

Die Vergasung von Kohlenstoff durch Luft, Kohlendioxyd und Wasserdampf und ihre Beeinflussung durch anorganische Katalysatoren*)

Von a. o. Prof. Dr. C. KRÖGER

Institut für Chemische Technologie der T. H. und Universität Breslau

Eingeg. 7. Oktober 1938

I.

Das Reaktionsvermögen fester Stoffe tritt besonders bei Umsetzungen in Erscheinung, die zu einer rückstandslosen Vergasung des Ausgangsmaterials führen. Von solchen Reaktionen, die nicht häufig sind, ist die wichtigste die Vergasung festen Kohlenstoffmaterials durch Luft oder Sauerstoff, Kohlendioxyd oder Wasserdampf. Die technische Durchführung der ersten Reaktionen, der Vergasung durch Luft und Kohlendioxyd, führt zur Gewinnung des Generatorgases, die Vergasung durch Wasserdampf zur Wassergasgewinnung. Je nach dem Ausgangsmaterial unterscheiden wir hier Koks- und Kohlenwassergas. Die Sauerstoffvergasung ist exotherm, und zwar liefert der Vorgang $C + O_2 = CO_2$ 97,3 kcal, der der Kohlenoxydbildung nach $C + \frac{1}{2}O_2 = CO$ nur 26,4 kcal. Die Menge des Kohlenoxyds im Generatorgas nimmt mit steigender Temperatur zu gemäß dem *Boudouardschen* Gleichgewicht $C + CO_2 = 2CO$. Außerdem ist die gebildete Kohlenoxydmenge von der Luftgeschwindigkeit abhängig. Größere Windgeschwindigkeiten erhöhen den CO_2 -Gehalt. Die Vergasung durch CO_2 und H_2O ist endotherm. Die aufzuwendenden Wärmemengen sind die folgenden: $C + CO_2 = 2CO$ — 38,7 kcal, $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$ — 41,1 kcal und $C + H_2O = CO + H_2$ — 19,3 kcal. Das bedingt ein periodisches Arbeiten bei der Wassergasgewinnung. Im ersten Arbeitsgang wird durch Heißblasen mit Luft das Ausgangsmaterial, der Koks, auf Reaktionstemperatur, etwa 1100°, heiß geblasen. Darauf wird der Wind abgestellt und Wasserdampf eingeblasen. Dieser zweite Vorgang, das „Gasen“, dauert je nach den Abmessungen des Generators mehrere Minuten, dann ist die beim Blasen aufgespeicherte Energie verbraucht und die Temperatur des Kokses bis auf etwa 800—900° abgesunken. Für die Zusammensetzung des Wassergases sind die Temperaturen während des Gasens maßgeblich.

Um eine bessere Ausnutzung des zu vergasenden Materials zu erreichen, ist die kombinierte Vergasung durch Luft und Kohlendioxyd bzw. Luft und Wasserdampf eingeführt. Die bei der Darstellung von Generatorgas im Gaserzeuger herrschenden hohen Temperaturen haben verschiedene Nachteile. Eine Herabsetzung dieser Temperaturen wird erreicht, wenn der Luft Wasserdampf oder CO_2 zugesetzt wird, deren Spaltung am glühenden Brennstoff ja Wärme verbraucht. Im ersten Fall erhält man das sog. Halbwassergas, dessen Zusammensetzung durch den vergasten Brennstoff und durch die Menge des eingeführten Dampfes bestimmt wird. Die Menge des Wasserdampfes ist durch die Bauart des Gaserzeugers und durch das Brennstoffmaterial bedingt. Mit steigender Wasserdampfmenge nimmt die CO_2 -Menge zu, die CO-Menge ab.

Will man den Wasserstoffgehalt im Gas vermeiden und stehen mit Feuerungen verbundene Generatoren zur Verfügung, so können auch die heißen Rauchgase mit Luft vermischt als Unterwind den Generatoren zugeführt

werden. Der wärmeverbrauchende Vorgang ist dann der CO_2 -Reduktion. In Deutschland wird dies Verfahren nicht ausgeführt, wohl aber in Amerika, wo man Gemenge von Luft und Feuerungsgasen zu gleichen Teilen anwendet.

Besondere Bedeutung haben die kombinierten Verfahren jedoch in neuerer Zeit dadurch bekommen, als es mit ihrer Hilfe möglich ist, das periodische Wassergasverfahren in ein kontinuierliches überzuführen. Bei Verwendung von Luft als zweites Vergasungsmittel kann nun der Wasserdampfzusatz nicht beliebig gesteigert werden, da die Temperatur im Generator nicht unter 900° sinken darf. Das Optimum beträgt etwa 0,4—0,5 kg Dampf auf 1 kg getrockneter Kohle. Ein höherer Wirkungsgrad des Generators lässt sich jedoch erreichen, wenn man statt Luft reinen Sauerstoff anwendet oder einen Teil der Luft durch reinen Sauerstoff ersetzt. Durch den Sauerstoffzusatz lassen sich auch erheblich höhere Temperaturen im Gaserzeuger und damit ein wesentlich heizkärfigeres Gas erzielen. Der Heizwert dieses Gases beträgt 2800—3000 kcal/m³ gegenüber 2500—2700 kcal beim normalen Wassergas und 1000—1300 kcal beim Generatorgas. Die Zusammensetzung des Gases ist wieder von Temperatur und eingeführtem Wasserdampf-Sauerstoff-Verhältnis abhängig. Man erhält gegenüber dem Arbeiten mit Luft weniger CO_2 (höchstens 3,0%) und infolge der höheren Temperatur größere Vergasungsleistungen.

Die gemeinsame Vergasung im Wasserdampf-Sauerstoff-Strom ist von besonderer Bedeutung für die Gewinnung von Synthesegasen, so z. B. für die Ammoniaksynthese, für die Methanolgewinnung, die Kohlehydrierung und die Benzingewinnung nach dem *Fischer-Tropsch*-Verfahren.

Im großtechnischen Maße ausgebildet ist das Verfahren der gemeinsamen Sauerstoff-Wasserdampf-Vergasung bei den *Winkler*-Generatoren der I. G.

Der Energiebetrag für die Spaltung des Wasserdampfes kann nun statt durch Sauerstoffvergasung der Kohle auch durch direkte Heizenergie gedeckt werden. Das ist bei den Rundzellen-*Heller*-Generatoren der Bamag der Fall, während beim Verfahren von *Pintsch-Hillebrand*, das die alte Form des Generators beibehält, die zur Aufrechterhaltung einer kontinuierlichen Wassergaserzeugung nötige Wärmemenge dem Generator durch heißes Gas zugeführt wird.

Die Geschwindigkeit, mit der diese Vergasungsmittel in den Generatoren reagieren, wird außer von der Temperatur und der Berührungsduer noch weitgehend von der „Reaktionsfähigkeit“ des Kohlematerials beeinflusst. Eine Standardmethode zur Bestimmung der Reaktionsfähigkeit gibt es nicht. Dazu ist die Anzahl der Faktoren, die die Reaktionsfähigkeit beeinflussen, zu groß. Man ist daher übereingekommen, als Maß der Reaktionsfähigkeit direkt das Reaktionsvermögen des Kohlematerials mit den zur Verwendung gelangenden Gasen wie Luft, Kohlendioxyd oder Wasserdampf unter festgesetzten Bedingungen, die sich auf Korngröße, Schichthöhe, Kontaktzeit usw. beziehen, einzusetzen.

*) Vortrag, gehalten vor dem Bezirksverein Mittel- und Niederschlesien des VDCh im Februar 1938.

Außer von den genannten physikalischen Faktoren ist nun die Reaktionsfähigkeit auch von Größen abhängig, die chemischer Natur sind. Da die entsprechenden Versuche meist von technischen Gesichtspunkten aus durchgeführt sind, so ist als Kohlenstoffmaterial nicht nur reiner Graphit, sondern auch Koks, Hochtemperatur- wie Schwelkoks, und Holzkohle verwandt worden. Die Unterschiede in diesen verschiedenen Kohlenstoffmaterialien sind kurz folgende:

Tabelle 1.

Mittlere Werte für	C	H	O+N	S	Asche %
Hochtemperaturkoks:					
Steinkohle	92—96 (87)	1—1,5	2—3	1	10
Braunkohle (900°) ...	(76—80)	(0,9—1,3)			20—22
Schwelkoks:					
Steinkohle	88—93 (79)	2—4	7,5—2,0	1,8	5—10
Braunkohle	85—91 (70)	3—4	3,0—12,0	1,4—2,4	15—25
Holzkohle ...	86—92	2—4	5—8	0,2	1—2

(Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf trockne, aschehaltige Substanz.)

Neben Kohlenstoff sind Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel in nicht unerheblicher Menge enthalten; die Gehalte sind am größten in der Holzkohle, hier wie bei den Koksen nehmen sie mit steigender Herstellungstemperatur ab.

Ein weiterer Unterschied liegt in der Art des Kohlenstoffs.

Früher nahm man an, daß es 2 grundverschiedene Modifikationen des Kohlenstoffs neben Diamant gäbe, Graphit und amorphen Kohlenstoff. Debye u. Scherer (1) verdanken wir jedoch zuerst die Erkenntnis, daß auch die sog. amorphen Kohlen das gleiche Raumgitter wie Graphit aufweisen. Der Unterschied ist nur durch die Teilchengröße bedingt. Nach Kohlschütter (2) stellt der amorphe Kohlenstoff Bruchstücke des Graphitgitters dar. Auch der bei der Kohlenoxydzersetzung bei 400° abgeschiedene Kohlenstoff besteht nach den röntgenographischen Untersuchungen von Hofmann (3) aus Graphit, während durch die Gleichgewichtsuntersuchungen von Falke (4) die Modifikationsfrage nicht geklärt werden konnte. Weitere röntgenographische Untersuchungen sind von Berl (5) und Hofmann u. Wilm (6) an hochaktiven Kohlen usw. durchgeführt. Alle Kohlenstoffarten zeigen deutliche Abweichungen gegenüber Graphit. Das ideale Graphitgitter ist ein hexagonales Schichtengitter mit einem Abstand der C-Atome in der Basisebene von 1,42 Å bei unpolarer Bindung, während der Abstand in der c-Richtung 3,40 Å beträgt und die Bindung durch metallische Valenzen erfolgt, die den Graphit leitend machen. Die bei den hochaktiven Kohlen beobachteten Abweichungen im Röntgenogramm lassen sich durch eine Aufteilung des Graphitschichtengitters in Schichten deuten, die aus mehreren Atomlagen bis herab zu einer einzigen bestehen. Randall u. Rookesby (7) haben gezeigt, daß, so wie die Kristalle in der Größe abnehmen, der Abstand zwischen den Basisebenen zunimmt. Gemäß Arnfeld (8) und Berl u. Mitarb. wird bei sehr kleinen Kristalliten das dreidimensionale Gitter in eine mesomorphe Phase aufgelöst, welche aus einer Zahl kleiner Pakete hexagonaler Ebenen besteht, deren Abstand voneinander fast derselbe ist wie der der Basisebenen in den Paketen. In der a- und b-Richtung liegt keine Orientierung mehr vor. Von Mongan und Trendelenburg (9) sind an solchen aktiven Kohlen Elektronenbeugungsversuche durchgeführt, die diese Auffassung bestätigen. Auch die elektrische Leitfähigkeit beweist die kristalline Struktur dieser Kohlen und ist etwa von einer Größenordnung, wie sie beim Graphit beobachtet wird. Im Gegensatz hierzu erblickt Ruff (10) in dieser Aufteilung des Graphitgitters bis zur zweidimensionalen Phase das Vorliegen von amorphem Kohlenstoff, der nach ihm zur Charakterisierung der Holzkohlen und Kokse unentbehrlich ist.

