

Kupfervitriol mit Pottasche, Alaun, Kalkwasser und Seesalz (50).  
 Kupfervitriol mit Zinksulfat, Natriumhyposulfid und Kaliumchlorat (165).  
 Kupfervitriol mit Rhodiumsulfat, Zinksilicat und Ätzkalk (82).  
 Kupfervitriol mit Kupferoxyd, Eisensulfat, Alaun, Kalkmilch, Knoblauch (46).

#### Kupferacetat, essigsaures Kupfer.

Kupferacetat (30, 57).  
 Kupferacetat mit Eisensulfat, Arsenik, Alaun und Leinöl (192).  
 Kupferacetat mit Kochsalz, Sublimat und Arsenik (174).  
 Andere Kupfersalze.  
 Kupferarsenat mit Kupferhydroxid und Natriumdisulfid (180).  
 Kupferchlorid (30).  
 Kupferchlorid mit anderen Metallchloriden (88).

#### VII. Nickelsalze.

den Eisensalzen ähnlich. Antiseptische Wirksamkeit vorhanden, jedoch nicht so groß, daß der verhältnismäßig hohe Preis dieser Salze eine wirtschaftliche Ausnutzung gestatten würde.  
 Nickelsulfat mit Eisensulfat, Carbol und Arsenik (63).

#### VIII. Aluminiumsalze.

Von den löslichen Aluminiumsalzen ist das technisch wichtigste das Sulfat, welches mit den Sulfaten anderer Metalle Doppelsalze, die Alaune, bildet (s. d.). Aus der Medizin ist die essigsaure Tonerde bekannt. Für Holzkonservierungs-zwecke ist ihre Wirkung jedoch, wie auch die der anderen Aluminiumsalze, zu gering:  
 Aluminiumsulfat (10, 65, 139).  
 Aluminiumsulfat mit Zinkchlorid (114).  
 Natrium-Aluminimalaun (139).  
 Aluminiumhypochlorit (84).  
 Aluminiumborat (56).

#### IX. Bleiverbindungen.

Die Bleisalze sind schwer löslich. Sie sind alle sehr giftig und dienen daher als Schutzmittel gegen tierische Feinde des Holzes. Ihre Schutzwirkung gegen Fäulnis ist jedoch, wenn man die Wirtschaftlichkeit der Anwendung zur Grundlage des Vergleiches macht, den Zink- und Kupfer- sowie Quecksilbersalzen gegenüber nicht hoch genug, so daß ihre Anwendung nur beschränkt geblieben ist.  
 Bleisalze allgemein (129).  
 Bleiacetat (129).  
 Bleisulfat mit Ammoniumphosphat, Sublimat und Calciumchlorid (100).

#### X. Borverbindungen.

Von ihnen haben die größte Anwendung der Borax und die Borsäure gefunden. Die antiseptische Wirksamkeit der Borsalze wird in der Regel weit überschätzt. Dagegen sind sie wohl geeignet, Holz gegen Entflammung zu schützen. In einer besonderen Zusammenstellung der Verfahren zum Feuerschutz des Holzes (Zeitschrift Kunststoffe 1915) sind mehr als 20 Patente aufgeführt, welche Borverbindungen nennen.  
 Borax (207).

#### XI. Siliciumsalze.

Wasserlöslich ist nur das Kalium- und Natriumsilicat. Da beide keine antiseptische Wirksamkeit haben, auch sehr schlecht in Holz eindringen, so ist der von Zeit zu Zeit wieder auftauchende Vorschlag, Holz mit Wasserglas gegen Fäulnis zu imprägnieren, nur der Unkenntnis der Erfinder zuzuschreiben.  
 Zinksilicat (43).  
 Calciumsilicat (142).  
 Metallsilicate (48).

Alkalische Tonerde mit Eisen- oder Chromsalzen (144).

#### XII. Zinnsalze

finden in der Zeugfärberei als Beizen Anwendung.  
 Zinnchlorid mit Chloriden des Natriums, Magnesiums oder Calciums (88).

#### XIII. Calciumsalze.

Das billigste lösliche Calciumsalz ist das Hydroxyd, die Kalkmilch. Durch die Kohlensäure der Luft wird hieraus Calciumcarbonat gebildet, welches unlöslich ist. Die geringe Wirkung des Kalkes wird dadurch ganz aufgehoben. Auch der Kalk gehört zu den Salzen, deren antiseptische Wirkung seit jeher bedeutend überschätzt wurde. Ein gleiches gilt von Gipswasser und Calciumchlorid.

