

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 41–48

Aufsatzteil

8. Februar 1916

Über die Beurteilung von Generatorgasanalysen auf Richtigkeit.

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

(Eingeg. 13./12. 1915.)

Auf Grund kritischer Nachprüfung einer großen Anzahl von in der Literatur niedergelegten Generatorgasanalysen möchte ich der Ansicht Ausdruck geben, daß man kaum auf einem anderen Gebiet der praktischen quantitativen Analyse verhältnismäßig so vielen falschen Analysenresultaten begegnen wird wie hier. Es darf bei der großen Wichtigkeit richtiger Gasanalysen für die wissenschaftliche, technische und wirtschaftliche Beurteilung des Generatorbetriebes daher wohl auf allgemeineres Interesse gerechnet werden, wenn im folgenden ein Verfahren angegeben wird, um vorliegende Generatorgasanalysen als richtig, zweifelhaft oder falsch zu erkennen. Das Verfahren stützt sich im wesentlichen auf die Gesetze der volumetrischen Konstitution der bei der trockenen oder nassen Vergasung von Kohlenstoff mit Hilfe von Luft sich bildenden Gasgemenge, die ich an anderer Stelle¹⁾ zu begründen versucht habe.

Eine kurze Übersicht über die volumetrische Konstitution des Generatorgases sei zum besseren Verständnis des Folgenden vorausgeschickt.

I. Die volumetrische Bewertung der Einzelbestandteile des Generatorgases.

Wird ein fester Brennstoff in gewöhnlichen Generatorn (in denen der Brennstoff sich nach unten, das Gas nach oben bewegt) vergast, so unterliegt jedes einzelne Stück des Brennstoffs nacheinander in dem Maße, als es nach unten sinkt und sich der heißesten Zone des Generators nähert, folgenden Veränderungen: Zuerst wird Wasserdampf, später werden brenzlige und teerige Produkte, weiterhin flüchtige Gase (CO_2 , CO , C_nH_m , CH_4 , H_2) ausgetrieben. Hiermit ist die Entgasung beendet, der Brennstoff ist verkohlt. Unmittelbar an die Entgasung schließt sich ohne scharfe Grenze die Vergasung des verkohlten Brennstoffes (Koks) an, indem in der eigentlichen Reaktionszone des Generators der verbliebene Kohlenstoff mit Hilfe der zugeführten Luft und des zugeführten Wasserdampfes in CO_2 bzw. CO unter gleichzeitiger Bildung von H_2 übergeführt wird.

Das Generatorgas besteht also immer aus einer Mischung zweier Gasarten von ganz verschiedener Entstehungsart, den Entgasungs- und Vergasungsprodukten. Wenn wir von den für gewöhnlich nicht bestimmten Gehalten des Generatorgases an Wasserdampf, teerigen Bestandteilen, S- und N-Verbindungen absehen, haben wir es im wesentlichen mit einem Gemenge von CO_2 , CO , H_2 , Kohlenwasserstoffen und N_2 zu tun. Von diesen Bestandteilen bildet nach dem Gesagten der gesamte Stickstoff, der größte Teil von Kohlenoxyd und Kohlensäure und ein Teil (meist die Hauptmenge) des vorhandenen Wasserstoffs den Vergasungsanteil, während der Rest von Kohlensäure, Kohlenoxyd und Wasserstoff nebst den vorhandenen Kohlenwasserstoffen (vorwiegend Methan) den Entgasungsanteil darstellt.

Der Gehalt des Generatorgases an CO_2 und CO gehört also zum größten Teil zum Vergasungsanteil, zum kleinsten Teil zum Entgasungsanteil des Generatorgases. Die von der Vergasung herrührenden Mengen von CO_2 und CO verdanken ihre Entstehung dem freien Sauerstoff der dem

Generator zugeführten Luft, die aus der Entgasung herrührenden Mengen von CO_2 und CO dem in der Kohlensubstanz gebunden gewesenen Sauerstoff. Wenn man der Einfachheit halber vom N- und S-Gehalt der Kohle absieht, so besteht die reine Kohlensubstanz aus C, H und O. Über die jedenfalls sehr verwickelte gegenseitige Bindung dieser drei Bestandteile wissen wir noch sehr wenig; sicher ist bezüglich des Verhältnisses H : O nur, daß, wenn man sich Wasserstoff und Sauerstoff nach Möglichkeit zu Wasser vereinigt denkt, stets überschüssiger — disponibler — Wasserstoff, nie Sauerstoff übrig bleibt. Man kann sich also, wenn man will, die Kohlensubstanz schematisch als aus Kohlenstoff, „gebundenem Wasser“ und disponiblem Wasserstoff bestehend denken. Das aus der Kohlensubstanz hergestellte Generatorgas besteht, wiederum von den Wasser- und Teerdämpfen abgesehen, stets aus CO_2 , CO , N_2 und H_2 , sowie Kohlenwasserstoffen, gleichviel in welcher Weise C, H und O vorher in der Kohlensubstanz aneinander gebunden gewesen waren. Nur in der Ausbeute an Kohlenwasserstoffen sind noch Beziehungen zu der früheren Konstitution der vergasten Kohlensubstanz erkennbar.