Hier von abgesehen haben wir also den Kohlenstoff der Kokse und Holzkohlen als graphitisch anzusprechen, um so mehr, als man neuerdings geneigt ist, auch der Kohle bereits eine graphitähnliche Struktur zuzuschreiben (11). In den Koksen sind aber noch andere Bestandteile vorhanden, Reste von Kohlenwasserstoffen, Übergangsglieder von Kohlenwasserstoffen zu feinkörnigem Graphit,

Fusitreste und Asche. Die Umwandlung der Kohlen in Koks beginnt bei etwa 450—500°. Bei fortschreitender Entgasung zersetzen sich die festen Kohlenwasserstoffe zu Graphit, der bei niederen Temperaturen in feinkörniger Form, bei höheren Temperaturen in immer grobkörnigeren Formen anfällt. Schließlich wird der Koks von den Poren aus mit einer mit der Temperatur zunehmenden Graphithaut überzogen. Diese Auffassung wird durch Leitfähigkeitsmessungen von Koppers u. Jenkner (12) gestützt. Auch Ramdohr (13) hat bei seinen mikroskopischen Untersuchungen im polarisierten Licht an Anschliffen von Koks und Halbkoks diese Graphitbildung eindeutig nachgewiesen. Die Intensität der Graphitbildung ist für jede Kohle charakteristisch [vgl. Arndt u. Pollak (14)] und zweifellos von ihrer petrographischen Zusammensetzung an Vitrit (Glanzkohle), Klarit, Durit (Mattkohle) und Fusit (Faserkohle) abhängig. Sie wird weiter beeinflußt durch die Art der Schmelze im bildsamen Zustand der Kohle bei der Verkokung. Mit Erreichung des festen Zustandes des Kokses liegt die Ausbildung der räumlichen Gitterstruktur im wesentlichen fest. Die Korngröße ist gering. Mit steigender Temperatur (bis 1200°) erfolgt das Kristallwachstum noch aus der Substanz, erst oberhalb 1200° findet ein Kornwachstum auf Kosten schon gebildeter Graphitkristalle statt. Jetzt erst liegt eine wirkliche thermische Rekristallisation vor, die als eigentliche Graphitisierung anzusprechen ist. Dieser Zustand wird jedoch bei der Verkokung der Kohle nicht mehr erreicht. Eine weitere Graphitbildung bei der Verkokung folgt aus der thermischen Zersetzung der gebildeten Kohlenwasserstoffe an der heißen Koksoberfläche. Bei dieser Abscheidung können die Aschenbestandteile eine katalytische Rolle spielen.

Die Reaktionsfähigkeit der Kokse ist also nicht durch die Struktur der primären Bausteine bedingt, sondern durch deren Größe und Anordnung und durch den sie verbindenden Kitt, der die restlichen sauerstoff- und wasserstoffhaltigen Verbindungen sowie sonstige Bestandteile enthält. Dasselbe trifft für die Holzkohle und sonstigen Kohlen zu.

Die Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Kohlenstoffmaterialien kann nun durch Zusatz anorganischer Verbindungen (die z. T. auch in der Asche der Kohlen und Kokse enthalten sind) weitgehend gesteigert werden. Diese Steigerung bezieht sich sowohl auf die Vergasung durch Sauerstoff oder Luft als auch durch Kohlendioxyd und Wasserdampf. Das ist insofern verständlich, als es sich hier in allen Fällen um Oxydationsreaktionen handelt, von denen wir wissen, daß sie ganz allgemein durch Oxyde katalysierbar sind [vgl. Kröger (15)]. Andere Verbindungen, außer Carbonaten, die bei dieser Katalyse noch als Zwischenverbindungen auftreten können, sind einer solchen Oxydationskatalyse wesensfremd und werden daher nur in einem Maße wirken können, als sie fähig sind, in Oxyde oder Carbonate überzugehen.

In den Reaktionsmechanismus der Einwirkung von Sauerstoff (Luft) auf Kohlenstoff, in die Elementarprozesse, haben uns die Arbeiten von Langmuir (16), Eucken (17), Meyer (18), Sihvonen (19) u. a. Einblick verschafft. Diese Autoren haben Graphitstäbe oder -drähte in Sauerstoff elektrisch auf hohe Temperaturen erhitzt und das Reaktionsprodukt durch Kühlung mit flüssiger Luft entfernt. Durch Verwendung sehr verdünnter Gase werden Reaktionswiderstand und damit sekundäre Reaktionen vermieden. Nach Eucken und Meyer treten 2 verschiedene Reaktionen zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff ein. Unter 1200° dringt Sauerstoff in beträchtlicher Menge in das Graphitgitter ein, und der Abbau erfolgt durch diesen gelösten und den adsorbierten Sauerstoff

derart, daß CO_2 und CO im Molverhältnis 1:1 nach $4\text{C} + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{CO}$ gebildet werden. Oberhalb 1200° ist die Löslichkeit des Sauerstoffs so klein, daß nur adsorbiertes Sauerstoff mit Kohlenstoff in Wechselwirkung tritt. Oberhalb 1600° geht der Angriff von den Korngrenzen in der Basisebene aus, es bildet sich CO und CO_2 im Verhältnis 2:1 nach der Reaktion $3\text{C} + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{CO}$.

Daß Sauerstoff bei tiefen Temperaturen von Kohlenstoff gelöst wird, geht auch schon aus Versuchen von Read u. Wheeler (20) hervor. Sie finden, daß eine bei 1000° ausgepumpte Holzkohle folgende Mengen des eingegebenen Sauerstoffs zurückhält.

t°	100	200	300	400	500	600	700	800	900
$\% \text{O}_2$ als C_xO_y	80,6	67,8	57,1	52,0	50,6	40,3	29,6	18,4	14,5

Der Sauerstoff soll in Form eines Oxyds C_xO_y gebunden werden, während der Rest als CO und CO_2 abgegeben wird, wobei die CO-Mengen mit steigender Temperatur zunehmen [vgl. auch Lendle (20a)]. Selbst bei 1000° ist also noch eine geringe Sauerstoffmenge auch im Graphit gelöst. Nach Madhavlal u. Suhkhal Shah (21) gibt die bei 300 – 800° mit Sauerstoff beladene Kohle im Vakuum zuerst Kohlendioxyd ab, während nach Lambert (21a) das primäre Oxydationsprodukt des Kohlenstoffs möglicherweise ein dem Kohlensuboxyd ähnlicher gasförmiger Komplex ist.

Die Bildung von 3 Typen von Oberflächenoxyden wird von Schilow u. Schatunowskaja u. Tschmutow (22) wie auch von Rideal u. Whright (23) angenommen. Nach ersteren bildet sich bei niederen Sauerstoffdrucken das Oxyd A von basischem Charakter, bei höheren Sauerstoffdrucken das ebenfalls basische Oxyd B, das bei 300 – 800° in das saure Oxyd C übergeht. Weitere Arbeiten, in denen feste Kohlenstoff-Sauerstoff-Komplexe beschrieben sind, liegen vor von Armstrong (24), Berthelot (25), Blench u. Garner (26), Burrage (27), Garner u. McKie (28), Hulett u. Nelson (29), Kohlschütter u. Haenni (30), Lowry u. Hulett (31) und McKie (32). Juza u. Langheim (33) führen das Verschwinden des starken Paramagnetismus von freiem Sauerstoff bei seiner Adsorption durch Kohle auf die Bildung diamagnetischer Oberflächenverbindungen zurück.

Als was dieser Kohlenstoff-Sauerstoff-Komplex aufzufassen ist, als feste Lösung oder als Oberflächenoxyd, darüber liegt Endgültiges nicht vor [vgl. a. Carter, Mould u. Riley (33a)]. Temperatur und Sauerstoffdruck werden sicher auch weitgehend die Natur dieses Komplexes bestimmen. Die Menge der gebildeten festen Lösung oder des Oberflächenkomplexes ist u. a. abhängig vom Verhältnis Kohlenstoff zu Reaktionsgas, Art und Oberflächengröße des Kohlenstoffs und der Kontaktzeit.

Bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf Kohlenstoff bei mittleren Temperaturen, 300 – 800° , wird ebenfalls ein Teil des Kohlendioxyds festgebunden, ohne daß die entsprechende Menge CO frei wird. Den Nachweis für die Bildung eines stabilen C—O-Komplexes bei der Reaktion von Kohlendioxyd mit Zuckerkohle und Cocosnuskkohle erbrachten Broom u. Travers (34). Nach Mayers (35) folgen sich hierbei die Reaktionen 1) $\text{C} + \text{CO}_2 = \text{CO} + \text{C}_{\text{O}_{\text{feste Leg.}}}$ und 1a) $\text{C}_{\text{O}_{\text{feste Leg.}}} = \text{CO}$. Kohlensuboxyd bildet sich also mit derselben Geschwindigkeit, wie CO_2 verschwindet. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Geschwindigkeit der Reaktion 1a) zu, so daß bei 950° ihre Geschwindigkeit so groß ist, daß keine weitere Bildung von $\text{C}_{\text{O}_{\text{feste Leg.}}}$ eintritt. Brewer u. Ryerson (36) geben folgenden summarischen Ausdruck: $m\text{C} + n\text{CO}_2 = p\text{CO} + q\text{C}_x\text{O}_y$. Sie finden, daß bei 1100° 1 Mol CO_2 mit 0,75 Mol C in Reaktion tritt. Die Elementarvorgänge bei der Einwirkung von CO_2 auf Graphit sind von Sihvonen (37) und Meyer (38) genauer verfolgt.

Auch die bei der Wasserdampfeinwirkung auf Kohlenstoff ablaufenden Elementarvorgänge sind von diesen beiden Autoren untersucht. Sihvonen (39) konnte zeigen, daß bei niedrigen Drücken sich hier ebenfalls primär Kohlendioxyd und Kohlensuboxyd bilden.

Rhead u. Wheeler (20), Taylor u. Neville (40) und Thiele u. Haslam (41) vermuten, daß es bei der Wasserdampfeinwirkung ebenfalls zur Bildung eines C—O-Komplexes kommt. Kröger u. Melhorn (42) konnten in der Tat auf Grund einer genauen Sauerstoffbilanz bei ihren Versuchen nachweisen, daß eine solche Lösung von Sauerstoff in Graphit bei der Wasserdampfeinwirkung vorliegt.

Der Ablauf der primären Reaktionen $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$, $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ und $2\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{CH}_4$ wird ebenfalls durch die Gegenwart anorganischer Katalysatoren beeinflußt. Unter normalen Drucken wird sich zwischen den Reaktionspartnern das Wassergasgleichgewicht $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$ und das Boudouard-Gleichgewicht $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$ einzustellen versuchen.

Es hat sich nun herausgestellt, daß die Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Kohlenstoffmaterialien i. allg. die gleiche Rangordnung ergibt, einerlei, ob das Verhalten gegen Sauerstoff, Kohlendioxyd oder Wasserdampf beobachtet wird, und zwar ergibt sich folgende Reihenfolge steigender Wirksamkeit: Hochtemperatkoks und wenig davon verschiedenen Graphit, dann Steinkohlenschwelkoks und erheblich aktiver Braunkohlenschwelkoks, der fast die Aktivität der Holzkohle erreicht. Die Aktivität der verschiedenen Rußarten liegt etwa zwischen der der Steinkohlen- und Braunkohlenschwelkokse.

Da unter Atmosphärendruck Diffusionsvorgänge und die Reaktionen in der Diffusionsschicht den Verlauf der Verbrennung bestimmen, so wird Sauerstoff nur zum Teil die Diffusionsschicht als solcher durchwandern, zum anderen Teil wird er von an der Kohle gebildetem Kohlensuboxyd zu Dioxyd gebunden und gelangt als solches an die Kohleoberfläche. Es ist daher nicht verwunderlich, daß Bunte u. Ratzel (43) eine z. T. strenge Proportionalität zwischen dem Zündpunkt von Kohlematerial und dem CO_2 -Zer-

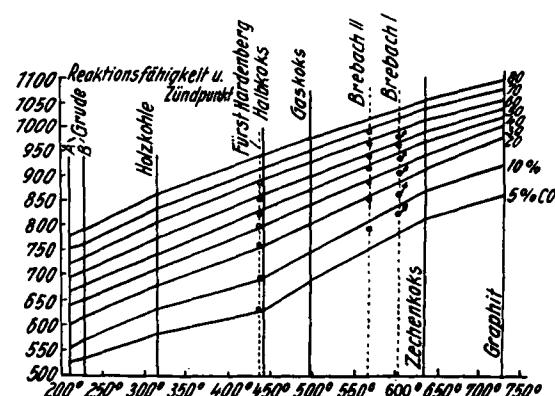


Abb. 1. Abhängigkeit zwischen Zündpunkt und Temperatur gleicher CO -Konzentration (nach Bunte u. Ratzel).

setzungsgrad bei bestimmten Temperaturen fanden (Abb. 1). Diese Parallelität wird auch in den Arbeiten von Bähr u. Fallböhmer (44) und Nettlenbusch (45) bestätigt. Da aber der Vorgang der Wechselwirkung von CO_2 und O_2 an der Kohleoberfläche zwar ähnlich, aber nicht gleich ist, so wäre es allerdings verständlich, wenn bei Zusatz von Katalysatoren, die ja die Teilprozesse der Vergasung verschieden beeinflussen können, diese strenge Proportionalität nicht mehr erhalten bleibt. Dahingehend sind die Befunde von Dent u. Cobb (46), Oshima u. Fukuda (47) und Markowski (48) zu verstehen. Vgl. a. Bunte u. Windorfer (48a).