Kalk, Calciumcarbonat, Kalkwasser  
Kalkmilch.

Kalkmilch (122, 123, 152, 155, 189, 190, 194, 203).

Kalk mit Zinksilicat, Kupfervitriol, Rhodiumsulfat (83).

Kalk mit Pottasche, Alaun und Kupfersulfat (91).

Kalk mit Kupferoxyd, Eisensulfat, Alaun, Schwefel und Knoblauch (46).

Kalk mit Natriumphosphat (104).

Kalk mit Urin (24, 59, 101, 104).

Kalk mit Urin und Sodalösung (25).

Kalk mit Tran (193).

Gips, schwefelsaurer Kalk.

Gipswasser (208).

Gips mit Eisensulfat (156).

Gips mit Eisensulfat, Zinksulfat und Kochsalz (182).

Gips mit Kalkmilch, Kochsalz und Arsenik (160).

Gips mit Natriumbenzoat Weinstinsäure und Holzessig (173).

Calciumchlorid.

Calciumchlorid (88).

Calcium mit Bleisulfat, Ammoniumphosphat, Sublimat und Natriumcarbonat (100).

Calciumchlorid mit Ammoniumsulfat, Natriumbiowolframat, Sublimat, Borax (168).

Andere Calciumsalze.

Calciumsulfid (41).

Calciumbisulfid (unsicher wirkendes Desinfektionsmittel) (94).

Calciumarsenat mit Alkalihydrat (162).

Calciumacetat (27, 58, 177).

(Schluß folgt.)

## Über die Bildungswärme der bei der Vergasung von Kohlenstoff sich bildenden Verbindungen.

Von Dipl.-Ing. FRITZ HOFFMANN, Berndorf N.-Ö.

(Eingeg. 28./5. 1915.)

Mit der fortschreitenden Entwicklung der zur Vergasung der festen Brennstoffe dienenden Gaserzeuger geht erfreulicherweise eine Vertiefung unserer Einsicht in die im Gas-erzeuger sich abspielenden physikalischen Vorgänge Hand in Hand. Das Wesen der letzteren wird dem Verständnis am leichtesten nahe gebracht, wenn man sich auch über die dabei obwaltenden thermischen Beziehungen zahlenmäßig Rechenschaft ablegt. Die Wärmetönungen der wenigen hier hauptsächlich in Betracht kommenden Reaktionen, die entweder endothermer oder exothermer Natur sein können, sind zwar schon längst ermittelt, doch stimmen die erhaltenen Werte nicht durchweg gut miteinander überein. In verschiedenen Büchern findet man die entsprechenden Zahlen oft etwas verschieden angegeben, je nachdem die Zahlen dieses oder jenes Experimentators als Grundlage benutzt wurden.

Für praktische Zwecke ist es zwar meist völlig gleichgültig, ob man beispielsweise eine um eine Kleinigkeit höhere oder niedrigere Bildungswärme des Kohlenoxyds in die Berechnung einführt. Es muß jedoch bei der rechnerischen Behandlung feuerungstechnischer Probleme störend empfunden werden, wenn die dabei zu benutzenden Grundzahlen nicht auf einer einheitlichen Basis beruhen.

Im folgenden soll kurz zusammengestellt werden, welche von den aus den bisherigen experimentellen Resultaten ableitbaren Zahlen für die entsprechenden Bildungswärmen nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse eine allgemeine Anwendung verdiensten würden.

Da es sich bei theoretischen Betrachtungen der gedachten Art vorwiegend um das Rechnen mit Gasen handelt, empfiehlt es sich zunächst, für die Beziehungen zwischen Volumen und Gewicht von Gasen die Zahlen zu verwenden, die sich aus dem Gesetz von Avogadro ableiten lassen. Es ist das Verdienst F. Fischer<sup>1)</sup>, für feuerungstechnische Berechnungen das Rechnen mit Molen eingeführt zu haben. Ich habe an anderer Stelle<sup>2)</sup> genaue Tabellen vorgeschlagen, berechnet auf Grund der internationalen Atomgewichte und der Berthelotschen Molekularvolumkonstanten 22,412, aus welchen die Beziehungen zwischen Gewicht und Volumen der feuerungstechnisch wichtigen Gase für die in Betracht kommenden Berechnungen leicht abgelesen werden können. Unter Benutzung dieser Tabellen, welche seither nur in bezug auf die Verbrennungswärme des festen Kohlenstoffes durch eine neuere Veröffentlichung eine nennenswerte Korrektur erfahren haben — worüber das Nächste weiter unten angegeben ist — sollen die betreffenden Bildungswärmen auf einheitlicher Grundlage abgeleitet werden.