Für die Frage nach dem Luftbedarf bei der Überführung von Kohlensubstanz in Generatorgas, welche für die volumetrische Konstitution des letzteren in erster Linie maßgebend ist, kommt daher offenbar nur der Gehalt an Kohlenstoff und disponiblem Wasserstoff, nicht aber auch der Gehalt an „gebundenem Wasser“ in Betracht. Denn es ist für die rein volumetrische Betrachtung der Konstitution des Generatorgases gänzlich gleichgültig, ob das im Generator aus H_2O gebildete Wasserstoffgas aus dem gebundenen Wasser der Kohle oder aus dem Generator zugeführtem Wasserdampf stammt. Wir begehen infolgedessen für den vorliegenden Zweck keinen Fehler, wenn wir annehmen, daß das im Generatorgas vorhandene CO_2 und CO sich überhaupt nicht aus dem gebundenen H_2O der Kohle, sondern nur entweder aus dem Sauerstoff der Luft oder aus dem Sauerstoff des dem Generator zugeführten Wasserdampfes gebildet habe, mit anderen Worten, wenn wir die Kohlensubstanz für die weitere Betrachtung als nur aus Kohlenstoff und disponiblem Wasserstoff bestehend annehmen. Das praktische Generatorgas aus Kohle gleicht daher unter sonst gleichen Umständen dem idealen Generatorgas aus Kohlestoff in bezug auf seine volumetrische Konstitution vollkommen insofern, als beide ein in gleicher Weise aus CO_2 , CO , H_2 und N_2 zusammengesetztes Gas liefern, jedoch mit dem einzigen Unterschiede, daß im ersten Falle noch der sog. disponiblen Wasserstoff der Kohlensubstanz in Form von Wasserstoffgas und von gasförmigen Kohlenwasserstoffen als akzessorischer Bestandteil hinzutritt.

Wir betrachten also jedes analysiert vorliegende technische Generatorgas (bestehend aus CO_2 , CO , H_2 , CH_4 und N_2) als zerlegbar in zwei volumetrisch verschieden zu bewertende Anteile: Den einen, größeren, Anteil, bestehend aus CO_2 , CO , H_2 und N_2 , wollen wir im folgenden als „Vergasungsanteil“ oder „reines Vergasungsgas“, den anderen, kleineren, bestehend aus CH_4 und H_2 , als „Entgasungsanteil“ oder „reines Entgasungsgas“ bezeichnen. Wir haben in diesem Sinne das gesamte vorhandene CO_2 , CO und N_2 zum Vergasungsgas, das gesamte vorhandene CH_4 (einschließlich der etwa nachweisbaren anderen Kohlenwasserstoffe) zum Entgasungsgas, von dem vorhandenen H_2 jedoch einen Teil zum Vergasungsgas, den anderen Teil zum Entgasungsgas zu rechnen.

Der Vergasungsanteil an sich kann unzählige verschiedene Zusammensetzungsmöglichkeiten haben, die aber, wie ich a. a. O.²⁾ gezeigt habe, nicht beliebig sind, da immer

¹⁾ Hoffmann, Die volumetrische Konstitution des Generatorgases. Erscheint in einer der nächsten Nummern des J. f. Gasbel. [1916].

²⁾ Hoffmann, a. a. O.

nur zwei von den vier Bestandteilen CO_2 , CO , H_2 , N_2 variabel sind. Der Entgasungsanteil dagegen ist nur in seinem Gesamtausmaße durch seine Beziehungen zum disponiblen Wasserstoff der vergasten Kohle bestimmt.

II. Verfahren zur Prüfung von Generatorgasanalysen auf Richtigkeit.

1. Formeln zur Zerlegung des Generatorgases in Vergasungsgas und Entgasungsgas.

Nach dem Gesagten muß es möglich sein, den „Entgasungsanteil“ in einer zahlenmäßig vorliegenden Generatorgasanalyse festzustellen, ihn rechnerisch zu eliminieren und den dann verbleibenden „Vergasungsanteil“ theoretisch auf seine Richtigkeit hin nachzuprüfen.