Auch in bezug auf die Wasserdampfzersetzung ist eine solche Proportionalität von verschiedenen Autoren, Taylor u. Neville (40), Brender à Brandis u. Le Nobel (49), Cobb u. Mitarb. (50, 51) behauptet. Nach Bunte u. Gießen (52)

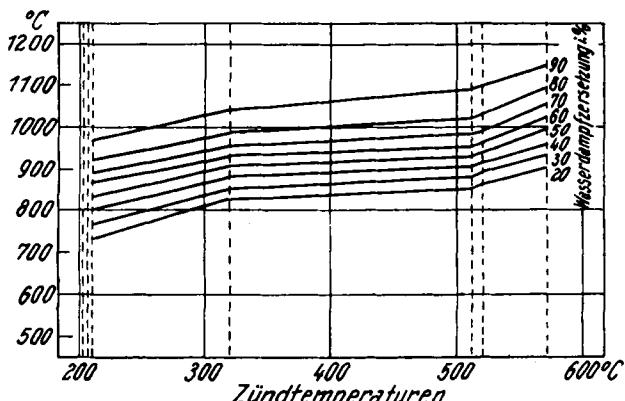


Abb. 2. Abhängigkeit zwischen Zündpunkt und Temperatur gleicher Wasserdampfzersetzung (nach Bunte u. Gießen).

ist das jedoch nicht streng der Fall, wie Abb. 2 zeigt. Diese Abweichungen von der Proportionalität dürften bei Zusatz von Katalysatoren, wie wir noch sehen werden, infolge der andersgearteten Teilvergärungen bei der Sauerstoff- und Wasserdampfvergasung in verschärftem Maße auftreten.

II.

Die Vergasung durch Sauerstoff oder Luft.

Zur Bestimmung der Reaktionsfähigkeit gegen Luft oder Sauerstoff hat man sich im wesentlichen der folgenden Methoden bedient.

1. Die Bestimmung der Zündtemperatur, d. h. derjenigen Temperatur, bei der der Brennstoff sich von selbst entzündet und anschließend selbstständig verbrennt.

Eine Versuchsanordnung, die diese Temperatur mit großer Genauigkeit ($\pm 4^\circ$) und guter Reproduzierbarkeit zu bestimmen gestattet, ist von Heinze u. Farnow (53) entwickelt. [Vgl. a. Bunte u. Mitarb. (53a), (54).] In ein Quarzrohr bestimmter Abmessungen ist in der Mitte eine Siebplatte eingeschmolzen, auf die der Brennstoff von 2 mm Körngröße in 1 cm hoher Schicht aufgegeben wird. Die Temperaturmessung erfolgt durch ein Thermoelement, die Strömungsgeschwindigkeit der Luft beträgt 20 l/h. Bis zum Zündpunkt ist der Temperaturanstieg (8–10%/min) nahezu linear, bei Erreichung des Zündpunktes tritt eine plötzliche Temperatursteigerung ein, wobei die Temperatur innerhalb 1 min um 200° springt.

2. Die Bestimmung der entwickelten Gasmenge und der Gasmengenzusammensetzung. Die Berechnung der Reaktionsfähigkeit R erfolgt aus der Gaszusammensetzung nach der Gleichung:

$$R = \frac{100 (\% \text{ CO})}{\% \text{ CO} + 2 (\% \text{ CO}_2)}.$$

Eine entsprechende Versuchsanordnung ist von Neumann u. Ahlen (55) entwickelt, wobei reine Luft nicht über eine in einem Schiffchen befindliche Probe, sondern durch die in einem senkrecht stehenden Porzellanrohr befindliche Substanz geleitet wird. Körngröße 1,3–1,6 mm, Strömungsgeschwindigkeit 1–3 l/h. Der Versuch muß bei konstanter Temperatur so lange durchgeführt werden, bis eine konstante Gaszusammensetzung erreicht ist. Die Brennstoffprobe wird durch Porzellanscherben in der Mitte des Verbrennungsrohrs gehalten. Auch die benötigte kritische Luftmenge ist als Maß der Reaktionsfähigkeit herangezogen worden (56).

3. Die Bestimmung des Gewichtsverlustes. Die von Oshima u. Fukuda (47) entwickelte Apparatur besteht aus einem längeren Glasrohr (2 cm Dmr.), in das oben eine feine Quarzspiral eingeschlossen ist. Diese trägt an ihrem unteren Ende eine Marke und einen Eisenkern, über den außen ein Solenoid geschoben ist. An dem Eisenkern hängt mittels eines Platindrahtes ein Platin-schälchen in die von dem elektrischen Ofen umgebene Reaktionszone des Glasrohres. Unter dem Platin-schälchen befindet sich das Thermoelement. Die Probe wird eingewogen, ein Luftstrom von 92 cm³/min durchgeleitet und die beim Erhitzen (60°/min) auftretenden Gewichtsverluste durch Verstärkung des Solenoidstromes kompensiert. Der Strom war vorher durch bekannte Gewichtsverluste

geeicht. Ganz allgemein tritt beim Erhitzen bis 150° ein durch Abgabe von Feuchtigkeit bedingter Gewichtsverlust auf, dann ändert sich das Gewicht der Proben bis zur Entzündungstemperatur nicht mehr. Von dieser Temperatur ab setzt ein mit der Temperatur linear zunehmender Gewichtsverlust ein. Bei Holzkohle und Schwelkoks wurde vor der Entzündung eine Gewichtszunahme um mehrere Prozent beobachtet, die durch eine Sauerstoffaufnahme bedingt ist.

Für den Zündpunkt der Kokse von ausschlaggebender Bedeutung ist ihre Herstellungsart, besonders die Garungstemperatur, die Entgasungsgeschwindigkeit und der Entgasungsgrad. Wie die folgende Aufstellung zeigt, weisen die Braunkohlenschwelkokse, nach den Untersuchungen von Heinze u. Farnow (53), die niedrigsten Zündtemperaturen auf, während Braunkohlenhochtemperaturkokse Zündpunkte zwischen 362 und 378° besitzen. Die Zündpunkte verschiedener Holzkohlen aus unterschiedlichen Holzarten bewegen sich zwischen 244 und 280°. Bunte u. Kölmel (53a) fanden folgende Werte: Holzkohle 252°, Steinkohlenschwelkoks 395°, Gaskoks 505°, Zechenkoks 640°. Auch die Reaktionsfähigkeit der Steinkohlenkokse nimmt nach Neumann u. v. Ahlen (55) mit steigender Herstellungstemperatur ab.

Tabelle 2.

Abhängigkeit der Zündtemperatur von der Kohlenstoffart nach Heinze u. Farnow	Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit gegen O ₂ R von der Garungstemperatur T der Steinkohlenkokse nach Neumann u. v. Ahlen		
	T	R bei	
Braunkohlen-schwelkokse ... 190–210°	600°	500° 11,5	700° 13,8
Holzkohlen 244–280°	700°	—	900° —
Braunkohlenhoch-temperaturkoks 362–378°	800°	5,4	10,8
	900°	4,3	22,7
		—	27,4
		5,1	25,0

Markowski (48) bestimmte die Zündpunkte von rohem Erdöl und Pechkoks zu 465 und 560°, die von Elektrodenkoks und Hüttenkoks zu 550 und 460°, die von Anthraziten zu 500–505°.

Mineralische Bestandteile können nun entweder die Verbrennung beschleunigen oder sie dadurch verlangsamen, daß sie als Ballaststoffe wirken. Nach Heinze u. Farnow ergeben Zusätze von K₂CO₃, KCN und Na₂CO₃ beträchtliche Zündpunktserniedrigungen, die um so größer sind, je höher der Zündpunkt des zu verbesserten Kohlematerials liegt. Das Optimum der Zusätze lag durchschnittlich bei 5–10%. Neumann u. v. Ahlen (57) haben eine Steinkohle durch Aufbereitung weitgehend entascht und diese entaschte Kohle nach Zusatz bestimmter Menge anorganischer Stoffe bei 900° verkohlt. Die Reaktionsfähigkeit der erhaltenen Kokse gibt Abb. 3.

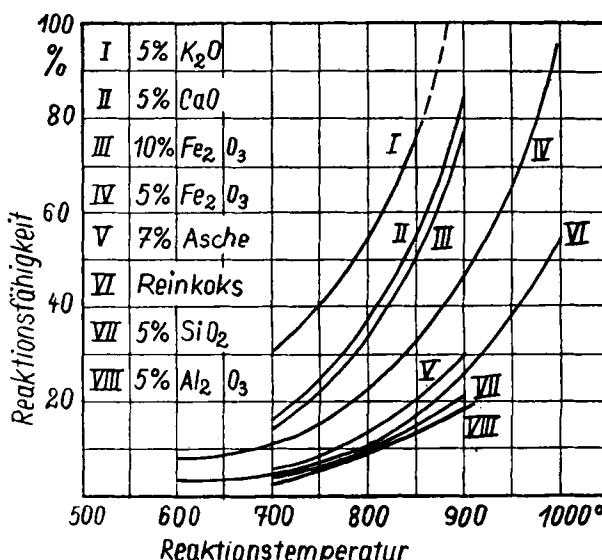


Abb. 3. Einfluß verschiedener Zusätze auf die Reaktionsfähigkeit des Kokses (nach Neumann u. v. Ahlen).

Danach wird die Reaktionsfähigkeit durch Zusatz von Fe₂O₃ begünstigt. Mit der Menge des Fe₂O₃ nimmt die aktivierende Wirkung zu. Das Optimum liegt nach Versuchen von Luyken u. Bierbrauer (58) bei Zusatz von Eisenspat bei etwa 25—30%. Kalk ist von noch besserer Wirkung, während Kaliumcarbonat an erster Stelle steht. SiO₂ und Al₂O₃ setzen die Reaktionsfähigkeit etwas herab. Auch bei der unaufbereiteten Kohle mit 7% Asche ist eine deutliche Aktivitätssteigerung gegenüber Reinkohle zu beobachten. Es ist nach obigem verständlich, daß die Asche je nach ihrer Zusammensetzung verschieden wirksam ist. Koppers u. Jenkner (12) fanden, daß erst ein Aschengehalt über 20% die Reaktionsfähigkeit vermindert.

Entsprechende Ergebnisse erhielten Bähr u. Fallböhmer (44) und Nettilenbusch (45), die den Einfluß von Kalk, Eisenoxyd und Mangansperoxyd bestimmten. Sennicke (59) untersuchte auch die Wirkung eines Zusatzes von MgO.

Moore u. Wevel (60) imprägnierten einen selbst hergestellten Zuckerkoks mit Lösungen von Fe-, Al-, Mg-, Ca- und Alkalosalzen. Sie fanden ebenfalls, daß diese Zusätze, insbes. die Alkalicarbonate, die Reaktionsfähigkeit steigern. Eine Verminderung trat bei Zusatz von Calciumchlorid und Magnesiumchlorid ein. Markowski (48) untersuchte den Einfluß von Aluminiumsulfat, Ferri- und Calciumchlorid und Kupfersalzen auf die Zündtemperaturen von Graphit, Anthrazit und Elektrodenkokks.

Der zu diesen Untersuchungen im Gegensatz stehende Befund von Oshima u. Fukuda (47), wonach nach Extraktion der Koksasche durch Flußsäure die Reaktionsfähigkeit zunimmt, wird darauf zurückzuführen sein, daß bei dieser Extraktion die Art des Kohlenstoffs im Koks derart beeinflußt wird, daß sein Zerteilungszustand und damit die Reaktionsfähigkeit vergrößert wird.

In einer neueren Arbeit (61) bestätigen Oshima u. Fukuda auch den aktivierenden Einfluß folgender Zusätze auf die Verbrennung von Ruß, der nach dem Cannel-Verfahren hergestellt ist. Wie schon oben angegeben, tritt in ihrer Versuchsanordnung bei Eintritt der Verbrennung ein konstanter Gewichtsverlust auf. Die Temperatur dieses Knicks in der Verbrennungskurve wird als Zündtemperatur bezeichnet. In der folgenden Tabelle sind diese Zündpunkte für die einzelnen Zusätze (in einer Menge von 5%) zusammengestellt.

Tabelle 3.