Die zu berechnenden Zahlen für Bildungswärme sind abzuleiten aus den Verbrennungswärmern von Kohlenstoff, Kohlenoxyd und Wasserstoff, sowie aus der Verdampfungswärme des Wassers.

### 1. Die Zahlen für die Verbrennungswärme von C, CO und H<sub>2</sub> und für die Verdampfungswärme des Wassers.

Die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs ist experimentell bestimmbar durch Verbrennung des Kohlenstoffs nach C + O<sub>2</sub> = CO<sub>2</sub>. Wenn im Laufe der Jahre für die so zu ermittelnde Verbrennungswärme Zahlen von nicht sehr befriedigender Übereinstimmung gefunden wurden, so liegt das nicht so sehr an den experimentellen calorimetrischen Hilfsmitteln, welche heute bei sachgemäßer Ausführung der Untersuchung die Errreichung außerordentlich genauer und zuverlässiger Zahlenwerte gestatten. Die mangelhafte Übereinstimmung ist vielmehr vorwiegend in der Schwierigkeit begründet, ein genügend reines Ausgangsmaterial herzustellen<sup>3)</sup>. Man weiß, daß mineralische Kohle, ganz abgesehen von ihrem Wasser- und Aschengehalt, keineswegs reinen Kohlenstoff darstellt, sondern ein wahrscheinlich meist außerordentlich kompliziert zusammengesetztes Gemenge einer Reihe von Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel. Dasselbe gilt grundsätzlich auch für Koks und Holzkohle, obwohl hier der Gehalt an diesen Nebenbestandteilen ein viel geringerer ist. Fast reiner Kohlenstoff kommt bekanntlich in der Natur nur als Diamant und Graphit vor; der letztere kann allerdings nur in seinen relativ seltenen hochwertigsten Vorkommen als annähernd reiner Kohlenstoff betrachtet werden. Diese beiden Modifikationen des Kohlenstoffs haben jedoch für den Feuerungstechniker auch wissenschaftlich nur beschränktes Interesse, da ihre Verbrennungswärmern deutlich andere sind als die des „amorphen“ Kohlenstoffs; eine Tatsache, die nicht wundernehmen kann, da bekanntlich der Übergang von einer Modifikation eines Stoffes in eine andere in der Regel mit einer Wärmetönung verbunden ist.

Man hat amorphe Kohlenstoff für calorimetrische Untersuchungen hergestellt durch Zersetzung der verschiedensten Kohlenstoffverbindungen, insbesondere durch unvollkommene Verbrennung von Acetylen und durch Verkohlung geeigneter organischer Verbindungen. Am meisten werden von den so gefundenen Werten für die Verbrennungswärme von 1 kg amorphe Kohlenstoff wohl die Zahlen 8080 WE. von Favre-Silbermann und 8137 WE. von Berthelot angewendet<sup>4)</sup>. F. Fischer benutzt in seinem Taschenbuch für Feuerungstechniker<sup>5)</sup> den letzteren Wert. Neuere Untersuchungen von Roth<sup>6)</sup> haben indessen als

<sup>1)</sup> Vgl. Fischers Taschenbuch für Feuerungstechniker, 7. Aufl. 1913, 2.

<sup>2)</sup> F. Hoffmann, Über die Konstanten für Gewicht, Volumen und Heizwert bei feuerungstechnischen Berechnungen. Feuerungstechnik 3, 29ff. [1914].

<sup>3)</sup> Vgl. Roth, Referat: Chem.-Ztg. 38, 697 [1914].

<sup>4)</sup> Feuerungstechnik 3, 42 [1914].

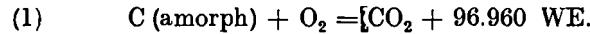
<sup>5)</sup> S. 5.

<sup>6)</sup> Roth, Ber. 46, 869 [1914].

unzweifelhaft ergeben, daß die Berthelotschen Zahlen durchgehends zu hoch sind, und daß weit eher der alte Favre-Silbermannsche Wert 8080 WE. als richtig anzunehmen ist. Es dürfte sich daher empfehlen, für feuerungstechnische Berechnungen allgemein den Berthelotschen Wert 8137 WE. durch den Wert 8080 WE. zu ersetzen.