Nehmen wir zu diesem Zwecke zunächst an, daß die eine gewisse Menge Kohlenstoff und disponiblen Wasserstoff enthaltende Kohlensubstanz im Generator restlos in das aus CO_2 , CO , CH_4 , H_2 und N_2 bestehende Generatorgas umgewandelt werde. Der Kohlenstoff der Kohlensubstanz wird sich dann im Generatorgas als CO_2 , CO und CH_4 , der disponiblen Wasserstoff der Kohlensubstanz als H_2 und CH_4 wieder vorfinden. Im Generatorgas aus einer Kohle von bestimmter elementarer Zusammensetzung muß also die Summe c der Volumprozente von CO_2 , CO und CH_4 in einem ganz bestimmten Verhältnis zu dem beobachtbaren Volumen v des aus dem disponiblen Wasserstoff der Kohle gleichzeitig freigewordenen Entgasungswasserstoffes stehen. Da nämlich 1 cbm (0° , 760 mm) CO_2 sowohl wie CO oder CH_4 je 0,5354 kg Kohlenstoff enthält³, 1 kg Kohlenstoff also $1 : 0,5354 = 1,868$ cbm CO_2 oder CO oder CH_4 liefert, und da ferner 1 cbm Wasserstoff 0,08995 kg wiegt, 1 kg Wasserstoff also 11,12 cbm Wasserstoffgas liefert, so muß bei der Überführung einer Kohle mit $C\%$ Gesamtkohlenstoff und $H_{\text{disp}}\%$ disponiblem Wasserstoff in ein Generatorgas mit c Vol.-% ($\text{CO}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4$) unter der vorläufig gemachten vereinfachten Annahme das Generatorgas v Vol.-% Entgasungswasserstoffgas enthalten nach:

$$\frac{v}{c} = \frac{11,12 H_{\text{disp}}}{1,868 C} ; \quad \text{oder:}$$

$$v = c \cdot 5,95 \cdot \frac{H_{\text{disp}}}{C} \text{ Vol.-% Entgasungswasserstoffgas, wobei:}$$

$$(1) c = \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{CH}_4 (+ n \cdot \text{C}_n \text{H}_m).$$

In Wirklichkeit geht jedoch nicht der gesamte Kohlenstoff der Kohle in Form von CO_2 , CO und CH_4 in das Generatorgas über, sondern je ein kleiner Teil tritt in die beiden bzw. drei anderen Produkte der Vergasung ein, indem sich ein Bruchteil k_1 des in der Kohle vorhandenen Gesamtkohlenstoffs im Teer, ein Bruchteil k_2 in der Asche und gegebenenfalls ein Bruchteil k_3 im Flugstaub wieder findet. In gleicher Weise entzieht sich auch, wenn man sich für den vorliegenden Zweck dieser vereinfachten Vorstellung bedienen darf, ein Teil des disponiblen Wasserstoffs der Kohle der Überführung in die permanenten Bestandteile des Generatorgases, indem ein Bruchteil k_4 in den Teer, ein Bruchteil k_5 in die Asche und gegebenenfalls ein Bruchteil k_6 in den Flugstaub übergeht. Obige Formel lautet daher richtiger:

$$(2a) \quad v = c \cdot 5,95 \cdot \frac{H_{\text{disp}} \cdot (1 - k_4 - k_5 - k_6)}{C \cdot (1 - k_1 - k_2 - k_3)} \text{ Vol.-% H}_2.$$

Die Werte für k_1 , k_2 ... bis k_6 berechnen sich leicht wie folgt: Wenn 100 kg Kohle (mit $C\%$ Gesamtkohlenstoff, $H_{\text{disp}}\%$ disponiblem Wasserstoff und $A\%$ Asche) bei der Vergasung im Generator T kg Teer (mit $C_T\%$ Kohlenstoff und $H_T\%$ disponiblem Wasserstoff) sowie F kg Flugstaub (mit $C_F\%$ Kohlenstoff und $H_F\%$ disponiblem

Wasserstoff) ergeben, und wenn die aus dem Generator gezogene Asche $a\%$ unverbrennlichen Rückstand, $C_a\%$ unverbrannten Kohlenstoff und $H_a\%$ disponiblen Wasserstoff enthält, so gelten folgende Beziehungen:

