

Ueber das
Kohlensäure-Kohlenoxyd-Gleichgewicht
und die
Reaktionsfähigkeit verkokter Brennstoffe



Von der
Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich
zur Erlangung der Würde eines Doktors
der technischen Wissenschaften
genehmigte
Promotionsarbeit

Vorgelegt von
Gustav Bodmer, Dipl. Ing.-Chemiker
aus Zürich

No. 449

Referent: Herr Prof. Dr. E. Baur
Korreferent: Herr Prof. Dr. P. Schläpfer

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Januar 1924 bis Oktober 1925 in den Laboratorien der Eidgenössischen Prüfungsanstalt für Brennstoffe ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. *P. Schläpfer*, Direktor der Eidgenössischen Prüfungsanstalt für Brennstoffe, unter dessen Leitung die Arbeit ausgeführt wurde, danke ich herzlich für seine Anregungen und das Interesse, das er ihr entgegenbrachte.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
<i>A. Einleitung</i>	5
<i>B. Ueber das Kohlensäurekohlenoxydgleichgewicht</i>	6
Einleitung	6
Arbeitsmethode und Apparatur	10
Versuchsergebnisse	15
<i>C. Ueber die Reaktionsfähigkeit verkokter Brennstoffe</i>	18
Einleitung	18
Geschwindigkeit der Kohlenoxydbildung aus Kohlensäure	23
Bestimmung des Kohlensäurediagramms im Luftstrom	26
Reaktionsfähigkeit im Kohlensäurestrom	30
<i>D. Zusammenfassung</i>	31

Leer - Vide - Empty

A. Einleitung.

Seit den letzten Jahren ist man in interessierten Kreisen bestrebt, bei der Beurteilung von Koks auch die Reaktionsfähigkeit zu berücksichtigen. Man hatte schon früher erkannt, dass nicht der Kohlenstoffgehalt allein den Wert eines Koks ausmacht, sondern dass sehr viel darauf ankommt, wie sich dieser auf dem Rost verhält, und je nach ihrem Verhalten im Feuer hat man die Koks verschiedene Verwendungszwecke zugeführt. Aber erst in neuerer Zeit haben hauptsächlich wirtschaftliche Gründe die Frage der Reaktionsfähigkeit verkokter Brennstoffe in den Mittelpunkt des Interesses der Koksverbraucher gestellt. Besonders in der hüttentechnischen Industrie, wo der Koks nicht nur als Wärmequelle, sondern auch als billigstes Reduktionsmittel eine Rolle spielt, wird seiner Reaktionsfähigkeit grosse Bedeutung beigemessen. Das Bestreben eines Teils der Kokereifachleute geht heute dahin, bei der Koksherstellung die Eigenschaften des Produktes so zu beeinflussen, dass ein leicht oder schwer verbrennlicher Koks bewusst hergestellt wird, und sich so wenigstens in gewissem Umfange von der angelieferten Koks-kohle unabhängig zu machen.

Ueber die Ursachen der Reaktionsfähigkeit gingen die Ansichten der Forscher von Anfang an auseinander, und auch nach den jüngsten veröffentlichten Arbeiten blieb diese Frage offen. Ihre Lösung wird teilweise dadurch erschwert, dass Untersuchungen in laboratoriumsmässigem Umfange und ihre Verwertung in technischem Massstabe oft scheinbar sich widersprechende Ergebnisse zeitigen. Auch die Reaktionsfähigkeit selbst ist in ihrer Bedeutung noch stark umstritten und noch nicht endgültig abgeklärt.

Da die Reaktionsfähigkeit in der heute üblichen Koksbeurteilung, die hauptsächlich auf die Druckfestigkeit, den Wasser- und Aschengehalt abstellt, nicht oder ungenügend zum Ausdruck kommt, machte sich das Bedürfnis nach einer Bestimmungsmethode geltend, die es gestattete, einen Koks als leicht oder schwer verbrennlich zu erkennen. Es wurden in der Folge verschiedene laboratoriumsmässige Verfahren in Vor-

schlag gebracht, denen allen eine der bei der Koksvergasung auftretenden Reaktionen zugrunde liegt. An der Eidgenössischen Prüfungsanstalt für Brennstoffe wurde vor wenigen Jahren ein Verfahren ausgearbeitet, das das Verhalten einer Koksprobe in allen Stadien der Verbrennung gasanalytisch verfolgt. Einige anfänglich nicht erklärbare Abweichungen vom normalen Versuchsverlauf liessen die Vermutung aufkommen, dass es nicht angängig sei, von der Reaktionsfähigkeit eines Koks bei einer bestimmten Temperatur auf die Reaktionsfähigkeit bei höheren und tieferen Temperaturen zu schliessen. Da alle älteren und neuerdings vorgeschlagenen Bestimmungsmethoden darauf beruhen, dass sie aus dem ganzen Verbrennungsverlauf einen Temperaturpunkt herausgreifen, war es interessant, die betreffenden Arbeiten von diesem Gesichtspunkte aus kritisch zu untersuchen und dem Sachverhalt durch Versuche weiter nachzugehen. Herr Prof. Dr. P. Schläpfer, Direktor der Eidgenössischen Prüfungsanstalt für Brennstoffe, übertrug mir die Bearbeitung dieser Frage. Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden hauptsächlich ausgeführt, um die oben geäusserte Vermutung eventuell durch Tatsachen zu belegen. Zu diesem Zwecke wurde auch die Einstellungsgeschwindigkeit des Kohlenäurekohlenoxydgleichgewichtes bei verschiedenen Temperaturen und mit verschiedenen Verkokungsprodukten messend verfolgt, um wenn möglich durch Ermittlung der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten der am Gleichgewicht beteiligten Reaktionen zahlenmässige Unterlagen für weitergehende Schlüsse zu erhalten.