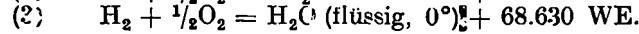
Die Verbrennungswärme für 1 kg-Molekül C berechnet sich hiernach durch Multiplikation mit 12,00 zu 96.960 WE.

Es gilt also:

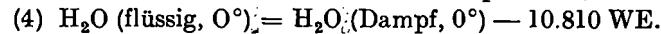


Als Verbrennungswärme von 1 kg-Molekül Kohlenoxyd habe ich a. a. O.<sup>7)</sup> den Wert 68.200 WE. beizubehalten vorgeschlagen und die Verbrennungswärme für 1 kg-Molekül Wasserstoff mit 68.630 WE. angenommen.

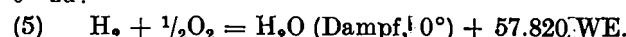
Es gilt also ferner:



Da bei Verbrennung des Wasserstoffs primär immer Wasser dampf gebildet wird, ist ferner die Verdampfungswärme des Wassers zu berücksichtigen. Diese wird wohl am besten<sup>8)</sup>, wie schon bisher meist üblich, mit 600 WE. für die Überführung von 1 kg flüssigen Wassers von 0° in Wasserdampf angenommen. Für 1 kg-Molekül ist demnach der Wert 600 mit 18,016 zu multiplizieren; also:



Aus (3) und (4) berechnet sich demnach die Verbrennungswärme für 1 kg-Molekül Wasserstoff zu Wasserdampf von 0° zu:



Die aus vorstehendem sich ergebenden Werte sind in Zahlentafel 1 zusammengestellt.

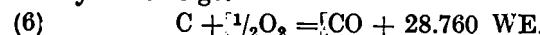
Zahlentafel 1.

#### Verbrennungswärme von C, CO, H<sub>2</sub> in WE.

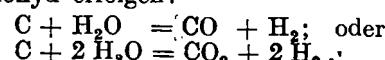
	je 1 kg	je 1 kg-Molekül	je 1 cbm (0°, 760 mm)
C zu CO <sub>2</sub> . . . . .	8.080 WE.	96.960 WE.	—
CO zu CO <sub>2</sub> . . . . .	2.436 „	68.200 „	3043
H <sub>2</sub> zu Wasserdampf, 0°	28.680 „	57.820 „	2580
H <sub>2</sub> zu Wasser, flüssig, 0°	34.040 „	68.630 „	3062

### 2. Die Bildungswärme von Kohlenoxyd und Wasserstoff.

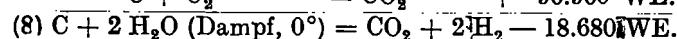
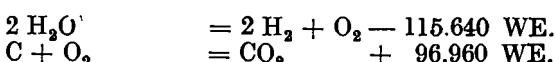
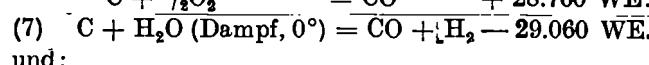
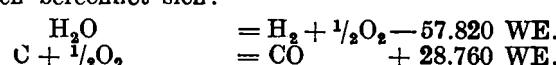
Aus (1) und (2) ergibt sich die Bildungswärme von Kohlenoxyd wie folgt:



Aus den bisherigen Gleichungen läßt sich die Bildungswärme von Wasserstoff aus Kohlenstoff und Wasserdampf leicht ableiten. Die Bildung von Wasserstoff aus Wasserdampf bei Gegenwart glühenden Kohlenstoffs kann entweder unter gleichzeitiger Bildung von Kohlenoxyd oder von Kohlendioxyd erfolgen:



Hiernach berechnet sich:



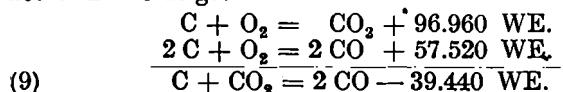
Die Frage, ob bei Zutritt von Sauerstoff zu glühendem Kohlenstoff sofort Kohlenoxyd entstehen oder ob Kohlenoxyd sich nur durch sekundäre Zersetzung des zunächst gebildeten Kohlendioxyds mit Hilfe weiteren Kohlenstoffs

<sup>7)</sup> a. a. O., S. 42.

<sup>8)</sup> a. a. O., S. 41.

bilden kann, wird von F. Fischer<sup>9)</sup> im Gegensatz zur Meinung anderer dahin beantwortet, daß nur die letztere Annahme zutreffend sei.

Die Wärmetönung dieser sekundären Reaktion berechnet sich wie folgt:



Die nunmehr gewonnenen Resultate sind in Zahlentafel 2 übersichtlich zusammengestellt.