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} k_1 \text{ (Bruchteil des Kohlenstoffs im Teer)} = \frac{C_T \cdot T}{100 \cdot C} \\ k_2 \text{ (Bruchteil des Kohlenstoffs in der Asche)} = \frac{C_a \cdot A}{a \cdot C} \\ k_3 \text{ (Bruchteil des Kohlenstoffs im Flugstaub)} = \frac{C_F \cdot F}{100 \cdot C} \\ k_4 \text{ (Bruchteil des disponiblen Wasserstoffs im Teer)} = \frac{H_T \cdot T}{100 \cdot H_{\text{disp}}} \\ k_5 \text{ (Bruchteil des disponiblen Wasserstoffs in der Asche)} = \frac{H_a \cdot A}{a \cdot H_{\text{disp}}} \\ k_6 \text{ (Bruchteil des disponiblen Wasserstoffs im Flugstaub)} = \frac{H_F \cdot F}{100 \cdot H_{\text{disp}}} \end{array} \right.$$

k_5 und k_6 sind wohl stets, k_3 zu allermeist ganz wesentlich kleiner als 0,001, können also im allgemeinen praktisch unbedenklich gleich Null gesetzt werden. k_1 wird man im allgemeinen mit etwa 0,05, k_2 mit etwa 0,03 und k_4 mit etwa 0,06 annehmen dürfen, wenn genauere Daten (von denen aber die für k_2 wenn irgend möglich stets beschafft werden sollten) nicht vorliegen sollten.

Die Formel (2a) stellt die theoretisch denkbar genaueste Ausdrucksweise dar; alternativ mit ihr können auch je nach Reichhaltigkeit der zur Verfügung stehenden experimentellen Unterlagen die Formeln (2b, 2c, 2d) benutzt werden:

Praktisch genaueste Formel für die praktische Anwendung, wobei die experimentelle Ermittlung der Menge und prozentischen Zusammensetzung von Teer, Asche und evtl. Flugstaub vorausgesetzt ist:

$$(2b) \quad v = c \cdot 5,95 \cdot \frac{1 - k_4}{1 - k_1 - k_2 - k_3} \cdot \frac{H_{\text{disp}}}{C}.$$

Etwas weniger genau, wobei man sich mit der Ermittlung des Gehaltes der Asche an unverbranntem Kohlenstoff begnügen:

$$v = c \cdot 5,95 \cdot \frac{1 - 0,06}{1 - 0,05 - k_2} \cdot \frac{H_{\text{disp}}}{C} ; \quad \text{also:}$$

$$(2c) \quad v = c \cdot \frac{5,6}{0,95 - k_2} \cdot \frac{H_{\text{disp}}}{C}.$$

Schließlich noch etwas allgemeiner und weniger genau, unter der Voraussetzung, daß die Asche genügend rein ausgebrannt ist:

$$v = c \cdot 5,95 \cdot \frac{1 - 0,06}{1 - 0,05 - 0,03} \cdot \frac{H_{\text{disp}}}{C} ; \quad \text{also:}$$

$$(2d) \quad v = c \cdot 6,1 \cdot \frac{H_{\text{disp}}}{C}.$$

Am wenigsten genau fällt die Berechnung aus, wenn auch über die elementare Zusammensetzung des Brennstoffs keine Angabe vorliegt. Um in diesem Falle wenigstens eine ungefähre Orientierung zu ermöglichen, habe ich die unteren, mittleren und oberen Werte für $\frac{H_{\text{disp}}}{C}$ nach den bekannten Zusammenstellungen von Elementaranalysen⁴ für die verschiedenen Brennstoffarten berechnet und in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt, deren Werte bei eingehender Berücksichtigung von nur wirklich zuverlässigem Analysenmaterial aber gewiß noch präziser gefaßt werden könnten.

Zahlentafel 1.

Allgemeine Übersicht über das ungefähre Verhältnis von disponiblem Wasserstoff zum Gesamtkohlenstoff bei den festen Brennstoffen.

³) Hoffmann, Feuerungstechnik 3, 31 [1914].

⁴) Siehe z. B. Ost, Chem. Technologie. 8. Aufl. 1914. S. 14.