Zusatz	Zündtemp. t °	Zusatz	Zündtemp. t °
Na ₂ CO ₃	305	Li ₂ CO ₃	373
NaOH	299	LiNO ₃	318
Na-Aacetat	303	Li ₂ SO ₄	427
Na-Tartrat	303	LiCl	366
Na-Arsenat	358	Li-Aacetat	288
K ₂ CO ₃	268	ZnCl ₂	416
KOH	278		
KCl	403	MnSO ₄	418
K-Borat	439	Pb-Aacetat	282
K-Phosphat	354		
K-Aacetat	295	Ohne Zusatz	507
K-Tartrat	285		

Die Kalisalze wirken am besten, es folgen dann die Natrium- und Lithiumsalze. Auch die Art des Anions ist von Einfluß, etwa in folgender Reihenfolge: Hydroxyd, Carbonat, Acetat, Tartrat, weit schlechter Chlorid und Sulfat. Auffallend hoch ist die Wirkung von Bleiacetat. Nach Day, Robey u. Darben (62) aktivieren auch Zusätze von CaCl₂, SrCl₂, BaCl₂, Ca(OH)₂, Na₂SO₄ und K₂SO₄. Day stellte möglichst aschefreien Kohlenstoff durch Zersetzung von Disacchariden, Benzol, Toluol, Xylol, Terpentin, Ceresin, Naphthalin und gereinigtem Acetylen her. Die

Aktivität gegen Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen wurde durch die gebildete CO₂-Menge im Reaktionsgas bestimmt. Die Substanz befand sich in einem Schiffchen. Wie aus der folgenden Aufstellung hervorgeht, ist auch die Aktivität des aus diesem organischen Material hergestellten Kohlenstoffs sehr verschieden. Die Temperaturen, bei denen sich 8% Kohlendioxyd im Gas gebildet haben, variieren zwischen 365 und 431°.

Tabelle 4.

Kohlenstoff aus	Terpentin	C ₂ H ₂ (B)	Benzin	C ₂ H ₂ (A)	Ceresin
Temp. für 8% CO ₂ ..	431	415	412	388	365

An dem durch Acetylenzerfall erhaltenen sehr reinen Kohlenstoff mit nur 0,01—0,05% Asche und sehr geringer Kristallinität, wie Röntgenaufnahmen bewiesen, wurde der Einfluß einer Anzahl von Metallocyden auf die Temperatur der Bildung von 8% CO₂ im Gas (388°) untersucht. Die Wirksamkeit folgender Oxyde ist gering: SnO₂ 397°, Y₂O₃ 385°, NiO 385°, Bi₂O₃ 386°, CaO 388°, Sb₂O₃ 380°, Fe₂O₃ 390°, BaO₂ 382°, Cr₂O₃ 394°. Von deutlich steigendem Einfluß sind: MoO₃ 362°, CdO 360°, PbO 350°, Co₂O₃ 348°, NiO_x 330°, CuO 327°, ZnO·Cr₂O₃ 320°, MnO₂ 325°, CuO·Cr₂O₃ 302°. Einen hemmenden Einfluß übten die Oxyde: BaO 395°, SrO 396°, ZnO 393°, SnO 410°, ZrO₂ 405°, ThO₂ 405°, SiO₂ 417°, WO₃ 420°, CeO₂ 410°, TiO₂ 420° und B₂O₃ 435° aus.

Es ist auch eine große Reihe von Patenten besonders in den letzten Jahren (63) bekanntgeworden, in denen die Erhöhung der Verbrennlichkeit von Kohlesubstanzen durch solche Oxyde bzw. Oxydgemische unter Schutz gestellt ist. Ihre Aufzählung würde aber hier zu weit führen. Über technische Versuche der Vergasung solcher aktiver Kokse berichten Mott (64), Roberts (65) und Nicholls (66).

Eine Erklärung der Wirksamkeit dieser Oxyde wird weiter unten im Anschluß an die Besprechung der katalytischen Reaktionsmechanismen gegeben werden.

Die Vergasung durch Kohlendioxyd.

Die Einwirkung von Kohlendioxyd auf Kohlenstoff erfolgt ebenso wie die von Sauerstoff nach einem Gesetz erster Ordnung, ist also proportional dem Druck. Die Absorption von Kohlendioxyd selbst an Graphit und Koks erfolgt noch bei höheren Temperaturen überaus kräftig. Auch die Menge des vorhandenen Kohlenoxyds ist von Einfluß auf die Geschwindigkeit des Vorgangs. Das Gleichgewicht C + CO₂ = 2CO stellt sich an Holzkohle und Koks unter gewöhnlichen Bedingungen schon zwischen 700 und 900° mit meßbarer Geschwindigkeit ein. Tabelle 5 gibt die von Clement, Adams u. Haskins (67) gemessenen Geschwindigkeitskonstanten.

Tabelle 5.

Temp.	800°	850°	900°	1000°	1100°	1200°	1300°
k (Holz- kohle) ..	0,01968	0,07174	0,1540	0,6402	1,495	—	—
k (Koks) ..	—	—	0,0024	0,0210	0,121	0,473	1,38

Die verschiedene Aktivität des in diesen beiden Kohlesubstanzen enthaltenen Kohlenstoffs in bezug auf die Einstellung des Boudouard-Gleichgewichts ist hieraus gut ersichtlich. Da bei 900° übersteigenden Temperaturen das Gleichgewicht fast vollständig auf die CO-Seite verschoben ist (900° 96,6% CO, 1000° 99,4% CO), so genügt es zur Bestimmung der Reaktionsfähigkeit, den Grad der prozentischen Zersetzung des Kohlendioxyds beim Überleiten über die Kohlesubstanz festzulegen. Bei niederen Temperaturen

ist festzustellen, inwieweit dieser Zersetzunggrad sich der Gleichgewichtskonzentration nähert. Man kann auch nach Cassan (68) das Zahlenverhältnis der unter Reaktionsbedingungen tatsächlich auftretenden zu der bei vollständigem Reaktionsablauf eintretenden Wärmetonung benutzen. Der CO_2 -Zersetzunggrad ist wieder von physikalischen

dieser Alkaliverlust vermieden werden, da der Kalk das Alkali in den Verbindungen mit den Oxyden des Aluminiums und Siliciums ersetzt. Bei dieser kombinierten Aktivierung wurden die besten Ergebnisse mit einem Zusatz von 2% CaO und 0,5% Soda erhalten (Tab. 6).

Diese Art der Aktivierung hat praktische Bedeutung, weil durch den geringen Alkalizusatz die Gefahr starken Verschleißes an feuerfestem Material in den Generatoren weitgehend verringert ist. Dieser Verschleiß ist bedingt durch das Entstehen freien Alkalies, das sich beim Ablauf der katalytischen Teilprozesse bildet und das im Generator wandert. Bei gleichen katalytischen Wirkungen können die wandernden freien Alkalimengen verschieden sein.

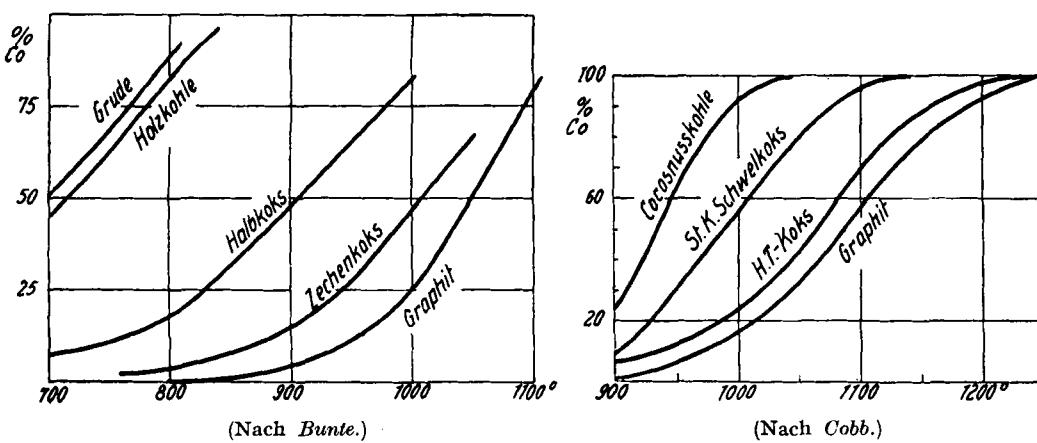


Abb. 4. Reaktionsfähigkeit verschiedener Kohlesubstanzen mit CO_2 .

Bedingungen wie Korngröße, Höhe der Koksschicht und Strömungsgeschwindigkeit des Kohlendioxyds abhängig; die beiden letzteren Größen bestimmen die Kontaktzeit. Diese Faktoren müssen also bei vergleichenden Untersuchungen konstant gehalten werden. Die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit der verschiedenen Kohlesubstanzen in bezug auf die CO_2 -Zersetzung zeigen die Versuche von Cobb (69) für 0,1 s Kontaktzeit und von Bunte (43), deren Ergebnisse in Abb. 4 zusammengestellt sind.

Es ergibt sich die bekannte Reihenfolge. Diesen Einfluß der Feinstruktur des Kohlenstoffs auf die CO_2 -Zersetzung bei 1000° konnten Simek u. Coufalik (70) an 3 Teerkoks- und 2 Graphitproben bestätigen.

Der Einfluß der Zusätze ist wiederum ein katalytischer. Nach Simek u. Coufalik (70) sind Eisen- und Manganverbindungen wirksam. Nach Edenholm u. Widell (71) ist ein Zusatz von 0,7% Soda auf die CO_2 -Spaltung an Holzkohle ohne Einfluß, während ein 2%iger Zusatz die für die gleiche Umsetzung erforderliche Temperatur um $150-200^\circ$ herabzusetzen vermag. Den Einfluß eines 5%igen Natriumcarbonatzusatzes auf die CO_2 -Zersetzung an Graphit und Zuckerkohle untersuchten Fox u. White (72), den auf bei 800° hergestellten Koks Dent u. Cobb (69). Die Einstellung des Boudouard-Gleichgewichts wird durch den Sodazusatz beschleunigt. Die stark aktivierende Wirkung von Na_2CO_3 und K_2CO_3 bei 850° wird auch durch Branson u. Cobb (69) bestätigt. Diese Wirkung läßt bei den höheren Temperaturen mit der Zeit nach. Wenig wirksam befunden wurde Fe_2O_3 , das jedoch die Wirksamkeit eines CaCO_3 -Zusatzes noch hinter sich läßt. Mit steigenden Mengen Zusatzstoff durchschreitet die Wirkung ein Maximum. Ähnliche Ergebnisse erhielten Adadurow u. Grigorjew (73).

Nach Askey u. Doble (74) liefert ein 3%iger Sodazusatz bei einer Kohle mit 6% Asche bei 1000° die beste Aktivierung. Ein Teil des Alkalies wird durch das Al_2O_3 und SiO_2 der Asche gebunden. Bei gleichzeitigem Kalkzusatz kann

die Wirkung physikalische Faktoren wie Korngröße, Schichtlänge des Kohlematerials und Strömungsgeschwindigkeit des Wasserdampfes auf den Umsatz von Einfluß. Da ebenso wie beim Boudouard-Gleichgewicht auch hier die primären Reaktionen vom Druck abhängig sind, so wird der Umsatz weiter durch den Partialdruck des Wasserdampfes beeinflußt, was vor allem beim Arbeiten in Stickstoffatmosphäre zu beachten ist. Über den Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit (Kontaktzeit) bei höheren Temperaturen auf die Vergasung von Koks geben uns die Versuche von Clement, Adams u. Haskins (67) Aufschluß, vgl. Abb. 5.

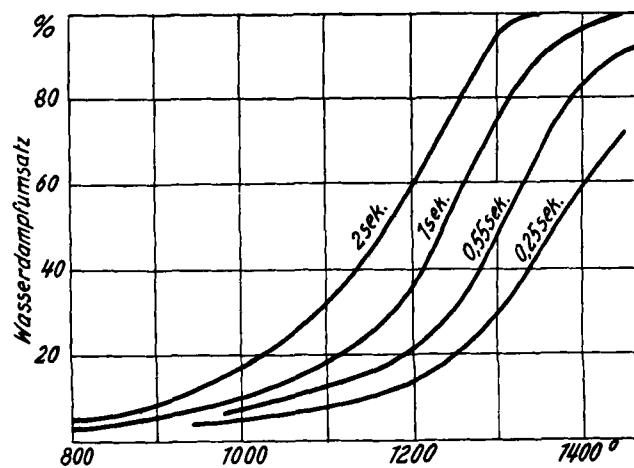


Abb. 5. Abhängigkeit der Wasserdampfzersetzung bei höheren Temperaturen von der Kontaktzeit (nach Clément u. Adams).

Die Wirkung verschiedener Kohlematerials auf die Dampfzersetzung ist verschiedentlich untersucht. Während den Arbeiten von Gwosdz (75) (76) und Brender à Brandis u. Le Nobel (49) mehr orientierender Charakter zukommt, geben uns die Arbeiten von Bunte u. Gießen (52), Neumann, Kröger u. Fingas (77), Dolch u. Dietzel (78), sowie auch Terres u. Mitarb. (79) einen genaueren Einblick in die vorliegenden Verhältnisse. Die Versuche dieser Autoren sind teilweise unter entsprechenden Bedingungen durchgeführt, so daß ihre Ergebnisse, die in Abb. 6 zusammengestellt sind, bedingt miteinander vergleichbar sind. Die Vergasung

Tabelle 6.