Bei der Durchsicht über das sog. Boudouard'sche Gleichgewicht, auf welches bei der Ausführung obiger Versuche zurückgegangen werden musste, zeigte es sich, dass über den Verlauf der Gleichgewichtskurve als Funktion der Temperatur noch Unstimmigkeiten bestehen; insbesondere fehlte eine genaue Bestimmung, die sich über den ganzen vom Gleichgewicht eingenommenen Temperaturbereich erstreckt. Bei hohen

Temperaturen liegen einige Bestimmungen vor, die leidlich übereinstimmen; hingegen zeigt die einzige zuverlässige Arbeit, die unter 750° experimentiert (Mayer und Jakoby), starke Abweichungen, die die Forscher zur Annahme zweier verschiedener Gleichgewichte bei hohen und tiefen Temperaturen veranlassten. Es wurden deshalb auch Versuche zu einer Neubestimmung des Kohlensäurekohlenoxydgleichgewichtes in diese Arbeit einbezogen, besonders als sich bei einzelnen orientierenden Gleichgewichtsbestimmungen, die ich der Vollständigkeit halber bei Reaktionsfähigkeitsversuchen an Holzkohle ausführte, Werte ergaben, die durch ihren höheren Kohlenoxydgehalt von älteren Bestimmungen, insbesondere auch der Mayer und Jakobys, nicht unwesentlich abwichen. Für die technische Durchführung von Vergasungsprozessen hat die genaue Kenntnis der Gasgleichgewichte allerdings nicht mehr die Bedeutung, die ihr früher beigemessen worden ist. Während man anfänglich oft voraussetzte, dass sich in Gaserzeugern die Verbrennungsgase mit der glühenden Kohle ins Gleichgewicht setzten, und auf Grund dieser

Annahme Berechnungen über die Gaszusammensetzung beim Generator- und Wassergasprozess anstellte, zeigten später zahlreiche Forscher durch Versuche im Laboratorium und an Gaserzeugern selbst, dass man nicht einfach die chemischen Gleichgewichte auf den praktischen Betrieb übertragen könne, sondern dass die Berührungszeit der glühenden Kohle mit ihren Verbrennungsprodukten zur Erreichung des Gleichgewichtes in der Regel nicht ausreichte. — Immerhin behält die genaue Kenntnis der Gleichgewichtszustände ihre Bedeutung für Theorie und Praxis der Vergasungsprozesse insofern bei, als sie einen Vergleich zwischen der praktisch erreichten und der theoretisch erreichbaren Energieausbeute gestattet und so einen Massstab für die Beurteilung des Betriebes an die Hand gibt.

Vorliegende Arbeit befasst sich hauptsächlich mit zwei Aufgaben: nämlich einer « Neubestimmung des Kohlensäurekohlenoxydgleichgewichtes » und dem « Studium der Reaktionsfähigkeit verkokter Brennstoffe ».

B. Ueber das Kohlensäurekohlenoxydgleichgewicht.

Einleitung.

Während die Reduzierbarkeit von Kohlendioxyd durch Kohlenstoff durch den Generatorgas- und Hochofenprozess längst bekannt war, wurde die Tatsache, dass unter dem Einfluss der Hitze auch der umgekehrte Vorgang, nämlich der Zerfall von Kohlenmonoxyd in Kohlensäure und Kohlenstoff, eintreten kann, erst um 1864 von *St. Claire Deville*¹⁾ entdeckt. Es gelang ihm, die Spaltung durch Entladung elektrischer Funken in Kohlenoxydatmosphäre und im « kaltwarmen » Rohre nachzuweisen, und es fiel ihm auch schon auf, dass unter der Temperatur totaler Zersetzung nur eine teilweise Zersetzung des Oxydes eintritt. Schon früher (1850) hatte *Stammer*²⁾, als er Eisenoxyd im Kohlenoxydstrom reduzierte, beobachtet, dass sich das gebildete Eisen mit voluminösem Kohlenstoff überdeckte. Die unerwartete Tatsache, dass die Reaktion mit steigender Temperatur zurückgehe, hatte weitere Arbeiten zur Folge, die sich nach der Bestätigung von *St. Claire Devilles* Entdeckung hauptsächlich mit dem Studium des Mechanismus der Reaktion befassten und der Rolle, die dabei das Eisenoxyd spielt. Die Meinungen darüber gingen auseinander: *Caron*³⁾ und *Gruner*⁴⁾ hielten die Anwesenheit von Metalloxyden für unerlässlich. *Gruner* war es auch, der die entstehende Kohle, die in ihrem Aussehen stark an Russ erinnert, als Graphit identifizierte, indem er sie in Graphitsäure überführen konnte. Bei Untersuchungen über den Hochofenprozess stellte *Bell*⁵⁾ fest, dass nicht nur die

Oxyde, sondern in gleichem Masse die reduzierten Metalle den Zerfall des Kohlenoxydes begünstigen. Er formulierte auch die Reaktion durch die Gleichung $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$. Im Gegensatz dazu fanden *Schenck* und *Zimmermann*⁶⁾ in einer späteren Arbeit, dass die katalytische Wirkung nur dem freien Metall zukommt. Bei tiefer Temperatur ist Kohlenoxyd metastabil. Der grosse Reaktionswiderstand verhindert den spontanen Zerfall, und eine Umsetzung ist ganz vom Vorhandensein von Katalyten abhängig. Erst in neuester Zeit gelang es *Fester* und *Brude*⁷⁾ mittels Palladium, dessen Wirksamkeit sie durch aktive Träger noch steigerten, Kohlenoxyd auch unter 100° zu zersetzen.

Auf Grund theoretischer Ueberlegungen nahm *Berthelot*⁸⁾ an, dass auch der endotherme Vorgang der Kohlensäurereduktion nicht vollständig verlaufen könne, was *Rathke*⁹⁾ experimentell bestätigte. Weitere Versuche in dieser Richtung wurden von *Naumann* und *Pistor*¹⁰⁾ angestellt. Um den Einfluss der Temperatur auf den Gang von Generatoren festzustellen, leiteten sie durch ein mit Holzkohle beschicktes Porzellanrohr einen langsamen Kohlensäurestrom und bestimmten im austretenden Gas die Ausbeute an Kohlenoxyd bei verschiedenen Temperaturen. Sie fanden als wichtigstes Ergebnis, dass die Kohlenoxydbildung bei etwa 550° C beginnt und mit steigender Temperatur zunimmt. Auch *Lang*¹¹⁾ kam zum Schluss, dass die Kohlensäurezer-

1) C. R. 59, 873 (1864); 60, 317 (1865).