Brennstoff	H _{disp} : C =			6,1 · (H _{disp} : C) =		
	von	bis	im Mittel etwa	von	bis	im Mittel etwa
Zechenkoks	0,005	— 0,007	0,006	0,030	— 0,042	0,035
Gaskoks	0,008	— 0,012	0,010	0,050	— 0,073	0,055
Holz	0,010	— 0,015	0,012	0,060	— 0,090	0,075
Holzkohle	0,010	— 0,020	0,015	0,060	— 0,120	0,090
Anthrazit	0,015	— 0,025	0,020	0,095	— 0,150	0,125
Torf	0,020	— 0,035	0,027	0,120	— 0,215	0,165
Braunkohle	0,020	— 0,050	0,035	0,120	— 0,305	0,215
Steinkohle, mager	0,080	— 0,050	0,040	0,180	— 0,305	0,245
Steinkohle, fett	0,040	— 0,060	0,050	0,245	— 0,365	0,305

Die Formeln (2a, b, c oder d) gestatten also, eine beliebige vorliegende Analyse von Generatorgas zunächst daraufhin zu untersuchen, welcher Anteil des im Generatorgas als H₂, CH₄ und ev. C_nH_m vorhandenen Wasserstoffs als Entgasungswasserstoff anzusprechen ist.

Ist diese Berechnung durchgeführt, so ergeben sich aus der Differenz zwischen der Summe *u* der (auf nur Wasserstoffgas umgerechneten) im Generatorgas laut vorliegender Gasanalyse tatsächlich g e f u n d e n e n wasserstoffhaltigen Bestandteile H₂, CH₄ und ev. C_nH_m und dem auf *v* Volumteile Wasserstoffgas umgerechneten b e r e c h n e t e n disponiblen Wasserstoff der Kohle als Rest diejenigen *w* Volumteile Wasserstoff, welche im Generator durch Zersetzung von Wasserdampf (sei es aus dem „gebundenen Wasser“ des Brennstoffs oder aus dem zugeführten Wasserdampf) gebildet wurden, und welche demnach als „V e r g a s u n g s w a s s e r s t o f f“ bezeichnet werden können. Es gilt also ferner:

$$(4) \quad u = H_2 + 2CH_4 \left(+ \frac{m}{2} \cdot C_nH_m \right); \quad \text{und}$$

$$(5) \quad w = u - v.$$

2. Prüfung des reinen Vergasungsgases auf Richtigkeit.

a) Auf rechnerischem Wege.

Durch die bisherige Berechnung ist nunmehr festgestellt, welcher Teil des analysiert vorliegenden Generatorgases im Sinne unserer volumetrischen Betrachtung als Entgasungsanteil, und welcher Teil als Vergasungsanteil anzusprechen ist. Der Vergasungsanteil wird dann gebildet aus dem gesamten vorhandenen CO₂, CO und N₂, sowie demjenigen Teil des vorhandenen Wasserstoffs, welcher als *u* — *v* = *w* übrigbleibt. Nachdem die absolute Menge des Vergasungsanteiles auf diese Weise festgestellt ist, betrachtet man den Vergasungsanteil als selbständiges Gasgemisch, berechnet aus seiner absoluten seine prozentuale Zusammensetzung in Vol.-% CO₂, CO, H₂ und N₂, und prüft nunmehr endlich, ob die letztere mit der theoretisch vorgeschriebenen volumetrischen Konstitution des idealen Generatorgases übereinstimmt.

Die entsprechenden Gesetze, auf deren Ableitung hier nur kurz verwiesen sei⁵⁾, besagen im wesentlichen, daß das reine Vergasungsgas in sich keine beliebige Variation seiner vier Einzelbestandteile zuläßt, sondern daß es durch die Angabe von zweien dieser Bestandteile bereits völlig eindeutig bestimmt ist. Sie finden ihren kurzen Ausdruck in den Formeln (6) bis (8), worin die chemischen Symbole die Volumprozente des reinen Vergasungsgases bedeuten.

$$(6) \quad \text{Kohlenoxyd } a = 34,70 + 0,306 H_2 - 1,65 CO_2$$

$$(7) \quad \text{Kohlensäure } b = 20,99 + 0,185 H_2 - 0,605 CO$$

$$(8) \quad \text{Wasserstoff } c = 5,40 CO_2 + 3,267 CO - 113,37.$$

Wenn wir wie vorstehend die laut technischer Generatorgasanalyse g e f u n d e n e n (aber prozentual auf reines Vergasungsgas umgerechneten) Werte für Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasserstoff mit ihren chemischen Symbolen, die korrespondierenden, mit Hilfe der Formeln (6)

⁵⁾ Hoffmann, a. a. O. J. f. Gasbel.

bis (8) berechneten Werte jedoch mit *a*, *b*, *c* bezeichnen, so ergeben sich gewöhnlich gewisse Differenzen *D*:

$$(9) \quad CO - a = D_1$$

$$(10) \quad CO_2 - b = D_2$$

$$(11) \quad H_2 - c = D_3.$$

Sind diese Differenzen tatsächlich oder annähernd gleich Null, so kann die Analyse als richtig bezeichnet werden. Sind jedoch mehr oder weniger große Differenzen *D* berechenbar, so ist die Analyse als in höherem oder geringerem Grade falsch zu bezeichnen.