Versuchsbedingungen: 1000° , 1 h, 10 l CO_2 , 3 g Koks.

Zusatz:	0	1,0	2,0	3,0	4,0	0	1,0	0,5	1,0	0,5	4
Zusatz:	0	0	0	0	0	4	4	4	2	2	4
%ige CO_2 -Zersetzung	14	20	28	41	41	27	40	43	40	40	37

erfolgt in einem bei 70° mit Wasserdampf gesättigten Stickstoffstrom. In bezug auf die Berührungszeit des Wasserdampfes sind jedoch die Werte von Terres u. Mitarb. bei unterschiedlichen Bedingungen erhalten.

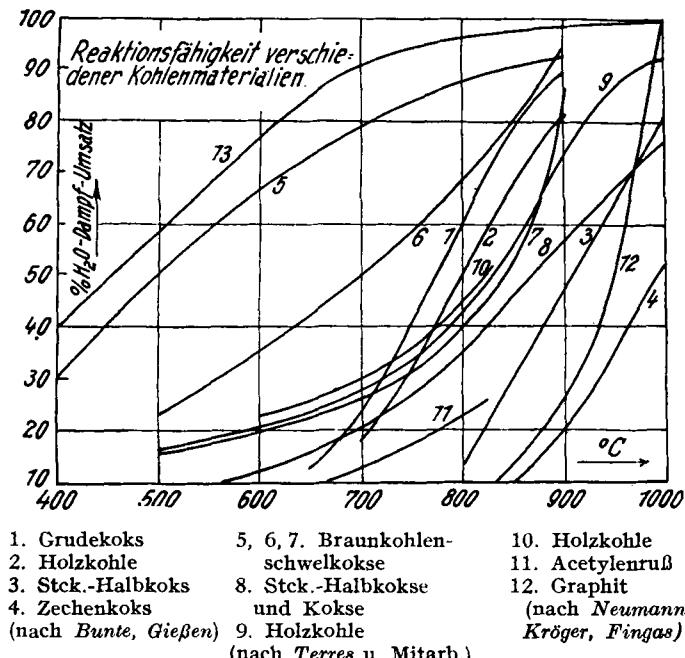


Abb. 6. Reaktionsfähigkeit verschiedener Kohlematerialien.

Im allg. ergibt sich, daß die Reaktionsfähigkeit in folgender Reihenfolge zunimmt: Hochtemperaturkoks, Graphit, Steinkohlenschwelkokks, Ruß, Braunkohlenschwelkokks, Holzkohle. Nach den Angaben von Terres können Braunkohlenschwelkokks vorliegen, die dieselben und noch größere Reaktionsfähigkeiten als die Holzkohle besitzen (vgl. Kurve 5 und 6 gegenüber 9). Die Werte, die Bunte u. Gießen für Zechenkoks, Kurve 4, erhalten, liegen nur wenig niedriger als die, die Neumann, Kröger u. Fingas für reinen Graphit, Kurve 12, fanden. Für Holzkohle fanden diese Autoren bei 775° etwa dieselben Werte, wenn auch die Temperaturabhängigkeit eine verschiedene ist (vgl. Kurve 2 und 10), während die von Terres u. Mitarb. gefundene Kurve 9 sich der von Neumann, Kröger u. Fingas gut anschließt. Kurve 13 gibt nach Terres die theoretisch höchstmöglichen Umsätze für einen bei 70° mit Wasserdampf beladenen Stickstoffstrom.

Versuche im halbtechnischen Rahmen sind von Jäppelt u. Steinmann (87) durchgeführt, die Holzkohle, Braunkohle und Schwelkokks, Steinkohlenschwelkokks, Steinkohlenschwelkokks in einem Schmid-Groh-Generator vergasten, der ein kontinuierliches Arbeiten gestattet. In bezug auf die Reaktionsfähigkeit wurden obige Ergebnisse bestätigt, nachdem schon früher Wilke (88) bei Krupp in einem Großwassergaserzeuger die bessere Wirksamkeit von Steinkohlenschwelkokks gegenüber Hochtemperaturkoks bei betriebsmäßiger Vergasung festgestellt hatte.

Die Reaktionsfähigkeit dieser Substanzen wird nun außer durch die Art des Kohlenstoffs noch weitgehend durch das Vorhandensein anorganischer Zusätze bestimmt. Entsprechende Versuche sind von Taylor u. Neville (40), Cobb u. Mitarb. (50) (51) vorgenommen. In diesen Versuchen wird der postulierte Einfluß von Zusätzen, insbes. von Alkali, Kalk und Eisen, auch für die Wasserdampfzersetzung bestätigt. Die Ergebnisse geben jedoch keinen klaren Einblick in die Verhältnisse, da teils unvollständige Versuchsbedingungen, wie mangelnde Einstellung, Arbeiten bei nur einer Temperatur und im Stickstoffstrom gewählt wurden, so daß eine Klärung des Reaktionsmechanismus, nach dem diese Zusätze wirken,

nicht möglich war, teils auch nicht versucht ist. Eine Versuchsanordnung, die gestattete, das Kohlenstoffmaterial in einem wirklich konstanten reinen Wasserdampfstrom unter genauer Kontrolle der Ausgangsmengen und Reaktionsprodukte zu vergasen, ist folgende:

Wasser wird zwischen 2 Nickelelektroden elektrolysiert und das Knallgas nach Trocknung über einem Nickelkontakt bei 300° verbrannt (80). Man kann auch Wasser unter dem Staudruck einer Capillare in einem sog. „adiabatischen Kolben“ im Dampfraum einer siedenden Flüssigkeit (z. B. Toluol) verdampfen (81). Der so hergestellte Wasserdampf strömt dann über die Kohlenstoffsubstanz, die durch Graphitscheiben in einem elektrisch beheizten Porzellandrohr gehalten wird. Das Reaktionsgas verläßt durch eine aufgedickte Kappe das Reaktionsrohr und gelangt durch einen auf 100° geheizten Vierwegehahn entweder in die Absorptionsgefäß mit Calciumchlorid und Natronkalk und den Gasometer oder durch Blasenzähler und Waschflaschen ins Freie. Durch eine Stickstoffleitung kann vor den Versuchen die Apparatur mit Stickstoff ausgespült werden. Die Temperatur wird mittels eines in der zu vergasenden Substanz liegenden Thermoelements bestimmt.

Vergast wurden in den bisherigen Versuchen sowohl reiner Graphit als auch Holzkohle und Steinkohlenschwelkokks. Als Zusätze wurden möglichst verschiedenartige anorganische Verbindungen gewählt. Um unbeeinflußt die katalytischen Teilreaktionen klären zu können, nach denen diese Zusätze wirksam sind, wurde zuerst reiner Acheson-Graphit als Ausgangsmaterial gewählt. Abb. 7 gibt die bei Zusatz von Oxyden in 8% der Graphitmenge erhaltenen Wasserdampfumsätze (81) (42). Unwirksam sind also Pb-, Cd-, Hg-, Te-Oxyd. Die Wirksamkeit der weiter untersuchten Oxyde nimmt in folgender Reihenfolge zu: Al-, Co-, Ti-, Mn-, U-, Fe-, Ni-, Cr-, Cu-Oxyd.

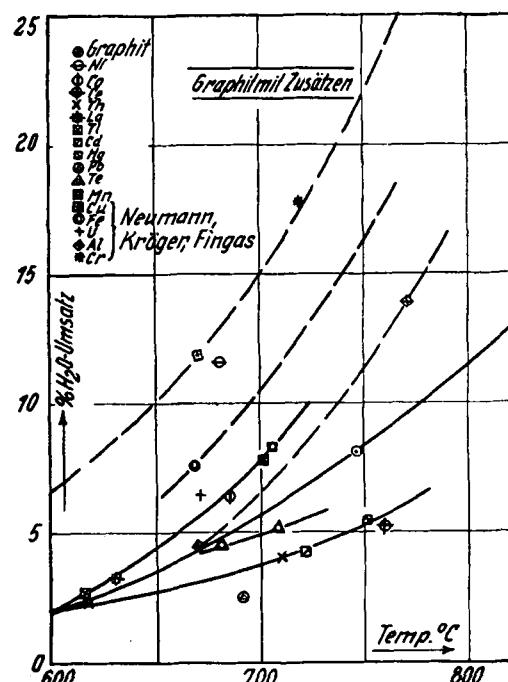


Abb. 7. Wasserdampfzersetzung an Graphit mit oxydischen Zusätzen (nach Kröger, Melhorn).

Die aktivierende Wirkung ist durch die abwechselnde Reduktion des Oxyds durch Kohlenstoff und Wiederaufoxydation durch Wasserdampf bedingt. Es liegt also folgender Reaktionsmechanismus vor:

- a) $\text{MeO} + \text{C} = \text{CO}_2(\text{CO}) + \text{Me}$ (-Carbid)
- b) $\text{Me} + \text{H}_2\text{O} = \text{MeO} + \text{H}_2$.

Als Zwischenverbindungen können Metallcarbonate, Hydroxyde und Carbonyle auftreten, wenn ihr Stabilitätsbereich noch in den Temperaturbereich des Ablaufes obiger Teilreaktionen fällt. Dies trifft jedoch bei den vorgelegten Oxyden nicht zu. Nun wird ein Oxyd durch Kohle um so leichter reduziert, je geringer die Bindungs-

festigkeit des Sauerstoffs am Metall ist. Der Teilvorgang a) wird also um so leichter erfolgen, je geringer die Bindungswärme für das letzte Sauerstoffatom im Oxyd ist. Andererseits erfolgt die Wiederaufoxydation des Metalls durch Wasserdampf. Hier wird aus entsprechenden Gründen dasjenige Metall besonders wirksam sein, dessen Oxyd die höhere Bildungswärme zukommt. Aus der Tatsache, daß beim Vorgang a) Metalloxyde niederer Bildungswärme, beim Vorgang b) Metalloxyde höherer Bildungswärme am besten wirksam sind, ist zu schließen, daß für den vorliegenden Gesamtprozeß als Aktivatoren solche Oxyde am besten geeignet sind, die mittlere Bildungswärmen aufweisen.

Tabelle 7.

Wirksamkeit: (Pb-, Cd-, Hg-, Te-, Al-, Co-, Ti-, Mn-, U-, Fe-, Ni-, Cr-, Cu-Oxyd.

	Oxyd											
	HgO	CuO	Ti ₂ O	TeO ₂	PbO	Mn ₃ O ₄	CoO	NiO	CdO	FeO	Fe ₃ O ₄	MnO
Q _D	21,6	38,7	43,2	43,6	52,4	54,9	57,5	58,4	62,4	64,5	73,0	96,7
Q _{CO₂}	51,1	16,9	7,9	7,2	-10,5	-15,5	-20,7	-22,5	-30,5	-34,7	-51,7	-99,1
Q _{CO}	2,0	-12,3	-16,8	-17,2	-26,0	-28,5	-31,1	-32,0	-36,0	-38,1	-46,6	-70,3
Q _{H₂}	-36,3	-19,2	-14,7	-14,3	5,5	3,0	0,4	+ 0,5	+ 6,6	+ 4,5	15,1	38,8

Inwieweit das zutrifft, zeigt Tab. 7. Q_D gibt die Wärmetonung pro Grammatom Sauerstoff für die Bildung des Oxydes aus Metall bzw. niederm Oxyd. Q_{CO₂} und Q_{CO} sind die Wärmetonungen der Teilprozesse a) für CO₂- und CO-Bildung, Q_{H₂}, die Wärmetonung für den Teilprozeß b). Aus dieser Aufstellung folgt, daß die postulierte Wirkung der Oxyde teils vorliegt, teils nicht. Z. B. ist Aluminiumoxyd auch von merklich aktivierender Wirkung. Dies kann nur auf das höhere Sorptionsvermögen dieses bei 400° hergestellten Oxydes für Wasserdampf zurückgeführt werden, um so mehr, als nach den Versuchen von Cobb (50) hochgeglühtes Al₂O₃ unwirksam ist. Obgleich also Hydroxyde bei den vorliegenden Temperaturen nicht beständig sind, so spielt doch die verschiedene Sorptionsfähigkeit der Oxyde für ihre aktivierende Wirkung eine Rolle, insbes. bei Chrom- und Eisenoxyd. Das erklärt auch, daß Oxyde, die sich in ihrer Bildungswärme so ähneln wie PbO, Mn₃O₄ und CoO, so verschieden wirksam sind.