### Zahlentafel 2.

Bildungswärme der bei der trockenen und nassen Vergasung von Kohlenstoff sich bildenden Verbindungen; in WE. für kg-Moleküle.

- a)  $C + O_2 = CO_2 + 96,960 \text{ WE.}$
- b)  $C + \frac{1}{2}O_2 = CO + 28,760 \text{ WE.}$
- c)  $C + H_2O \text{ (Dampf, } 0^\circ\text{)} = CO + H_2 - 29,060 \text{ WE.}$
- d)  $C + 2H_2O \text{ (Dampf, } 0^\circ\text{)} = CO_2 + 2H_2 - 18,680 \text{ WE.}$
- e)  $C + CO_2 = 2CO - 39,440 \text{ WE.}$

### 3. Bildungswärmen, auf Volumina bezogen.

Die in Zahlentafel 2 zusammengestellten Bildungswärmen gelten für kg-Moleküle. Da bei feuerungstechnischen Berechnungen die Wärmemengen oft auf die Volumeinheit zu beziehen sind, so wird eine auf die Volumeinheit berechnete Tabelle zuweilen von Nutzen sein. Es mögen hierbei die bei physikalischen Berechnungen allgemein üblichen<sup>10)</sup> Normalbedingungen (760 mm, 0°, trocken, φ = 45°) zugrunde gelegt werden. Am einfachsten gestaltet sich die Ermittlung der Bildungswärmen für 1 cbm Gas durch Division der in Zahlentafel 2 angeführten Werte durch die Molekularvolumkonstante 22,412<sup>11)</sup>. Die so erhaltenen Werte sind in Zahlentafel 3 zusammengestellt.

### Zahlentafel 3.

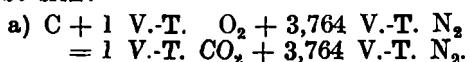
Bildungswärmen der nach Zahlentafel 2 gebildeten Verbindungen, in WE. je cbm (760 mm, 0°, trocken, φ = 45°).

- a) 1 cbm  $CO_2 = + 4326 \text{ WE.}$
- b) 1 cbm  $CO = + 1283 \text{ WE.}$
- c) 1 cbm  $CO + 1 \text{ cbm } H_2 = - 1297 \text{ WE.}$
- d) 1 cbm  $CO_2 + 2 \text{ cbm } H_2 = - 833,5 \text{ WE.}$

### 4. Bildungswärmen, bezogen auf Volumina bei Verwendung von Luft statt Sauerstoff.

Da bei der technischen Vergasung des Kohlenstoffs nicht reiner Sauerstoff, sondern Luftsauerstoff verwendet wird, ist es nicht ohne Interesse, zu verfolgen, in welcher Weise die entsprechenden Bildungswärmen, auf Volumina bezogen, sich dann verschieben. Bei zahlenmäßiger Berücksichtigung des Stickstoffgehaltes der Luft findet man oft die Annahme zugrunde gelegt, daß die Luft aus 20 Volumteilen Sauerstoff und 80 Volumteilen Stickstoff besteht. Diese bequeme Abrundung ist bei elementaren Einführungen in das Verständnis von feuerungstechnischen Berechnungen sowie für viele praktische Zwecke gewiß ganz gerechtfertigt. Es erscheint jedoch unzulässig, sie auch für weitergehende allgemeine Betrachtungen anzuwenden. Ein wie falsches Bild man bei Anwendung dieser Abrundung erhalten kann, wird sofort klar, wenn man sich ausrechnet, daß das Verhältnis von Sauerstoff zu Stickstoff in der Luft nicht 1 : 4, sondern bei dem wirklichen Sauerstoffgehalt der Luft von 20,99 Vol.-% in Wirklichkeit 1 : 3,764 beträgt. Alle Berechnungen, die mit dem abgerundeten statt mit dem wirklichen Verhältniswert ausgeführt sind, stützen sich also auf einen Faktor, der um 5,9% zu niedrig ist.

Wenn man die Gleichungen a) und b) der Zahlentafel 2 auf Luftsauerstoff statt auf reinen Sauerstoff umrechnet, so ergibt sich:



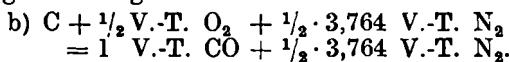
<sup>9)</sup> F. Fischer, Kraftgas. Seine Herstellung und Beurteilung. 1911, 51—61.