2) Pogg. Ann. 81, 136 (1851).

3) C. R. 52, 1190.

4) C. R. 73, 28 (1871); 74, 226.

5) Soc. 7, 203 (1869).

6) B. 36, 1231 (1903).

7) Brennstoffchemie 4, 49 (1924).

8) Essai de mécanique chimique 2, III.

9) Abhandl. d. naturf. Ges. zu Halle 15, 225, 1881; C. 13, 33, (1882).

10) B. 18, 1647 (1885).

11) Z. physikal. Ch. 1888, 161.

zung durch Temperatursteigerung stark befördert werde, dass sie aber nicht vollständig sei.

Man hatte damit festgestellt, dass Kohlen- säure durch die Hitze sowohl aus Kohlenoxyd entstehen als auch wieder in Kohlenoxyd zerfallen kann, dass man es also mit einer umkehr- baren Reaktion zu tun hatte. Die Fortschritte der theoretischen Chemie führten dann mit der Lehre von den chemischen Gleichgewichten zur Erkenntnis, dass Gasreaktionen fast allgemein durch Gleichgewichtszustände begrenzt sind. Das erste hier in Betracht kommende Gesetz ist das von *Guldberg* und *Waage* aufgestellte Massen- wirkungsgesetz. Auf die Reaktion $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ angewendet, heisst es als Formel ausge- drückt:

$$\frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2][\text{C}]} = K$$

wobei die in eckige Klammern gesetzten Sym- bole die Konzentrationen, d. i. die Anzahl Mol in der Volumeinheit, bedeuten. Die Konzentra- tion des Kohlenstoffdampfes bei einer bestimm- ten Temperatur kann man als konstant anneh- men und in die Grösse K einbeziehen. (Bei Gasen kann man K auch als Quotient der Drucke dar- stellen; es ist dann $p_{\text{CO}}^2 : p_{\text{CO}_2} = Kp$.)

Da obige Reaktion von links nach rechts endotherm verläuft, wird eine Temperatursteige- rung die Kohlenoxydbildung begünstigen, eine Temperaturabnahme dagegen ihr entgegenwirken. Diese Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstan- ten von der Temperatur ist in einer Differential- gleichung zum Ausdruck gebracht, die *Van't Hoff* aus der Thermodynamik abgeleitet hat:

$$-\frac{Q_T \cdot dT}{T} = RT \cdot d \ln K$$

Der Ausdruck auf der rechten Seite der Gleich- ung stellt die Grösse der äussern Arbeit dar, welche bei der Temperatur T durch die Wärme- tönung der Reaktion geleistet wird. Die integrierte Gleichung heisst:

$$R \cdot \ln K = - \int \frac{Q_T \cdot dT}{T^2} + \text{Const.}$$

Dieser Ausdruck gilt unter der Voraus- setzung, dass der Gesamtdruck des Gasgemisches eine Atmosphäre ist. In der von *Le Chatelier* formulierten Gleichung

$$\frac{1}{R} \int \frac{Q_T}{T^2} dT + N \cdot \ln P + \ln K = \text{Const}$$

kommt der Einfluss des Druckes in einem eigenen Gliede zum Ausdruck. Darin bedeuten N die algebraische Summe der verschwindenden und sich bildenden Moleküle und P der Gesamt-

druck. K bedeutet dann $\frac{x^2}{1-x}$, wobei x die Volum- prozente CO im Gas darstellt. Ist das Gassystem bei Atmosphärendruck im Gleichgewicht, so ist $P = 1$ und das Glied $N \cdot \ln P$ verschwindet.

Q_T ist die Wärmetönung der Reaktion bei der absoluten Temperatur T , R die Gaskonstante und Const die Integrationskonstante, die sog.

thermodynamisch unbestimmte Konstante. So- fern Q_T und Const bekannt sind, lässt sich die Gleichgewichtskonstante K für beliebige Tempe- raturen berechnen. Const muss empirisch be- stimmt werden. Q_T lässt sich berechnen aus der Reaktionswärme Q_0 beim absoluten Nullpunkt und den mittleren spezifischen Wärmen der be- teiligten Stoffe nach dem *Kirchhoffschen* Satze

$$Q_T = Q_0 + (C_1 - C_2) \cdot T$$

worin C_1 und C_2 die Summe der mittleren Mole- kularwärmen der verschwindenden und ent- stehenden Stoffe, bezw. die Wärmekapazitäten des Systems im Anfangs- und Endzustande be- deuten. Da die spezifischen Wärmen als Funk- tion der Temperatur durch Näherungsausdrücke von der Form $C = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots$ dargestellt werden, ergibt sich für Q_T eine Gleich- ung von der Form

$$Q_T = Q_0 + aT + bT^2 + cT^3 + \dots$$

Dieser Ausdruck in die nach Const aufgelöste Gleichung von *Van't Hoff* eingesetzt, ergibt

$$\text{Const} = \int \frac{Q_0 + aT + bT^2 + cT^3 + \dots}{T^2} dT + R \cdot \ln K$$

und integriert

$$\text{Const} = -\frac{Q_0}{T} + a \cdot \ln T + bT + \frac{c}{2} T^2 + R \cdot \ln K$$

Uebersicht über frühere Arbeiten.

Die mathematische Formulierung der Gleich- gewichtsprobleme erlaubte auch, die Reaktion $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ und ihre Gegenwirkung von neuen Gesichtspunkten aus zu betrachten.