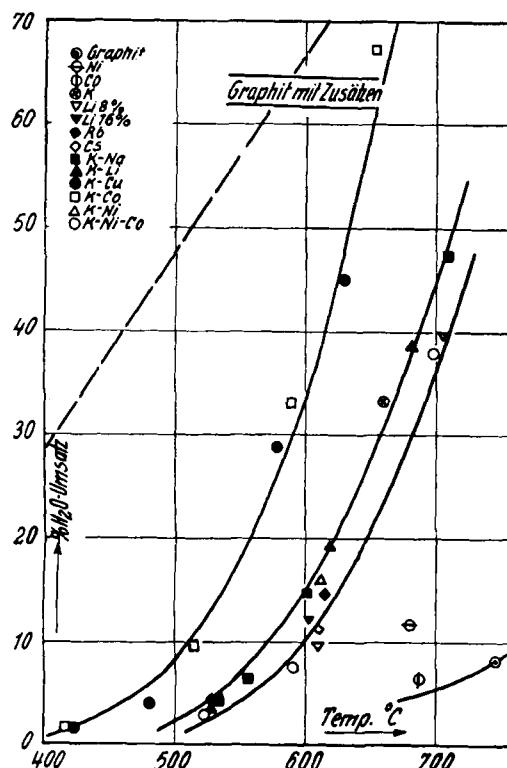


Abb. 8. Wasserdampfzersetzung an mit Alkalicarbonaten aktiviertem Graphit (nach Kröger, Melhorn).

Dient als Vergasungsmittel Luft oder Kohlendioxyd, so erfolgt der Teilvorgang b), die Wiederaufoxydation des Metalls durch Sauerstoff oder CO₂. Im ersten Fall wird also das Oxyd am besten wirksam sein, das am leichtesten durch Kohlenstoff reduziert wird, also ein Oxyd niedriger Bildungswärme. Das wird auch durch die Versuche von Day s. o. (62) bestätigt.

Auf den Unterschied in den Teilprozessen b) ist nun zurückzuführen, daß ein und dasselbe Oxyd bei der Vergasung des Kohlenstoffs durch Wasserdampf, Kohlendioxyd oder Sauerstoff nicht gleich wirksam sein kann. Das erklärt, daß eine strenge Parallelität zwischen Zündpunkt und Wasserdampfzersetzung bei solchen Kohlen und Koksen, deren Aktivität durch solche katalytisch wirkenden anorganischen Bestandteile der Asche mitbedingt ist, nicht vorliegen kann.

Setzt man dem Graphit die Carbonate der Alkalien zu, so erhält man die Dampfzersetzunggrade der Abb. 8 (42).

Die Wirksamkeit nimmt in folgender Reihenfolge ab: K-, Na-, Rb-, Cs-, Li-Carbonat. Das Maximum dürfte bei einem Zusatz von etwa 20% liegen. Zur Aufklärung der Wirksamkeit dieser Zusätze war die Kenntnis des Verhaltens der Alkalicarbonate gegen Kohlenstoff nötig. Bekannt ist, daß man nach der sog. Gay-Lussac-Reaktion: (Alkali)₂CO₃ + 2C = Alkali (Dampf) + 3CO bei hohen Temperaturen die Alkalimetalle herstellen kann. Die Zersetzungsdruke dieser Reaktion für Li₂-, Na₂- und K₂CO₃ gibt Abb. 9 (82). Nur die Na₂CO₃-Reduktion ist ein eindeutig monovariantes Gleichgewicht. Der Li₂CO₃-Reduktion kommen die niedrigsten Zersetzungsdruke zu, wobei jedoch zu beachten ist, daß sich eine feste Lösung von Lithium und Kohlenstoff bildet.

Der Ablauf dieser Reaktion kann also für die Aktivierung durch die Alkalien nicht die entscheidende Rolle spielen. Der Gesamtmechanismus (82) setzt sich nun aus folgenden Teilreaktionen zusammen, z. B.:

- a) $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{C} = 2\text{Na} + 3\text{CO}$
- b) $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2$
- c) $2\text{NaOH} + 2\text{CO} = (\text{HCOONa})_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2 + \text{CO}$

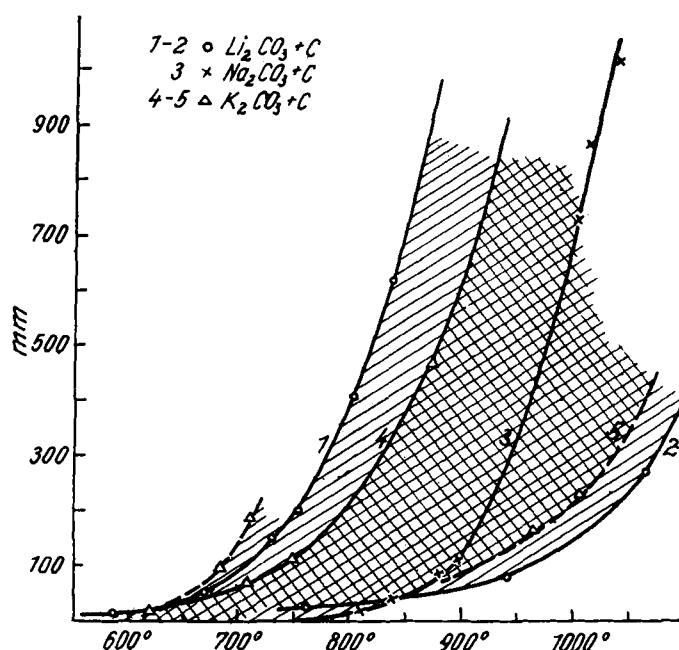


Abb. 9. Zersetzungsdruk von Alkalicarbonat-Kohle-Gemischen (nach Kröger, Fingas).

Aus Tab. 8 geht nun hervor, daß der Vorgang b), also die Wasserdampfspaltung durch das Alkalimetall, die katalytische Wirkung der Alkalicarbonate bestimmt. Dieser Vorgang besitzt beim Kalium die größte Wärmetönung. Es folgen dann Na, Rb, Cs in der Reihenfolge ihrer Wirksamkeit.

Tabelle 8.

	Na	K	Rb	Cs
a)	-192,5	-200,5	-208,3	-213,5
b)	+ 86,5	+ 90,3	+ 85,1	+ 83,1
c)	+ 42,5	+ 46,7	+ 59,7	+ 66,9

Durch Zusatz von Gemischen zweier Oxyde, z. B. Kupferoxyd-Chromoxyd, läßt sich im Gegensatz zur Sauerstoffvergasung keine Steigerung der Wasserdampfzersetzung erreichen. Wohl dagegen bei Gemischen von Alkalicarbonaten und Metalloxyden (42). Von den hier untersuchten Mischkatalysatoren erwies sich als besonders wirksam (vgl. Abb. 8) ein Zusatz von 5% K_2O (eingegeben als Carbonat) und 3% CuO und 8% K_2O (K_2CO_3) und 3% Co_3O_4 zum Graphit. Mit diesen Zusätzen konnte schon bei 600° eine Dampfzersetzung von über 30%, bei 700° von über 70% erreicht werden. Eine Kombination von K_2CO_3 mit Nickeloxyd und Kobaltoxyd erwies sich dagegen als unwirksamer als das reine K_2CO_3 .

Die Erklärung für die bessere Wirkung dieser Mischkatalysatoren ist folgende. Bei Anwendung des reinen K_2CO_3 -Zusatzes spielen sich die katalytischen Teilprozesse an der Oberfläche der Graphitteilchen ab. Das entstehende Alkali verdampft und setzt sich im Dampfraum mit dem Wasserdampf um. Dabei wandert das Alkali im Reaktionsraum. Eine Bildung von Carbid kommt bei den vorliegenden Temperaturen beim Kalium und Natrum nicht in Frage, auch ein Eindringen des Alkalidampfes ins Graphitgitter wird nur in einem untergeordneten Maße der Fall sein. Anders dagegen bei Gegenwart von Kupfer- oder Kobaltoxyd. Das daraus bei der Reduktion entstehende Metall wird sich mit dem gleichfalls entstehenden Alkali legieren und so das Alkali auf der Oberfläche des Graphits fixieren bzw. sein Eindringen in das Graphitgitter erleichtern. Durch Umsatz des Wasserdampfes mit dieser binären Alkali-Metall- bzw. ternären Alkali-Metall-Kohlenstoff-Legierung wird das Graphitgitter gesprengt und abgebaut, während bei reinem K_2CO_3 der Abbau des Graphitgitters nur durch den Teilvorgang a) der K_2CO_3 -Reduktion erfolgt.

Diese Erklärung findet ihre Stütze auch noch in weiteren Versuchen. Da, wie gezeigt worden ist, die Art des Kohlenstoffs von erheblichem Einfluß auf seine Reaktionsfähigkeit gegenüber Sauerstoff, Kohlendioxyd und Wasserdampf ist, so war auch anzunehmen, daß dieser Faktor den Ablauf der Teilreaktionen bei der Vergasung mit aktivierenden Zusätzen begünstigen würde. Zur Klärung dieser Frage wurden neben Graphit noch Holzkohle (80) und Steinkohlen-schwelkoks (83) mit in den Kreis der Untersuchung gezogen.

Die verwandte Holzkohle besaß noch einen Wasserstoffgehalt von 2,4%. Die Herstellungstemperatur liegt demnach bei etwa 400 — 450° . Der Schwelkoks war bis 560° hergestellt und wies einen Aschengehalt von 5,4% auf, in dem aber die wirksamen Bestandteile, wie Alkali usw., an Al_2O_3 , Fe_2O_3 und SiO_2 abgebunden waren. Seine Wirksamkeit war deshalb auch nur um ein geringes höher als die des reinen Graphits.

Untersucht wurde der Einfluß folgender Zusätze: 8% Li_2O (als Lithiumcarbonat), 5% K_2O (K_2CO_3) + 3% CuO und 8% K_2O (K_2CO_3) + 3% Co_3O_4 . Die Ergebnisse sind in Abb. 10 zusammengestellt. Die Kurven 1 geben die Wasserdampfzersetzunggrade an Graphit, Steinkohlen-schwelkoks und Holzkohle mit 8% Li_2O , die Kurven 2 u. 3

die entsprechenden Werte für den K_2CO_3 -CuO- und K_2CO_3 - Co_3O_4 -Zusatz.

Der mit Lithiumcarbonat aktivierte Schwelkoks liefert nur wenig höhere Umsätze als Graphit, wohingegen an mit Lithiumcarbonat aktivierter Holzkohle, vor allem bei niederen Temperaturen, erheblich bessere Umsätze zu beobachten sind. Mit steigender Temperatur tritt jedoch immer mehr und mehr eine Annäherung an die Graphitwerte ein. Die Art des Kohlenstoffs beeinflußt hier also im erwarteten Sinne die Reaktionsfähigkeit, wenn auch nicht in demselben Maße wie bei den reinen Ausgangsmaterialien.

Anders liegen die Verhältnisse jedoch bei den Mischkatalysatoren K_2CO_3 -CuO und K_2CO_3 - Co_3O_4 . Bei beiden tritt eine Verringerung der Ausbeuten ein, wenn an Stelle des Graphits als zu vergasendes Material Schwelkoks oder Holzkohle tritt. Diese Verringerung ist am stärksten beim K_2CO_3 -Zusatz. Die Ausbeuten sinken hier auf Werte, wie sie etwa dem unreinen K_2CO_3 -Zusatz zum Graphit entsprechen. Die Verstärkerwirkung des Kupferoxyds im Mischkatalysator kommt also nicht mehr zur Geltung. Tritt Kobaltoxyd an Stelle des Kupferoxyds, so ist die Ausbeuteverminderung nicht so stark. Ja bei der Holzkohle werden bei tieferen Temperaturen etwa dieselben Ausbeuten wie am Graphit erhalten, bei höheren Temperaturen (oberhalb 600°) tritt jedoch wieder ein immer stärkeres Absinken gegenüber den Graphitwerten auf.

Die Erklärung für dieses Verhalten der Mischkatalysatoren ergibt sich aus dem schon erläuterten Reaktionsmechanismus. Wesentlich für die Verstärkerwirkung war ja die Bildung des Alkali-Metall- bzw. Alkali-Metall-Kohlenstoff-Komplexes. Beim Schwelkoks und bei der Holzkohle liegt nun kein gut ausgebildetes Graphitgitter vor, auch sind hier die Gitterzwischenräume zwischen den Basisebenen mit sehr stabilen Kohlenwasserstoffresten besetzt, die hemmend auf die Bildung dieser Komplexe (Legierungen) wirken. Diese Hemmung ist bei der Holzkohle infolge ihrer großen Oberflächenentwicklung und anders geartetem Aufbau der Kittsubstanz nicht so groß wie beim Schwelkoks.