<sup>10)</sup> Feuerungstechnik 3, 30 [1914].

<sup>11)</sup> Vgl. a. a. O., S. 29.

Das Verbrennungsprodukt muß also bestehen aus 20,99 Volumteilen  $CO_2 + 79,01$  Volumenteilen  $N_2$ .

Diesgleichen ergibt sich:



Das Verbrennungsprodukt muß also bestehen aus 34,70 Vol.-%  $CO + 65,30$  Vol.-%  $N_2$ .

Hieraus ergeben sich für die bei der Bildung von Generatorgas (bzw. Wassergas, Rauchgas) in Betracht kommenden Volumverhältnisse die in Zahlentafel 4 zusammengestellten Wärmetonungen.

### Zahlentafel 4.

Bildungswärmen der bei der trockenen und nassen Vergasung von Kohlenstoff mittels Luft sich bildenden Verbindungen; in WE. je 1 cbm (760 mm, 0°, trocken, φ = 45°).

- a) 1 cbm ideales reines Rauchgas (20,99 Vol.-%  $CO_2 + 79,01$  Vol.-%  $N_2$ ) = + 908,1 WE.
- b) 1 cbm ideales reines Generatorgas (34,70 Vol.-%  $CO + 65,30$  Vol.-%  $N_2$ ) = + 445,3 WE.
- c) 1 cbm ideales reines Wassergas (50,00 Vol.-%  $CO + 50,00$  Vol.-%  $H_2$ ) = — 648,5 WE.
- d) 1 cbm Gas von der Zusammensetzung (33,33 Vol.-%  $CO_2 + 66,67$  Vol.-%  $H_2$ ) = — 278,3 WE.

### Zusammenfassung.

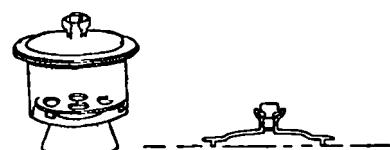
Es wird vorgeschlagen, für die Bildungswärmen der bei der trockenen oder nassen Vergasung von Kohlenstoff sich bildenden Verbindungen an Stelle der bisher gebrauchten, nicht immer gut übereinstimmenden und zuweilen nicht aus denselben Grundwerten abgeleiteten Zahlen solche Werte zu benutzen, die sich unter Anwendung der heute als wahrscheinlich am richtigsten zu betrachtenden experimentellen Grundzahlen aus allgemein gültigen physikalischen Gesetzen ableiten lassen. In vier Zahlentafeln werden die entsprechenden Zahlenwerte zur Benutzung für theoretische und praktische Berechnungen auf feuerungstechnischem Gebiete zusammengestellt. [A. 65.]

### Exsiccator mit Reformdeckel.

D. R. G. M. ang.

Die wohl am meisten im Gebrauch befindliche Exsiccatorenform ist unstreitig die bestehend abgebildete.

Der Deckel ist jedoch bei der sonst sehr beliebten Form mit verschiedenen Mängeln behaftet, die sich beim Öffnen von Türen und da, wo man den Exsiccator mit einer Hand tragen muß, sehr unangenehm bemerkbar machen. Man ist gezwungen, recht kramphaft zuzugreifen, weil zu gleicher Zeit auch der Deckel mit gehalten werden muß.



Bei Anwendung von einer Hand hat man infolge der vollständig glatten und hältlosen Auflagefläche des Deckels gleich beim Anfassen des Exsiccators das Gefühl der Unsicherheit und muß jeden Augenblick auf ein Abrutschen gefaßt sein. Außerdem ist ein Beschmutzen der meist eingefetteten Schließfläche beim Auflegen auf den Tisch nicht zu vermeiden, was ein schlechtes Schließen des Deckels verursacht.

Diese Nachteile sind nun durch den abgebildeten Reformdeckel behoben. Der Deckel ist nach unten mit einem Ring versehen, welcher im Innern des Exsiccators eingreift, so daß er nicht abrutschen kann. Beim Ablegen des Deckels auf den Tisch ist ein Beschmutzen der Schließfläche nicht möglich, weil er immer auf dem Ring bzw. auf den darunter befindlichen kleinen Nocken ruht. Der Tubus oben am Deckel dient zum Anfassen und zum Regulieren des Lufteintritts mittels einer Umdrehung des Stopfens im Schloß.

Dieser Reformdeckel ist zu allen gebräuchlichen Exsiccatoren zu gebrauchen und wird von der Firma Ströhlein & Co., Düsseldorf 39, in den Handel gebracht. [A. 54.]