*Boudouard*¹²⁾ war der erste, der 1898 die Grenzen, bis zu denen die beiden Reaktionen bei verschiedenen Temperaturen verlaufen kön- nen, zahlenmässig feststellte. Seine grundlegende Arbeit ist in der Literatur mehrfach behandelt worden, so dass es genügt, hier die Hauptergeb- nisse hervorzuheben. Die Versuche, die sich auf die Temperaturen 650, 800 und 925°C erstrecken, führte *Boudouard* sowohl mit Kohlen- säure als auch mit Kohlenoxyd als Anfangsgas aus. Er erhitzte ein mit Holzkohle beschicktes Glasrohr von 12—15 cm³ Inhalt in einem Mermetofen auf die Versuchstemperatur, die mit einem *Lechate- lierschen* Pyrometer gemessen wurde. Nach der Füllung mit Kohlen- säure wurde das Rohr zu- geschmolzen und auf konstanter Temperatur ge- halten, bis das Gleichgewicht erreicht war. Bei den von Kohlenoxyd ausgehenden Versuchen wurde das Rohr zur Beschleunigung der Re- aktion mit Bimssteinstückchen gefüllt, die mit Eisen, Kobalt oder Nickel imprägniert waren. Bei den Versuchen mit Kohlen- säure konnte sich der entstehende Ueberdruck durch ein Queck- silberventil ausgleichen, während bei den von Kohlenoxyd ausgehenden Versuchen ein Min- derdruck entstand. Bei 800° wurde das Glas- durch ein Porzellanrohr ersetzt, das beidseitig durch Hahnen verschliessbar war. — Der Be- rechnung der thermodynamisch unbestimmten Kon-

¹²⁾ C. R. 128 (1899).

stanten legte Boudouard die Lechateliersche Gleichung zugrunde. Er setzt darin Q für alle Temperaturen konstant = -4200 cal und $P = 1$ Atmosphäre. Die erhaltenen Versuchswerte mit den zugehörigen Konstanten sind in folgender Tabelle dargestellt:

Versuchswerte Boudouards. Tab. 1

$t^{\circ}\text{C}$	Cco_2	Cco	Const
445	1,00	0,00	—
650	0,61	0,39	21,4
800	0,07	0,93	22,2
925	0,04	0,96	20,6
			Mittel = 21,4

Die thermodynamisch unbestimmten Konstanten weichen beträchtlich voneinander ab, was hauptsächlich apparativen Unzulänglichkeiten zuzuschreiben ist. So konnte z. B. die Versuchstemperatur nur auf 15° genau eingehalten und gemessen werden. Dann wurde auch bei der Berechnung die Aenderung der Wärmetönung mit der Temperatur nicht berücksichtigt. Mit dem Mittelwert der Konstanten berechnet Boudouard die Gleichgewichtszusammensetzung für beliebige Temperaturen zwischen 450 und 1000°C bei Atmosphärendruck (Tabelle 2).

Berechnete Gleichgewichtswerte (Volumprozent). Tab. 2

$t^{\circ}\text{C}$	CO_2	CO	$t^{\circ}\text{C}$	CO_2	CO
450	97,8	2,2	750	24,1	78,9
500	94,6	5,4	800	12,3	87,6
550	88,0	12,0	850	5,9	94,1
600	76,8	23,2	900	2,9	97,1
650	60,2	39,8	950	1,2	98,8
700	41,3	58,7	1000	1,0	99,0

Obwohl sich Boudouards Berechnungen nur auf drei Versuche stützten, zeigten sie doch deutlich, dass die Beziehung zwischen Gleichgewichtskonstanten und Temperatur durch die Lechateliersche Gleichung gut zum Ausdruck gebracht wird.

Boudouards Arbeit ist für die Feuerungstechnik grundlegend geworden. Seine Werte wurden später von verschiedenen Forschern nachgeprüft; doch beschränkten sich diese Kontrollbestimmungen meist auf einzelne höhere Temperaturabschnitte. Es sei hier auch eine Arbeit von *Schenck* und *Zimmermann*¹³⁾ erwähnt, die die Reaktionsordnung des Kohlenoxydzerfalles behandelt, und die auch einige Werte für das Gleichgewicht bringt. Im Gegensatz zu Boudouard, welcher bei 445° vollständiges Verschwinden der CO -Komponente konstatiert hatte, fanden die Forscher bei dieser Temperatur noch $52,8\%$ unzersetztes Kohlenoxyd. Es besteht jedenfalls die Möglichkeit, dass das Gemisch noch nicht zu Ende reagiert hatte.

¹³⁾ B. 36, 1 (1903).

In der ursprünglichen Absicht, Boudouards Ergebnisse für höhere Temperaturen nachzuprüfen und zu erweitern, wandten sich die Amerikaner *Clement*, *Adams* und *Haskins*¹⁴⁾ der Untersuchung des Reaktionsverlaufes der Kohlensäurereduktion zu, in der richtigen Erkenntnis, dass die Gleichgewichtswerte nicht unmittelbar auf die Verhältnisse in der Praxis übertragbar seien, weil nicht nur Druck und Temperatur, sondern auch die Zeit die Einstellung des Gleichgewichtes beeinflusst. Ihre Apparatur bestand in der Hauptsache aus einem 15 mm weiten, 600 mm langen Porzellanrohr, das in einem elektrischen Widerstandsofen auf Temperaturen von 800 — 1300° erhitzt wurde. Es war auf eine 200 mm lange Strecke mit Holzkohle, Koks oder Anthrazitstückchen von 5 mm Seitenlänge beschildet und beidseitig mit Porzellanstückchen aufgefüllt. Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, dass Kohlensäure mit verschiedener Geschwindigkeit durch das Rohr geschickt wurde. Aus der Berührungszeit der Kohlensäure mit der glühenden Kohle und dem zugehörigen Kohlenoxydgehalt des austretenden Gases berechnen *Clement* und seine Mitarbeiter nach Formeln der chemischen Dynamik den Geschwindigkeitskoeffizienten für die Kohlenoxydbildung aus Kohlensäure. Mit Hilfe des Koeffizienten lässt sich der Kohlenoxydgehalt für beliebige Strömungsgeschwindigkeiten berechnen. Auf Grund der für unendlich lange Berührungszeit ermittelten Werte, der Gleichgewichtswerte, bestimmt *Clement* die thermodynamisch unbestimmte Konstante und berechnet damit das Kohlensäurekohlenoxydverhältnis für verschiedene Temperaturen.

Vergleicht man seine Zahlen mit den Beobachtungen Boudouards, so findet man recht erhebliche Differenzen zwischen dem Gleichgewichtszustand entsprechenden Kohlenoxydwerten.