Daß auch bei der Holzkohle Menge und Zusammensetzung des Mischkatalysators von nicht unerheblichem Einfluß sind, lehrt noch die Kurve 4 der Abb. 10, die die

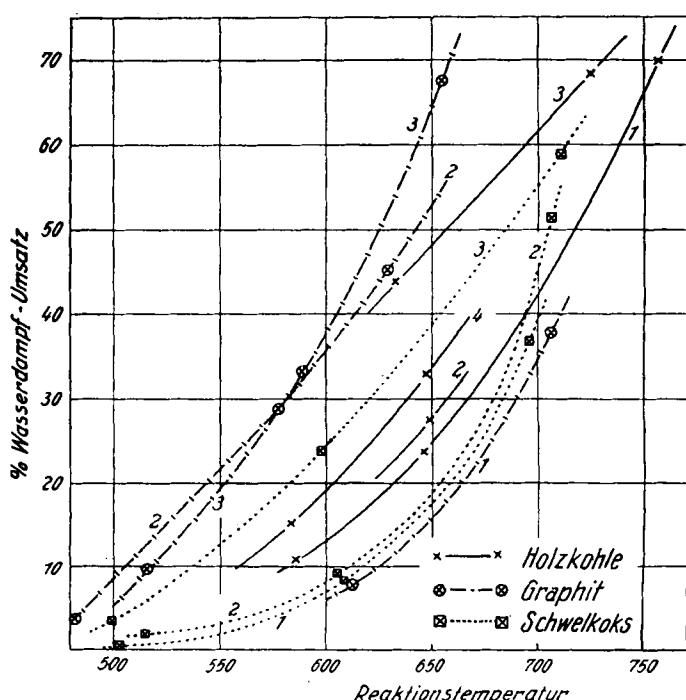


Abb. 10. Wasserdampfzersetzung an verschiedenen aktivierte Kohlesubstanzen (nach Kröger, Willenberg).

Ausbeuten an einer mit nur 4% K_2O (K_2CO_3) + 4% Co_3O_4 versetzten Holzkohle gibt. Von guter Wirksamkeit bei der Vergasung von Holzkohle durch Wasserdampf sind noch $\text{ZnO}\text{-}\text{K}_2\text{CO}_3$ und $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-}\text{K}_2\text{CO}_3\text{-}\text{ThO}_2\text{-}\text{Co}_3\text{O}_4$ -Gemische, ohne jedoch das Gemisch $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-}\text{Co}_3\text{O}_4$ zu übertreffen (80). Die Wirksamkeit der ZnO -Beimischung ist durch die Bildung eines Zn-K -Komplexes (Legierung) nach $\text{ZnO} + 2\text{K}_2 = \text{ZnK}_2 + \text{K}_2\text{O}$ bedingt. Erwähnt mag noch werden, daß solche Katalysatoren auch die sonst mit der Zeit eintretende Minderung des Wasserdampfumsatzes verringern bzw. ganz zum Verschwinden bringen. Von Brewer u. Reyerson (84) ist der Einfluß untersucht, den 5—10% Na_2CO_3 - bzw. K_2CO_3 , sowie 5% $\text{TiO}_2\text{-CuO}$ (60:40)-Zusätze auf die Wasserstoffbildung bei der Wasserdampfzersetzung an Holzkohle und Koksen aus jüngeren Kohlen ausüben. Die halbtechnischen Versuche von Jäppelt u. Steinmann (87) bestätigten die aktivierende Wirkung von Natriumcarbonat auf Braunkohlenschwelkoks.

Die die Reaktionsfähigkeit steigernde Wirkung der anorganischen Zusätze beruht also darauf, daß sie infolge ihrer Wechselwirkung mit dem festen Kohlenstoff seine Vergasung beschleunigen. Der Vorgang der direkten Umsetzung des Wasserdampfes mit Kohlenstoff wird also katalysiert. Es erhebt sich nun die Frage, inwieweit diese Katalysatoren auch gleichzeitig als Katalysatoren für die weitere Umsetzung der entstehenden Gase, d. h. also als Katalysatoren für die Einstellung des Wassergas- und *Boudouard*-Gleichgewichts (K_w): $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ und (K_B): $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ anzusprechen sind. Diese Gleichgewichte bestimmen ja indirekt auch die Gleichgewichtslage der Reaktionen (1) $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ und (2) $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$, da die Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktionen sich aus K_w und K_B errechnen lassen nach $K_1 = K_w \cdot K_B$ und $K_2 = K_B / K_w$. Aus den durchgeführten Versuchen ergibt sich nun, daß bei der Vergasung des Graphits (42) Zusätze wie KNaCO_3 , K_2CO_3 , KLiCO_3 , Rb_2CO_3 bei 600° übersteigenden Temperaturen eine gute Einstellung des Wassergasgleichgewichts bewirken. Eine weitgehende Annäherung wird erreicht bei den Zusätzen: K_2CO_3 mit Ni-Co-Oxyd, Co-Oxyd, Cu-Oxyd oder Ni-Oxyd, bei letzteren beiden auch bei Temperaturen unter 600°, mit Lithiumcarbonat, Cs_2CO_3 und Tl_2O . Beim Ni-Oxyd und Co-Oxyd-Zusatz liegt sogar eine schlechtere Einstellung als am reinen Graphit vor. In bezug auf das *Boudouard*-Gleichgewicht wird eine direkte Einstellung von keinem Katalysator erreicht. Die beste Annäherung ergeben K_2CO_3 mit Co-Oxyd, wie auch mit Cu-Oxyd und eigenständlicherweise auch reines Ni-Oxyd. Alle weiteren Oxyde sind in ihrer Wirksamkeit etwa gleich außer CeO_2 , Tl_2O und ThO_2 , bei denen die Einstellung noch schlechter als an reinem Graphit erfolgt. Diese Reihenfolge würde auch bestimmt sein für die Wirksamkeit der Zusätze bei der Vergasung des Graphits im CO_2 -Strom.

Wird Holzkohle (80) als zu vergasendes Material benutzt, so ergibt sich in bezug auf das *Boudouard*-Gleichgewicht ein ähnliches Bild wie beim Graphit, nur daß bei 750° die reine Holzkohle eine bessere Annäherung an das Gleichgewicht gibt als die aktivierte Holzkohlen. Der Einfluß der Zusätze macht sich erst bei tieferen Temperaturen geltend. Am besten wirkt der $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ThO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ -Zusatz wie auch $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Co}_3\text{O}_4$, nicht ganz so gut der $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$ -Zusatz. Es folgen dann $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-CaO}$, $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-CuO}$, Li_2CO_3 und NiO-ThO_2 . Für die Einstellung des Wassergasgleichgewichts an aktivierte wie an reiner Holzkohle ist bezeichnend, daß die erhaltenen Konstanten alle im Gegensatz zum Graphit unterhalb der Gleichgewichtskurve liegen. Dies dürfte nicht nur auf die vermehrte Wasserstoffbildung infolge der thermischen Entgasung der Holzkohle zurückzuführen sein, sondern auch

darauf, daß sich primär mehr CO_2 bildet. Die Abweichung von der Gleichgewichtskurve ist bei reiner Holzkohle am stärksten, am geringsten bei den Zusätzen $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-Li}_2\text{CO}_3\text{-ThO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$, $\text{K}_2\text{CO}_3\text{-ZnO}$, $\text{Ni}_2\text{O}_3\text{-ThO}_2$, $\text{Li}_2\text{O-CaO}$, NaVO_3 .

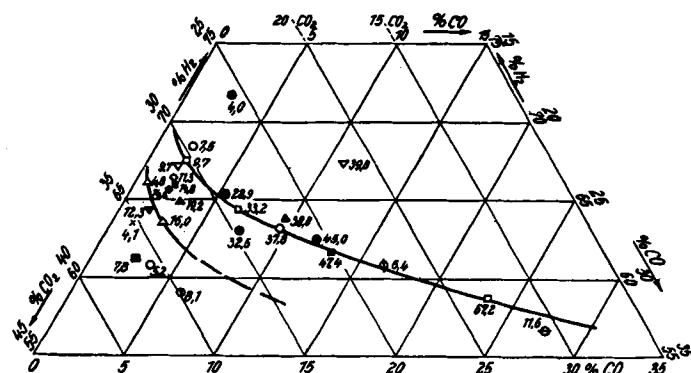


Abb. 11. Wassergaszusammensetzung an aktiviertem Graphit.
(Zeichenerklärung vgl. Abb. 7 u. 8.)

Den Einfluß der Zusätze auf die Gaszusammensetzung bei der Graphitvergasung läßt Abb. 11 erkennen, in die auch die jeweils vorliegenden Wasserdampfzersetzungsgrade aufgenommen sind.

Es liegt nun nahe, die vor allem durch die Alkalicarbonate bewirkte starke Steigerung der Reaktionsfähigkeit von Kohlesubstanzen auch bei ihrer technischen Vergasung auszunutzen. In Frage dafür kommen die eingangs besprochenen kontinuierlichen Wassergasverfahren. So wird z. B. im Brit. Pat. 450416 [1935] der Nonpoisenous Gashold Co. (85) vorgeschlagen, beim Wälzgasverfahren mit Alkali oder Erdalkalihydroxyden bzw. Carbonaten versetzte Kohle zu verwenden. Beim Verfahren von Lichtenberger u. Kaiser D. R. P. 493675 [1927] dient als wärmeübertragende Phase eine Kochsalzschnmelze, der nach dem Zusatzpatent D. R. P. 539891 [1930] noch Na_2CO_3 und Fe_2CO_3 als Aktivatoren zugesetzt werden (86).

[A. 3.]

Schrifttum.

- (1) P. Debye u. P. Scherrer, Physik. Z. **18**, 291 [1917]. —
- (2) V. Kohlschütter, Z. anorg. alg. Chem. **105**, 34 [1918]. —
- (3) U. Hofmann, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1180 [1928]. — (4) Vgl. V. Falke, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **33**, 1 [1927]. —
- (5) E. Berl, K. Andress, L. Reinhardt u. W. Herbert, Z. physik. Chem. Abt. A **158**, 273 [1932]; E. Berl u. L. Reinhardt, ebenda **266**, 81 [1933]. —
- (6) U. Hofmann u. D. Wilm, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **42**, 54 [1936]; Z. physik. Chem. Abt. B **18**, 401 [1932]. —
- (7) J. T. Randall u. H. F. Rooksby, Nature **129**, 280 [1932]. —
- (8) H. Arnsfeld, Ark. Mat. Astron. Fysik Ser. B **23**, 1 [1932]. —
- (9) Mongan, Helv. physica Acta **5**, 341 [1932]; Trendelenburg, Naturwiss. **21**, 173 [1933]. — (10) O. Ruff, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 333 [1938]. — (11) Sedletzky u. Brudnosky, Kolloid.-Z. **64**, 22 [1933]. — (12) H. Koppers u. A. Jenkner, Arch. Eisenhüttenwes. **5**, 543 [1932]. — (13) P. Ramdohr, ebenda **1**, 669 [1928]. —
- (14) Arndt u. Pollak, Z. anorg. alg. Chem. **201**, 81 [1931]. —
- (15) C. Kröger, ebenda **205**, 269 [1932], **206**, 289 [1932]. —
- (16) J. Langmuir, J. Amer. chem. Soc. **37**, 1139 [1915]. —
- (17) A. Eucken, Z. angew. Chem. **48**, 986 [1930]. — (18) L. Meyer, Z. physik. Chem. Abt. B **17**, 385 [1932]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 136 [1935], **40**, 456 [1934]; L. Meyer u. H. Boersch, Z. physik. Chem. Abt. B **29**, 59 [1935]. — (19) V. Sihvonen, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **36**, 806 [1930]; Suomalaisen Tiedeakatemian Toimituksia (Ann. Acad. Sci. fenn.) A **33**, 6 [1930]. —
- (20) Th. Rhead u. R. Wheeler, J. chem. Soc. London **103**, 461 [1913]. — (20a) Lendle, Z. physik. Chem. Abt. A **72**, 77 [1935]. — (21) Madhavil u. Suhilkah Shah, J. chem. Soc. London **1929**, 2673. —
- (21a) J. D. Lambert, Trans. Faraday Soc. **32**, 1584 [1936]. —
- (22) N. Schilow u. H. Schatunowskaja, U. Tschnutow, Z. physik. Chem. Abt. A **149**, 211 [1930]. — (23) E. K. Rideal u. W. H. Wright, J. chem. Soc. London **127**, 1347 [1925]. — (24) H. E. Armstrong, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **24**, 478 [1905]. — (25) M. Berthelot, Bull. Soc. chim. France **26**, 102 [1876]; Ann. chim. phys. [5] **10**, 72 [1877], [6] **24**, 126 [1891], [8] **9**, 173 [1906]. — (26) E. A. Blench u. W. E. Garner, J. chem. Soc. London **125**, 1288 [1924]. — (27) L. J. Burrage, J. physic. Chem. **36**, 2282 [1932]. — (28) W. E. Garner u. D. McKie, J. chem. Soc. London **1927**, 2451. — (29) G. A. Hulett