Praktisch genügt es, eine der drei Formeln (6, 7, 8) anzuwenden. Am zweckmäßigsten wählt man die Formel (6), zumal falsche Generatorgasanalysen wohl in der Mehrzahl der Fälle auf falschen Kohlenoxydbestimmungen beruhen.

Bei wiederholter Anwendung der Formeln bemerkt man bald, daß die Werte *D*₁, *D*₂, *D*₃, stets in einem und demselben Verhältnis zueinander stehen, welches sich aus den angegebenen Formeln leicht berechnet zu:

$$D_1 : D_2 : D_3 = 34,70 : 20,99 : - 113,37 \\ = 1 : 0,605 : - 3,267.$$

Man kann daher, sofern man *D*₂ und *D*₃ überhaupt berechnen will, dafür den verhältnismäßig viel einfacheren Weg der direkten Ableitung aus *D*₁ wählen, anstatt *D*₂ und *D*₃ nach den Formeln (7, 8, 10, 11) zu berechnen, und benutzt dann die Formeln:

$$(12) \quad D_2 = + D_1 \cdot 0,605$$

$$(13) \quad D_3 = - D_1 \cdot 3,267.$$

An folgendem Zahlenbeispiel soll die Anwendung des geschilderten Prüfungsverfahrens erläutert werden.

Zahlenbeispiel:

Vergast wurde Föhrenholz von Munkfors⁶⁾ mit 53,0 C, 7,1 H, 39,8 O zu Generatorgas von der in Spalte 1 der folgenden Zahlen-tafel angegebenen Zusammensetzung.

	Originalanalyse	Daraus abgeleitet reines Vergasungsgas	
		absolute	prozentuale Zusammensetzung
		1.	2.
CO ₂	3,8	3,8	3,99%
CO	29,8	29,8	31,27%
C ₂ H ₄	0,6	—	—
CH ₄	4,2	—	—
H ₂	6,4	6,5	6,82%
N ₂	55,2	55,2	57,92%
	100,0	95,3	100,00

Aus der angegebenen Elementaranalyse ergibt sich $\frac{H_{\text{disp}}}{C} = 0,040$.

Der Wert *c* als Summe der kohlenstoffhaltigen Bestandteile des Generatorgases (wobei 1 Volumen des 2 Atome C enthaltenden Äthylens äquivalent ist mit 2 Vol. der anderen nur 1 Atom C enthaltenden Gase) berechnet sich nach Formel (1) zu:

$$c = 3,8 + 29,8 + 2 \times 0,6 + 4,2 = 39,0.$$

Der Gesamtwaterstoff *u* im Generatorgas, auf Volumina H₂ umgerechnet (wobei also 1 Volumen CH₄ oder C₂H₄ äquivalent ist mit je 2 Vol. H₂), berechnet sich nach Formel (4) zu:

$$u = 6,4 + 2 \times 4,2 + 2 \times 0,6 = 16,0.$$

Der Entgasungswasserstoff *v* berechnet sich nach Formel (2 d) zu:

$$v = c \cdot 6,1 \cdot \frac{H_{\text{disp}}}{C} = 39 \cdot 6,1 \cdot 0,040 = 9,5.$$

Der Vergasungswasserstoff *w* berechnet sich nach Formel (5) zu:

$$w = 16,0 - 9,5 = 6,5.$$

Das reine Vergasungsgas hat also die in Spalte 2 obiger Zahlen-tafel verzeichnete absolute oder die in Spalte 3 angegebene prozent-

⁶⁾ v. Jüptner, Lehrbuch der chemischen Technologie der Energien. I. B., I, 297.

tuale Zusammensetzung, welche nunmehr der eigentlichen Prüfung auf Richtigkeit zu unterwerfen ist.

Zu diesem Zwecke berechnet man:

Nach (6) würden zu einem Gehalte von 3,99 CO_2 und 6,82 H_2 gehören:

ein CO -Gehalt von $34,70 + 0,306 \cdot 6,82 - 1,65 \cdot 3,99 = 30,19 \text{ CO}$;

oder nach (7) zu einem Gehalte von 31,27 CO und 6,82 H_2 :

ein CO_2 -Gehalt von $20,99 + 0,185 \cdot 6,82 - 0,605 \cdot 31,27 = 3,34 \text{ CO}_2$

oder nach (8) zu einem Gehalte von 3,99 CO_2 und 31,27 CO :

ein H_2 -Gehalt von $5,40 \cdot 3,99 + 3,267 \cdot 31,27 - 113,37 = 10,34 \text{ H}_2$.