Tabelle 3

	Clement	Boudouard
	CO	CO
650°C	18,5	39
800°C	58,2	93
925°C	87,3	96

Die amerikanischen Forscher weisen übrigens selbst darauf hin, dass die Bestimmung der Berührungszeit nicht ganz sicher ist, da sie aus der Kohlensäureströmungsgeschwindigkeit und dem von der Kohle nicht ausgefüllten Raum der Reaktionszone ermittelt wird. Einerseits ist die Gasgeschwindigkeit nicht einwandfrei zu fassen, da die Reaktion von einer Volumzunahme begleitet ist; andererseits bringt die Bestimmung des freien Volums zwischen den Koksstückchen eine weitere Ungenauigkeit mit sich. Dass ihre auf verhältnismässig kurze Reaktionszeiten gestützten Gleichgewichtsberechnungen nicht richtig sein können, geht wohl aus dem Umstand

¹⁴⁾ University of Illinois Bulletin 30, Vol. VI, No. 16.

hervor, dass sie bei Berührungszeiten von 2—3 Minuten dem Gleichgewicht bis auf $\frac{1}{10}\%$ nahe kommen oder es auch erreichen, während es nach andern und auch eigenen Beobachtungen zur vollständigen Einstellung des Gleichgewichtes, besonders unter 900° , bedeutend längerer Zeiten bedarf.

Sehr eingehend haben Mayer und Jakob¹⁵⁾ das Gleichgewicht studiert, und ihre Bestimmung galt bisher wohl als die zuverlässigste. Wie Boudouard gingen sie bei ihren Versuchen von Kohlensäure und von Kohlenoxyd aus; doch zogen sie es vor, in strömenden Gasen zu arbeiten, wobei sie aber nur die Temperaturabschnitte von $520\text{--}670^\circ\text{C}$ und von $770\text{--}870^\circ\text{C}$ untersuchten. Die gewählten Temperaturintervalle erforderten verschiedene Apparaturen und Arbeitsmethoden. In der Versuchsreihe bei hohen Temperaturen liessen die Forscher das Gas in langsamem Strom zwei in einem Ofen nebeneinanderliegende, durch eine Kapillarverbindung hintereinandergeschaltete Porzellanrohre von je 80 cm Länge fliessen, die auf einer 8—10 cm langen Strecke die erhitzte Kohle enthielten, und fingen das entweichende Gasgemisch zur Analyse auf. Bei den tieferen Temperaturen befand sich die Kohle in einem U-Rohr, das in einem Bleibad mit einer Temperaturkonstanz von $\pm 5^\circ\text{C}$ erhitzt wurde. Mittels zweier Gasometer wurde das Gas durch das U-Rohr hin- und hergetrieben, bis sich das Gleichgewicht eingestellt hatte. Bei allen Versuchen konnte durch kleine Manometer der Druck beobachtet und auf 1 Atmosphäre eingestellt werden. Für die von Kohlenoxyd ausgehenden Versuche wurde teilweise Platinasbest als Katalysator benutzt. Die mathematische Auswertung der Versuchszahlen lieferte für die einzelnen Serien sehr gut übereinstimmende Werte für die thermodynamisch unbestimmte Konstante; auffallenderweise wichen sie aber für das Gebiet hoher und niedriger Temperaturen beträchtlich

Man erkennt daraus, wenn man das Boudouardsche Gleichgewicht zum Vergleich heranzieht, dass die Werte bei hoher Temperatur befriedigend übereinstimmen, während sie bei tiefer Temperatur nicht miteinander in Einklang zu bringen sind. Mayer und Jakob¹⁵⁾ glauben aber, dass gerade die bei tiefen Temperaturen gefundenen Gasverhältnisse dem eigentlichen Gleichgewicht entsprechen, und erklären die Abweichung bei hoher Temperatur durch die Annahme, dass hier das Gleichgewicht nicht allein der Formel $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$ genüge, sondern von einer Nebenreaktion, möglicherweise Kohlenboxyid-Bildung, überlagert werde. Beobachtungen bei Versuchen, die sie bei 800° mit verschiedener Strömungsgeschwindigkeit ausführten, lassen sie ausserdem vermuten, dass sich im ersten Moment das der Temperatur zugehörige Gleichgewicht einstelle, um einer sofort eintretenden Veränderung im Sinne einer Zunahme des Kohlenoxydgehaltes zu unterliegen.

Eine weitere Arbeit, die sich mit der Nachprüfung von Boudouards Werten befasst, wurde kurz nach Mayer und Jakobys Beobachtungen von Schraube¹⁶⁾ ausgeführt. Seine Versuche umfassen den Temperaturbereich zwischen 700 und 900°C und wurden von Kohlensäure und Kohlenoxyd ausgehend durchgeführt. Das angewandte Versuchsverfahren ist ähnlich dem Boudouardschen; mit feinverteilter Nickel durchsetzte Holzkohle befindet sich in einem elektrisch geheizten Quarzgefäss, welches durch einen Hahn mit einem Quecksilbermanometer in Verbindung gebracht werden kann, das eine ständige Beobachtung des Gasvolumens gestattet. Nach beendetem Versuch wird das Gasgemisch — bei 800° sind es etwa 12 cm^3 — mit einer Quecksilberpumpe herausgezogen und nach der Hempelschen Methode untersucht. Die Versuchsdauer konnte aus lokalen Gründen nicht über zehn Stunden ausgedehnt werden, welcher Umstand sich in ungenügender Uebereinstimmung der von Kohlensäure und Kohlenoxyd ausgehenden Versuche deutlich auswirkt. Besonders unterhalb 850° genügte diese Zeit nicht zur vollständigen Einstellung des Gleichgewichtes, selbst wenn von Gasgemischen ausgegangen wurde, deren Zusammensetzung in der Nähe des erwarteten Gleichgewichtes lag. Um 700° z. B. liegen Werte vor, die auch so noch bis 17% CO_2 auseinanderliegen. Die mit dem Mittelwert der thermodynamisch unbestimmten Konstanten (17,51) errechnete Gleichgewichtskurve stimmt mit der Boudouardschen ziemlich gut überein.