- u. C. Nelson, Trans. Amer. electrochem. Soc. **37**, 37 [1927]. — (30) V. Kohlschütter u. P. Haenni, Z. anorg. allg. Chem. **105**, 121 [1919]. — (31) H. H. Lowry u. G. A. Hulett, J. Amer. chem. Soc. **42**, 1408 [1920]. — (32) D. McKie, J. chem. Soc. London **1928**, 2870. — (33) R. Juza u. R. Langheim, Naturwiss. **25**, 522 [1937]. — (33a) A. H. Carter, L. de V. Moulds u. H. A. Riley, J. chem. Soc. London **1937**, 1305. — (34) W. E. S. Broom u. H. W. Travers, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A **135**, 512 [1932]. — (35) A. M. Mayers, J. Amer. chem. Soc. **56**, 70 [1934]. — (36) R. E. Brewer u. L. H. Ryerson, Ind. Engng. Chem. **26**, 70 [1934]. — (37) V. Siivonen, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **40**, 456 [1934]. — (38) H. Martin u. L. Meyer, ebenda **41**, 136 [1935]. — (39) V. Siivonen, Suomalaisen Tiedeakatemian Toimituksia [Ann. Acad. Sci. fenn.] A **36**, Nr. 9 [1932]; Chem. Ztrbl. 1932, 3356. — (40) H. S. Taylor u. Neville, J. Amer. chem. Soc. **43**, 2055 [1921]. — (41) E. W. Thiele u. R. T. Haslam, Ind. Engng. Chem. **19**, 882 [1927]. — (42) C. Kröger u. G. Melhorn, Brennstoff-Chem. **19**, 157 [1938]. — (43) K. Bunte u. Ratzel, Gas- u. Wasserfach **69**, 217 [1926]. — (44) H. Bähr u. Fr. Fallbömer, ebenda **69**, 931, 945 [1926]. — (45) L. Nettlenbusch, Brennstoff-Chem. **8**, 37 [1927]. — (46) W. F. Dent u. J. W. Cobb, Gas J. **178**, 848 [1927]. — (47) J. Oshina u. Y. Fukuda, J. Soc. chem. Ind. Japan [Suppl.] **34**, 238 [1931]; s. a. (69); Fuel **6**, 463 [1927], **11**, 135 [1932], **35**, 197 B [1932]. — (48) L. Ja. Markowski, Chem. festen Brennstoffe [russ.: Chimija twerdogo Topliwa] **7**, 574 [1936]; Chem. Ztrbl. 1937, I, 3433. — (48a) K. Bunte, K. Windorfer, Gas- und Wasserfach **78**, 697, 720, 737 [1935]. — (49) G. A. Brender à Brandis u. J. W. Le Nobel, Het Gas **47**, 37, 151 [1927]. — (50) C. B. Marson u. J. W. Cobb, Gas J. **171**, 39 [1925], **175**, 882 [1927]. — (51) J. A. Sutcliff, W. J. Cobb, W. R. Branson u. F. I. Dent, ebenda **178**, 895 [1927], **179**, 548 [1928], **182**, 946 [1928]; Fuel **6**, 450, 512 [1927]. — (52) K. Bunte u. A. Gießen, Gas- u. Wasserfach **73**, 241 [1930]. — (53) R. Heinze u. H. Farnow, Braunkohle **36**, 277, 300 [1937]. — (53a) K. Bunte u. A. Kolmel, Gas- u. Wasserfach **65**, 592 [1922]. — (54) K. Bunte, H. Brückner u. W. Bender, Gas- u. Wasserfach **81**, 178 [1938]. — (55) B. Neumann u. A. van Ahlen, Brennstoff-Chem. **15**, 5 [1934]. — (56) P. J. Askey u. T. A. Doble, Fuel Sci. Pract. **16**, 359 [1937]; W. Brewin u. J. K. Tompson, ebenda **16**, 361 [1937]. — (57) B. Neumann u. A. van Ahlen, Brennstoff-Chem. **15**, 61 [1934]. — (58) W. Luyken u. E. Bierbrauer, Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforschg. Düsseldorf 1932; Arch. Eisenhüttenwes. **4**, 565 [1931]. — (59) L. H. Sensible, Gas Wld. **92**, 13 [1931]. — (60) B. Moore u. G. Wevel, J. Soc. chem. Ind., Chem. & Ind. **50**, T. 299 [1931]. — (61) J. Oschina u. Y. Fukuda, Ind. Engng. Chem. **27**, 212 [1935]. — (62) J. E. Day, R. F. Robey u. H. J. Dauben, J. Amer. chem. Soc. **57**, 2725 [1935]; J. E. Day, Ind. Engng. Chem. **28**, 234 [1936]. — (63) Vgl. z. B. Franz. Pat. 801299, Franz. Pat. 803922, Chem. Ztrbl. 1937, I, 3254; Franz. Pat. 810274, ebenda 1937, I, 169; Holl. Pat. 312300, ebenda 1937, II, 3116; Holl. Pat. 348734, ebenda 1938, I, 1051; Belg. Pat. 413722, ebenda 1937, I, 4318; Franz. Pat. 465099, ebenda 1937, II, 2778; Franz. Pat. 814008, ebenda 1937, II, 4414. — (64) R. A. Mott, Inst. Fuel. **10**, 133 [1937]; Gas Wld. **106**, Nr. 2748; Chem. Ztrbl. 1937, I, 4313. — (65) J. Roberts, Coal Carbonisat. **3**, 70 [1937]; Chem. Ztrbl. 1937, II, 166. — (66) P. Nicholls, Techn. Publ. Amer. Inst. Min. metallurg. Engr. Nr. 848 [1937]. — (67) J. K. Clement, L. H. Adams u. C. N. Haskins, Bull. Bur. Min. Nr. 7 [1911]. — (68) H. Cassan, Chaleur et Ind. **18**, 355, 406 [1937]. — (69) W. F. Dent u. J. W. Cobb, Gas J. **186**, 776 [1929]; W. R. Branson u. J. W. Cobb, Fuel **6**, 457 [1927]; s. a. (46). — (70) B. Simek u. F. Coufalik, Brennstoff-Chem. **18**, 213 [1937]. — (71) H. Edenholm u. J. Widell, Ing. Vet. Akad. Handl. **1934**, 26; Chem. Ztrbl. 1934, II, 1257. — (72) D. Fox u. A. White, Ind. Engng. Chem. **23**, 259 [1931]. — (73) I. J. Adadurov u. B. A. Grigorjew, Chem. J. Ser. B. J. angew. Chem. [russ.: Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii] **9**, 1751 [1936]; Chem. Ztrbl. 1938, I, 253. — (74) A. Askey u. U. H. Doble, Fuel Sci. Pract. **14**, 197 [1935]. — (75) J. Gwosdz, Glückauf **52**, II, 1002 [1916], **54**, I, 957 [1918]. — (76) J. Gwosdz, Z. angew. Chem. **31**, 137 [1918]. — (77) B. Neumann, C. Kröger u. E. Fingas, Gas- u. Wasserfach **74**, 565 [1931]. — (78) M. Dolch u. E. Dietzel, Braunkohle **30**, 445, 467 [1931]. — (79) E. Terres, G. Patschke, H. Hofmann, St. Kovacs u. O. Löhr, Gas- u. Wasserfach **77**, 585 [1934]. — (80) C. Kröger u. W. Willenberg, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 524 [1938]. — (81) B. Neumann, C. Kröger u. E. Fingas, Z. anorg. allg. Chem. **197**, 321 [1931]. — (82) C. Kröger u. E. Fingas, ebenda **212**, 269 [1933]. — (83) C. Kröger u. G. Melhorn, Brennstoff-Chem. **19**, 257 [1938]. — (84) R. E. Brewer u. L. H. Ryerson, Ind. Engng. Chem. **27**, 1047 [1935]. — (85) Brit. Pat. 450416 [1935], Chem. Ztrbl. 1936, II, 3579; Franz. Pat. 801469 [1936], ebenda 1936, II, 3579; vgl. a. Brit. Pat. 457181 [1935], ebenda 1937, I, 3255. — (86) D. R. P. 493675 [1927], Chem. Ztrbl. 1930, II, 671; D. R. P. 539891 [1930], ebenda 1932, I, 608. — (87) A. Jäppelt u. A. Steinmann, Brennstoff-Chem. **18**, 135 [1937]. — (88) G. Wilke, Techn. Mitt. Krupp **5**, 44 [1937].

Analytisch-technische Untersuchungen

Volumetrische Mikro-Schwefelbestimmung nach Carius

Von Dr. ANNEMARIE WERNER, Chemisches Laboratorium der Universität Leipzig

Eingeg. 13. Dezember 1938.

Bei der Mikro-Schwefelbestimmung nach Carius pflegte man bisher fast immer den Schwefel als Bariumsulfat¹⁾ oder als Benzidinsulfat²⁾ zur Wägung zu bringen, während die bequemeren volumetrischen Methoden meist die katalytische Zersetzung der Substanz nach F. Pregl³⁾ oder A. Schöberl⁴⁾ zur Voraussetzung hatten (vergleiche auch: A. Friedrich und O. Watzlawek⁵⁾ und E. Abrahamezik und F. Blümel⁶⁾). Die Bestrebungen, die volumetrischen Methoden auch für den Mikro-Carius zu erschließen, indem man das Sulfat mit überschüssigem Bariumchlorid versetzte und den Überschuß mit Chromat und einem Indicator zurücktitrierte, führten bis jetzt noch nicht zu befriedigenden Ergebnissen⁷⁾.

Im folgenden soll ein volumetrisches Mikro-Carius-Verfahren beschrieben werden, das vor der gravimetrischen Methode den Vorzug der größeren Bequemlichkeit und der Zeitersparnis hat, ohne dabei weniger gute Ergebnisse zu liefern.

Die Methode geht grundsätzlich auf eine Harnschwefelbestimmung von L. Callegari⁸⁾ zurück, die darin besteht, die Sulfate mit einem Überschuß von eingestellter Barium-

chloridlösung zu versetzen, den Bariumüberschuß mit Chromat auszufällen, den Niederschlag abzuzentrifugieren und die Chromsäure zu titrieren.

Diese Methode wurde, abgesehen von der Übertragung auf Mikromengen, u. a. dahin abgeändert, daß die Niederschläge von Bariumsulfat und Bariumchromat zusammen abfiltriert, der Bariumchromatniederschlag nachträglich auf dem Filter mit Salzsäure wieder aufgelöst und das Chromat jodometrisch titriert wurde.

Reagenzien.

1. $n/50$ BaCl₂-Lösung, dargestellt durch Auflösen von 4,8861 g BaCl₂ + 2H₂O (pro analysi) in 1 l Wasser. Zur Kontrolle bestimmt man ihren Gehalt mit der K₂Cr₂O₇-Lösung in derselben Art wie bei der Analyse s. u.
2. 3%ige K₂Cr₂O₇-Lösung.
3. Festes Na-Acetat (pro analysi).
4. Etw. 2 n-Na-Acetatlösung.
5. $n/100$ Na₂S₂O₃-Lösung, eingestellt gegen eine Chromatlösung von bekanntem Gehalt.
6. 5%ige KJ-Lösung.

Ausführung der Analyse.

Die Substanz (3—5 mg) wird in der üblichen Weise unter Zusatz von einigen Körnchen NaCl oder NaNO₃ in der Mikrobombe mit Salpetersäure zerstört. Dann wird der Bombeninhalt nach Entfernung der Capillare quantitativ in ein weites, unten verjüngtes Reagensglas⁹⁾ gespült, dieses

¹⁾ Pregl-Roth: Die quantitative organische Mikroanalyse, Berlin 1935.

²⁾ C. Weygand u. H. Hennig, Chem. Fabrik **9**, 8 [1936].

³⁾ Diese Ztschr. **50**, 334 [1937].

⁴⁾ Z. analyt. Chem. **89**, 401 [1932].

⁵⁾ Mikrochim. Acta **1**, 354 [1937].

⁶⁾ G. G. Manow u. P. L. Kirk, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**, 198 [1937].

⁷⁾ Boll. Soc. ital. Biol. sperim. **12**, 140 [1937].