Das so gewonnene Resultat möge tabellarisch zusammengestellt werden:

Zu einem Gehalt von	gehört theoretisch ein Gehalt von	Also wurde gegen den laut Ausgangsanalyse vorhandenen Gehalt von	eine Differenz D in Vol-% „gefunden“ gegen „berechnet“ von
entweder 3,99 CO_2 und 6,82 H_2	30,19 CO	31,27 CO	entweder $D_1 = +1,08\% \text{ CO}$ [nach (9)]
oder 31,27 CO und 6,82 H_2	3,34 CO_2	3,99 CO_2	oder $D_2 = +0,65\% \text{ CO}_2$ [nach (10)]
oder 3,99 CO_2 und 31,27 CO	10,34 H_2	6,82 H_2	oder $D_3 = -3,52\% \text{ H}_2$ [nach (11)]

Man kann sich aber auch die Berechnung nach den Formeln (7, 8) und (10, 11) ersparen, indem man die Werte D_2 und D_3 direkt aus D_1 ableitet; dann ist nach (12) und (13):

$$D_2 = +D_1 \cdot 0,605 = +0,65 \text{ CO}_2; \text{ und}$$

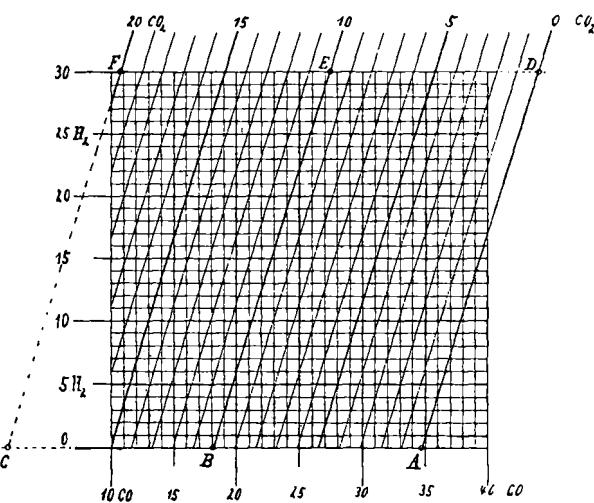
$$D_3 = -D_1 \cdot 3,267 = -3,53 \text{ H}_2; \text{ also dasselbe Resultat.}$$

Überdies ist die Berechnung von D_2 und D_3 überhaupt entbehrlich und hier nur der theoretischen Vollständigkeit halber durchgeführt.

Die Analyse des Generatorgases kann, da D_1 nicht wesentlich größer ist als 1, in Anbetracht der gegebenen Unterlagen als mit leidlicher Annäherung noch richtig bezeichnet werden.

b) Mit Zuhilfenahme des Schaubildes für die volumetrische Konstitution des idealen Generatorgases.

Statt die Sollwerte a, b, c für Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasserstoff mit Hilfe der oben angegebenen Formeln (6, 7, 8) zu berechnen, kann man sie viel schneller und bequemer graphisch ermitteln, indem man sie aus dem Schaubild für die volumetrische Konstitution des idealen Vergasungsgases direkt abliest. Zu diesem Zwecke ist das hier im Betracht kommende Teilstück dieses allgemeinen Schaubildes⁷⁾ gesondert aufgezeichnet (siehe Figur). Das Schaubild



gestattet es, wenn zwei von den drei Bestandteilen CO_2 , CO , H_2 des reinen Vergasungsgases zahlenmäßig gegeben sind, sofort abzulesen, wie hoch dann der zugehörige zahlenmäßige Wert für den dritten Bestandteil sein muß, wenn die Analyse richtig sein soll. Zum Beispiel kann man aus den entsprechenden Schnitt-

⁷⁾ Hoffmann, a. a. O. J. f. Gasbel.

punkten sofort ablesen, daß zu 5,0% CO_2 und 5,0% H_2 rund 28% CO , oder zu 5,0% CO_2 und 28,0% CO rund 5% H_2 , oder zu 28,0% CO und 5,0% H_2 rund 5% CO_2 gehören.