Schraubes Bestimmungen können aus den eben erwähnten Gründen keinen Anspruch auf grosse Genauigkeit erheben. Sie zeigen durch annähernde Uebereinstimmung mit Boudouards Zahlen, dass die von Clement berechnete Kurve nicht richtig sein kann; hingegen können daraus Schlüsse, welche Mayer und Jakobys Annahme zweier verschiedener Gleichgewichte bestätigen oder widerlegen, nicht gezogen werden; dazu war das untersuchte Temperaturintervall zu klein. An mehreren Versuchen zeigt Schraube

Gleichgewichtswerte nach Mayer und Jakob¹⁵⁾
(Volumprozent). Tab. 4

$t^\circ\text{C}$	Const = 7,92		Const = 8,75	
	CO_2	CO	CO_2	CO
400	99,78	0,32	—	—
450	98,07	1,93	97,08	2,92
550	90,41	9,59	85,77	14,23
650	69,63	30,37	—	—
700	54,44	45,56	39,89	60,11
800	—	—	13,10	86,90
850	13,55	86,45	6,79	93,21
950	4,15	95,85	1,88	98,12
1000	—	—	1,03	98,97

voneinander ab. Auf die Gleichung $\text{CO}_2/2 + \text{C}/2 \rightleftharpoons \text{CO}$ bezogen, beträgt sie zwischen 770 u. 870° 8,75 und zwischen 520 und 670° 7,92. Die mit diesen Konstanten berechneten Gleichgewichte sind einander in Tabelle 4 gegenübergestellt.

¹⁵⁾ J. f. Gasbel. 1909, 282.

¹⁶⁾ Diss. Berlin 1911. (Arndt.)

noch, dass das Kohlensäurekohlenoxydverhältnis in den Kohleporen verschieden ist vom Gleichgewicht dieser Gase im freien Raum. In Uebereinstimmung mit früheren Arbeiten findet er, dass der Adsorptionskoeffizient von Holzkohle bei gewöhnlicher Temperatur für Kohlensäure 3,4mal grösser ist als für Kohlenoxyd, dass also von ersterm das 3,4fache Volum des Kohlenoxyds in der Kohle verdichtet wird. Bei rasch nacheinander aus einem mit Holzkohle und einem Kohlensäurekohlenoxydgemisch gefüllten Gefäss durch Evakuieren entnommenen Gasproben wird daher der Kohlensäuregehalt ständig zunehmen. Schraube beobachtete nun, dass diese Verschiebung der Gleichgewichtszusammensetzung beim Evakuieren auch bei Rotglut noch stark in Erscheinung tritt und eine Fälschung der Resultate verursachen kann. Dass evakuierte Holzkohle auch bei 800° noch merkliche Mengen Gas aufnimmt, konnte ich auch bei meinen Versuchen beobachten; doch gelang es, einen störenden Einfluss auf die Ergebnisse auszuschalten, wie noch gezeigt werden wird.

Eine mit genauen Mitteln arbeitende Bestimmung wurde noch von den englischen Forschern *Rhead* und *Wheeler*¹⁷⁾ ausgeführt. Ihre Beobachtungen beschränken sich auf die hohen Temperaturen, wie sie im praktischen Betriebe für die Generatorgasbildung in Betracht kommen. Die Versuche wurden zwischen 850 und 1200° und unter Vermeidung von Katalysatoren durchgeführt. Sorgfältig gereinigte und ausgeglühte Holzkohle wird in einem Porzellanrohr erhitzt; das Versuchsgas, reine Kohlensäure, passiert die Kohle in kontinuierlichem Strome und kehrt durch ein geschlossenes System von Glasröhren wieder in das Reaktionsrohr zurück. Eine in den Kreislauf eingeschaltete, automatisch angetriebene Sprengelpumpe befördert das Gas, welches dauernd unter einer Atmosphäre Druck gehalten wird. Zeigte der Druck während 24 Stunden keine Zunahme mehr, so wurde der Versuch abgebrochen und das Gasgemisch analysiert. Das Totalvolumen der Apparatur betrug 570 cm³, wovon 96 cm³ auf die Reaktionszone entfielen. Da immer nur ein Bruchteil der Gasmenge am Prozesse teilnimmt, verläuft die Reaktion relativ langsam. Bei 850° erforderte die Einstellung des Gleichgewichtes 240 Stunden, während es bei 800° auch nach sechs Wochen nicht erreicht

Gleichgewichtswerte nach *Rhead* und *Wheeler*
(Volumprozent). Tab. 5

t° C	CO ₂	CO
900	0,22	97,78
1000	0,59	99,41
1100	0,15	99,85
1200	0,06	99,94

wurde. Die Auswertung nach Van't Hoff's Gleichung lieferte für die thermodynamisch unbestimmte Konstante sehr gut übereinstimmende

¹⁷⁾ Soc. 1910, 2178.

Werte (Mittel: 18,75). Die damit berechnete Gleichgewichtskurve (Tabelle 5) stimmt gut mit der von *Boudouard* und *Schraube* überein.

In einer anschliessenden Arbeit studierten *Rhead* und *Wheeler*¹⁸⁾, ebenfalls bei hohen Temperaturen, den Einfluss des Druckes auf die Gleichgewichtszusammensetzung und erbrachten für den Bereich von 0,7—3,1 Atmosphären die experimentelle Bestätigung des durch die Theorie geforderten Einflusses im Sinne einer Zunahme des Kohlensäuregehaltes mit steigendem Druck.

Die vorliegende Arbeit war bereits im Druck, als eine weitere Bestimmung von *Falcke* und *Fischer* erschien, die zwischen 600—750° arbeiteten. Auf die Ergebnisse konnte nicht mehr näher eingetreten werden.

