasgemisch wiederholt über die Kohle langsam hin- und hergetrieben; die Zusammensetzung des Gasgemisches war:

| | bei directem Ueberleiten | nach 2 Stunden | nach 4 Stunden |
|---|---|---|---|
| Kohlendioxyd . . . . . | 96,0 Proc. | 95,6 Proc. | 94,7 Proc. |
| Kohlenoxyd . . . . . | 2,0 „ | 2,1 „ | 2,3 „ |
| Stickstoff . . . . . | 2,0 „ | 2,3 „ | 3,0 „ |

[1]) Essai de mécanique chimique 2, 111. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1885, 1647 u. 2894.

Danach wurde die Zusammensetzung nach zwei- und selbst vierstündiger weiterer Einwirkung auf die Kohle nicht mehr verändert, sondern es hatte sich schon nach einmaligem, sehr langsamem Ueberleiten ein Gleichgewichtszustand herausgebildet, der der Reduction des Kohlendioxyds eine sehr frühe Grenze setzte. Folgende Analysen stellen die Ergebnisse einiger bei höheren Temperaturen ausgeführten Versuche zusammen, aus denen auch ersehen werden kann, daß die Beimischung eines an der Umsetzung sich nicht betheiligenden Gases, wie z. B. des Stickstoffs, ohne sichtbaren Einfluß auf den durch das Verhältniß des Kohlendioxyds zum Kohlenoxyd ausgedrückten Gleichgewichtszustand zu sein scheint.

| Proc. Temperatur des Gasgemisches | | | Temperatur | Einwirkungsdauer Stunden |
|---|---|---|---|---|
| $CO_2$ | CO | N | | |
| 82,5 | 16,3 | 1,2 | + 634° | 1 |
| 84,0 | 15,1 | 0,9 | — 703° | 1 |
| 29,1 | 8,4 | 62,5 | etwas höher | 1 [1]) |
| 29,1 | 8,1 | 62,8 | „ „ | 1 [1]) |
| 16,3 | 80,0 | 3,7 | + 954° | 2 |
| 3,0 | 93,3 | 3,7 | + 1054° | 2 |
| 4,0 | 92,9 | 3,1 | | 1/2 |
| 6,2 | 80,3 | 13,5 | | 4 [2]) |
| 6,0 | 85,5 | 8,5 | + 954° | 2 [2]) |
| 0,6 | 35,3 | 64,1 | — 1054° | 2 [1]) |
| 3,6 | 93,5 | 2,9 | | — [3]) |
| 3,0 | 93,4 | 3,6 | | 1 |

Nach einem Vortrage von Boudouard auf dem letzten Pariser Congresse erhielt derselbe folgende Grenzwerthe bei der Vergasung:

650° = 61 Proc. $CO_2$ und 39 Proc. CO
800° = 7 „ $CO_2$ „ 91 „ CO
925° = 4 „ $CO_2$ „ 96 „ CO

Nähere Angaben hierüber fehlen noch.

Kohlenoxyd verbindet sich nach Dixon [4]) und L. Meyer [5]) sehr schwer mit Sauerstoff, wenn nicht Feuchtigkeit zugegen ist. Nach Traube [6]) bildet sich dann Wasserstoffsuperoxyd, welches die Verbrennung des Kohlenoxyds vermittelt. Nach Gautier und Helier [7]) wurden beim Erwärmen eines Gemisches von 2 Vol. Kohlenoxyd und 1 Vol. Sauerstoff in einem mit Porcellanscherben gefüllten Rohre bei den angegebenen Temperaturen folgende Kohlensäuremengen gebildet:

[1]) Der Stickstoff war dem Kohlendioxyd beigemischt worden. — [2]) Der Stickstoff stammt von eindiffundirter Luft her. — [3]) Einmal durch das Rohr geleitet. — [4]) Chem. News 46, 151. — [5]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1886, 1099. — [6]) Das. 1885, 1890. — [7]) Compt. rend. 122, 566.

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Temperatur . . . . . | 195 | 365 | 408 | 500 | 600 | 689 | 788 | 855 |
| Proc. Kohlensäure . . . . . | 0,13 | 1,41 | 3,03 | 6,2 | 21,1 | 46,4 | 60,3 | 95,0 |

Die Verbindung von Wasserstoff mit Sauerstoff wurde bei 180° merkbar (0,04 Proc.). Wenn das Gas sehr schnell hindurchströmte, so war die Wasserbildung geringer und nahm mit der Erhitzungsdauer zu. Von einer bestimmten Erwärmungszeit an fand bei weiterer Zunahme der Erhitzungszeit keine Vermehrung der Wasserbildung statt; es wurden folgende Grenzwerthe erreicht:

| | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Temperatur . . . . . | 200 | 260 | 331 | 376 | 498 | 620 | 825 | 845 |
| Proc. Knallgas verbrannt . . | 0,2 | 1,6 | 9,78 | 25,1 | 56,4 | 84,5 | 96,1 | Explosion |

Der Grenzwerth der Wasserbildung wird vermindert, wenn dem Knallgase Stickstoff beigemengt wird. Bei 491° ist der Grenzwerth für reines Knallgas 55 Proc., für ein Gemisch von 3 Vol. Knallgas mit 4 Vol. Stickstoff ist er 37,58 Proc.

Nach V. Meyer[1]) findet in Glasgefäßen die Wasserbildung aus Knallgas in zugeschmolzenen Gefäßen noch nicht bei 305° statt; die ersten Anfänge der hier noch äußerst langsam verlaufenden Reactionen zeigen sich bei 448°, während eine rasche Wasserbildung erst bei 518° vor sich geht. Ist aber das Glasgefäß innen versilbert, so verbinden sich schon bei 183° innerhalb zwei Stunden etwa 90 Proc. des angewandten Knallgases zu Wasser. Langsam durch ein Glasrohr geleitetes Knallgas, feucht wie trocken, explodirt zwischen 650 und 730°.

Werden Gemische von Wasserstoff und Kohlenoxyd mit unzureichenden Mengen Sauerstoff erhitzt, so verbrennt nach Versuchen von R. Bunsen[2]), E. v. Meyer[3]), Horstmann[4]) und L. Meyer[5]) wesentlich mehr Wasserstoff als Kohlenoxyd, so daß die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Wasserstoff größer ist, als zum Kohlenoxyd.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1891, 4233; 1892, 622; 1893, 2421. Zeitschr. f. physik. Chem. **11**, 28. — [2]) Bunsen, Gasometrische Methoden 1877, S. 349. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. **14**, 290. — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1877, 1626; 1879, 63. — [5]) Das. 1877, 2117.