Um eine Nachkonstruktion des Koordinatennetzes für den täglichen Gebrauch zu erleichtern, sind in folgender Zahlentafel 2 die Koordinaten der 6 Außenpunkte des Netzes angegeben:

Zahlentafel 2. (Siehe Figur.)

$$\text{Punkt A} = 0 \% \text{ CO}_2 + 34,70 \% \text{ CO} + 0 \% \text{ H}_2$$

$$\text{Punkt B} = 10,00 \% \text{ CO}_2 + 18,17 \% \text{ CO} + 0 \% \text{ H}_2$$

$$\text{Punkt C} = 20,00 \% \text{ CO}_2 + 1,64 \% \text{ CO} + 0 \% \text{ H}_2$$

$$\text{Punkt D} = 0 \% \text{ CO}_2 + 43,88 \% \text{ CO} + 30,00 \% \text{ H}_2$$

$$\text{Punkt E} = 10,00 \% \text{ CO}_2 + 27,35 \% \text{ CO} + 30,00 \% \text{ H}_2$$

$$\text{Punkt F} = 20,00 \% \text{ CO}_2 + 10,82 \% \text{ CO} + 30,00 \% \text{ H}_2.$$

Zur Vermeidung irrtümlicher Anwendung des Schaubildes sei hier nochmals betont, daß die darin dargestellte volumetrische Gesetzmäßigkeit nicht für Generatorgas schlechthin, sondern nur für das sog. reine Vergasungsgas gilt, welches aus dem laut technischer Gasanalyse vorliegenden eigentlichen Generatorgas erst auf rechnerischem Wege eliminiert werden muß.

(Schluß folgt.)

Beiträge zur Wasseranalyse. II. 1)

Von L. W. WINKLER, Budapest.

(Eingeg. 6./11. 1915.)

IV. Um bei der Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs den störenden Einfluß der allenfalls vorhandenen salpetrigen Säure und den der organischen Stoffe zu vermeiden, hat Verfasser die Vorbehandlung des Wassers mit Chlorkalk- und Kaliumrhodanidlösung empfohlen²⁾. Die Sauerstoffbestimmung kann aber auch in der Weise ausgeführt werden, daß man die Kaliumrhodanidlösung nicht benötigt, statt dessen aber zweimal titriert.

Wird nämlich eine Wasserprobe vorher mit etwas Schwefelsäure und überschüssiger Chlorkalklösung versetzt, dann die Sauerstoffbestimmung auf jodometrischem Wege vorgenommen, so ist der Thiosulfatverbrauch das Maß der Summe des gelösten Sauerstoffs und des überschüssigen wirksamen Chlors. Wird dann die Flasche nochmals mit Untersuchungswasser gefüllt, dieselbe Menge Säure und Chlorkalklösung hinzugefügt wie beim ersten Versuche, endlich auf jodometrischen Wege jetzt nur mehr die Menge des überschüssigen Chlors gemessen, so ist der Unterschied im Thiosulfatverbrauch das Maß des gelösten Sauerstoffs.

Die Ausführung gestaltet sich wie folgt: Man beschickt die Sauerstoffflasche von etwa 250 oder 125 ccm in üblicher Weise mit dem Untersuchungswasser, fügt 10 bzw. 5 Tropfen 50%ige Schwefelsäure hinzu, gibt dann auf den Boden der Flasche 1,00 ccm Chlorkalklösung (eine filtrierte Lösung von 0,5 g Chlorkalk und 25 g Glaubersalz auf 100 ccm), verschließt mit den Glassstöpsel und schüttelt kräftig durch. Nach 10 Minuten wird die jodometrische Sauerstoffbestimmung vorgenommen. Man füllt dann die Flasche zum zweitenmal mit dem Untersuchungswasser, wobei man nicht mehr darauf zu achten braucht, daß das Wasser nicht mit Luft in Berührung kommt, fügt dieselben Mengen Säure und Chlorkalklösung hinzu wie beim ersten Versuch, schüttelt durch und wartet wieder 10 Minuten. Man öffnet dann die Flasche und entnimmt so viel (3,0 bzw. 1,5 ccm) von ihrem Inhalt, als zusammen kaliumjodidhaltige Natronlauge (2,0 bzw. 1,0 ccm) und Manganochlorid- oder Manganosulfatlösung (1,0 bzw. 0,5 ccm) beim ersten Versuch benutzt wurde, löst in der Flüssigkeit ein Krystallbruchstück reines Kaliumjodid und mißt endlich das ausgeschiedene Jod mit derselben Thiosulfatlösung

¹⁾ Vgl. Angew. Chem. 28, I, 22 [1915].

²⁾ Z. Unters. Nahr.- u. Genußm. 29, 121 [1915].