Aus dieser Uebersicht geht hervor, dass sich alle Arbeiten, die das *Boudouardsche* Gleichgewicht nachprüften, auf die experimentelle Bearbeitung einzelner Temperaturabschnitte beschränkten, deren Grenzen durch Versuchsanordnung und Arbeitsweise gegeben waren. Bei einer Vergleichung der Ergebnisse können *Clements* Zahlen übergangen werden, da sie offensichtlich durch Unsicherheiten in den der Berechnung zugrunde gelegten Grössen entstellt sind. Die bei hohen Temperaturen ausgeführten Kontrollbestimmungen von *Mayer* und *Jakoby*, *Schraube* und *Rhead* und *Wheeler* bestätigen im grossen ganzen *Boudouards* Werte. Unter 750° liegen nur von *Mayer* und *Jakoby* umfangreichere Bestimmungen vor, und diese können mit den *Boudouardschen* nicht in Einklang gebracht werden. Dazu kommt noch das von *Schenck* und *Zimmermann* für 445° mit 52,8% Kohlenoxyd angegebene Gleichgewicht, das jedenfalls unrichtig ist. Diese Unstimmigkeiten und die in der Einleitung erwähnten Beobachtungen liessen eine Neubestimmung des Kohlensäurekohlenoxydgleichgewichtes, die das ganze in Betracht kommende Temperaturgebiet umfasste, wünschbar erscheinen.

Arbeitsmethode und Apparat.

Im Gegensatz zu *Mayer* und *Jakoby* arbeitete ich bei meinen Versuchen bei allen Temperaturen mit derselben Apparatur und nach gleichbleibender Methode, um Fehler, die von einer Aenderung des Versuchsganges herrühren konnten, zum vornherein auszuschalten. Für tiefe Temperaturen kam eine Strömungsmethode mit ihren grossen Gasmengen nicht in Betracht. Es wurde deshalb ein statisches, dem *Boudouardschen* ähnliches Verfahren angewendet, das sich für hohe und tiefe Temperaturen gleich gut eignete. Reiner Kohlenstoff wurde in einem geschlossenen Gefäss erhitzt. Bei einigen Versuchen gelangte auch Kohlenoxyd als Anfangsgas zur Verwendung. Die Unsicherheit, die dieser Methode nach den erwähnten Feststellungen *Schraubes* durch das Evakuieren nach beendetem Versuch anhaftet, wurde durch Untersuchung der Gase auf mikroanalytischem Wege umgangen. Die angewandte Analysenmethode lieferte genügend genaue Resultate und benötigte so kleine Gasmengen, dass

¹⁸⁾ Soc. 1911, 1140.

^{18a)} Z. El. Ch. 32, 1926, 194.

deren Entnahme aus dem Reaktionsgefäß den Druck des Gasgemisches praktisch nicht änderte.

Die Versuchsanordnung ist in Fig. 1 schematisch dargestellt. Sie besteht im wesentlichen aus dem in einem elektrischen Ofen liegenden Reaktionsgefäß A, das durch einen Dreiweghahn B mit dem Gasometerrohr C mit Manometer verbunden werden kann, einem kapillaren Gasentbindungsrohr D und einem System von Glashahnen, die das Reaktionsgefäß mit der Vakuumpumpe oder je nach Bedarf mit der Kohlen säure- oder Kohlenoxyd-Entwicklungsapparatur verbinden. Das Gasometerrohr C enthält Quecksilber als Absperrflüssigkeit.

Gefäßshals gewundene Bleirohrschlange, die während des Versuches ständig von kaltem Wasser durchflossen wird, unterbindet jeden Wärmezufluss nach der Verbindungsstelle und bewirkt ausserdem, dass das Gasgemisch beim Herausnehmen rasch von der hohen Versuchstemperatur abgekühlt und dadurch seine Zusammensetzung fixiert wird. Im Laufe der Versuche zeigte es sich, dass Quarz bei langem Erhitzen auf hohe Temperatur durch fortschreitende Entglasung porös und gasdurchlässig wird, welchen Zustand es dann auch bei Zimmertemperatur beibehält. Das Quarzgefäß musste aus diesem Grund mehrmals erneuert werden. Gefässe aus durch-

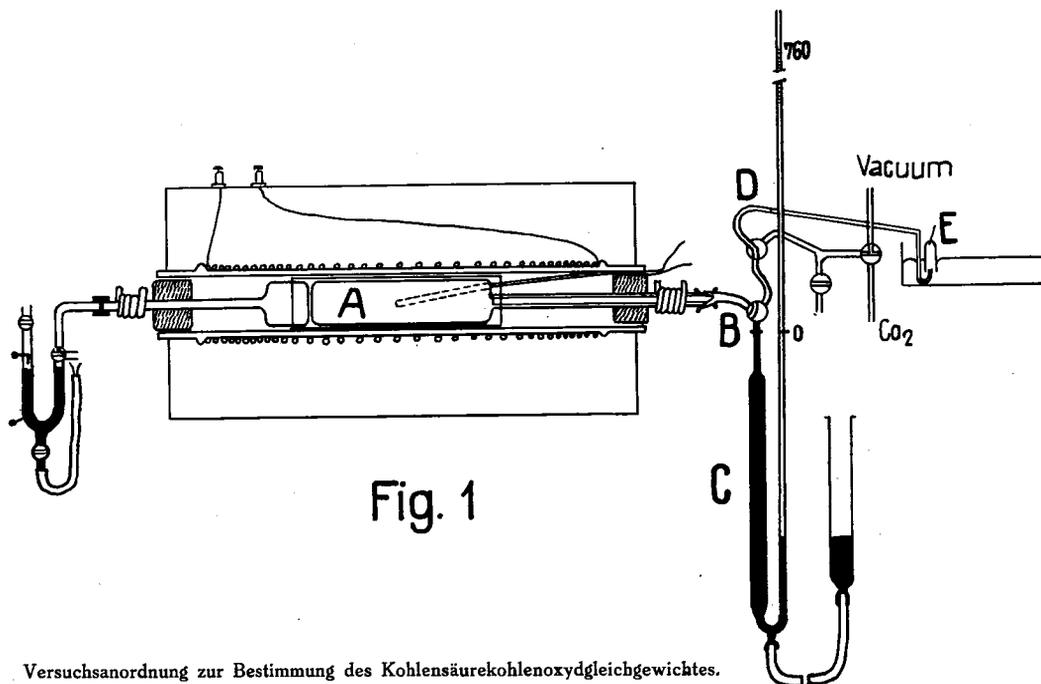


Fig. 1

Versuchsanordnung zur Bestimmung des Kohlensäurekohlenoxydgleichgewichtes.

Das 12 cm lange zylindrische *Reaktionsgefäß* ist aus Quarz hergestellt und fasst 58 cm³. In den Mantel ist ein nach aussen offenes Röhrcchen eingeschmolzen, das bis zur Gefässmitte reicht und zur Aufnahme des Thermoelementes dient. Nach der Beschickung mit reinem Kohlenstoff wird in den Gefäßshals ein Quarzstab geschoben, um den schädlichen Raum im Vergleich zum Reaktionsraum möglichst klein zu halten. Die Verengung des Halsquerschnittes bewirkt ausserdem bei der Probenahme eine grössere Strömungsgeschwindigkeit und raschere Abkühlung des Gases. Einige Schwierigkeit bereitete anfänglich die Herstellung einer einwandfreien Verbindung zwischen dem Quarzgefäss und der Glasapparatur. Sie wurde schliesslich vollkommen druckdicht erreicht durch einen mit heissem Asphalt gekitteten Schliff. Die beiden Apparateile wurden noch durch zwei an Glas- bzw. Quarznocken eingehängte Stahlfedern zusammengepresst. Eine kurze, dicht um den

sichtigen Quarz erleiden die Zerstörung durch kristalline Umlagerung weniger rasch.

Gasanalyse. Zur Entnahme von Proben aus dem Reaktionsraum wird etwas Gas in das Rohr C herabgesogen und eventuell durch mehrmaliges Heben und Senken des Niveaugefässes, durchgemischt. Nach Umstellung des Hahnes B wird die Probe durch das Gasentbindungsrohr D gedrückt und im Analysenapparat unter Quecksilber aufgefangen. Die Mikrobestimmung wurde in einem von Aug. Krogh¹⁹⁾ konstruierten Apparate durch Absorption der Kohlensäure und des Kohlenoxydes vorgenommen. Der Gasrest, der selten mehr als 2,5 % ausmachte, wurde nicht weiter untersucht. Silvan Ott²⁰⁾ hat Kroghs Methode im Laboratorium des physik.-chemischen

¹⁹⁾ Abderhalden, Handbuch d. biolog. Arbeitsmethoden IV. 10, Heft 1 (1920).

²⁰⁾ Diss. E. T. H. Zürich, 1924.

Institutes der Eidg. Technischen Hochschule noch wesentlich verfeinert und für genaue Messungen brauchbar gemacht, indem er bei der Kohlensäurebestimmung statt Wasser oder Glycerin Quecksilber als Absperrflüssigkeit verwendet. Mit einigen mm^3 Gas kann man damit Resultate von gleicher Genauigkeit erreichen, wie sie die Hempelsche Methode mit Quecksilber als Absperrflüssigkeit liefert, wobei wenigstens 10 cm^3 Gas benötigt werden. Der einfache Apparat (Fig. 2) besteht aus einer in Millimeter graduirten, gleichmässig weiten Kapillare, die sich oben und unten in kleine Becherchen er-

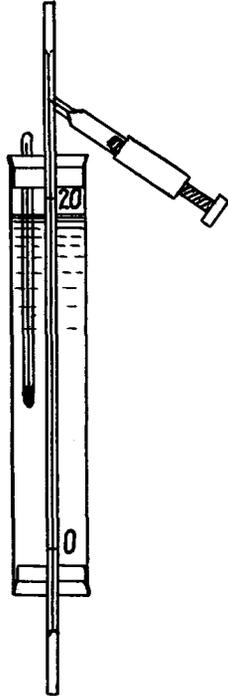


Fig. 2.
Apparat für Mikrogasanalyse
nach Krogh.

weitert. Zur gleichmässigen Temperaturverteilung ist sie von einem Wassermantel mit Thermometer umgeben, so dass Temperaturschwankungen während der Analyse am Resultat in Anrechnung gebracht werden können. Eine an einem seitlichen Ansatz angebrachte Eisenschraube ermöglicht es, den Inhalt der einseitig verschlossenen Kapillare langsam zu verschieben. Die Arbeitsweise ist folgende: Der mit Quecksilber ganz gefüllte, oben durch Quetschhahn verschlossene Apparat, der an einem Stativ um eine horizontale Achse leicht drehbar montiert ist, wird mit seinem untern Ende in ein Gefäss mit Quecksilber getaucht und das zu untersuchende Gas im Becherchen aufgefangen. Vermittels der Eisenschraube wird die Gasblase in die Kapillare heraufgesogen, ihr unteres Ende auf die Nullmarke

eingestellt und ihre Länge bestimmt. (Da alle folgenden Messungen mit Wasser als Sperrflüssigkeit ausgeführt werden, muss man, um sie ohne weiteres mit der ersten vergleichen zu können, den hydrostatischen Druck bei allen Beobachtungen gleich machen. Man erreicht dies, indem man die Nullmarke bei der Ablesung über Quecksilber um eine durch Versuch oder Rechnung bestimmte Strecke unter das Niveau versenkt.) Darauf wird das als pneumatische Wanne dienende Quecksilbergefäss entfernt, der untere Becher durch geeignete Manipulation mit 10%iger Kalilauge gefüllt und die Gasblase wieder in den Becher hinabgefördert. Die Absorption der Kohlensäure ist in etwa einer Minute beendet, worauf der Apparat bis zur Nullmarke in reines Wasser getaucht und die Blasenlänge wieder bestimmt wird. Die Längenabnahme, in Prozent ausgedrückt, entspricht dem Prozentgehalt an Kohlensäure. In ähnlicher Weise kann man jetzt noch Kohlenoxyd durch Absorption in salzsaurer Kupferchlorürlösung und Sauerstoff in alkalischer Natriumhydrosulfidlösung bestimmen. Die Absorption des Kohlenoxydes dauert etwas länger als bei der Kohlensäure. Zu meinen Versuchen benutzte ich einen Apparat mit einer 1 mm weiten, mit einem kurzen Quecksilberfaden auf Gleichmässigkeit geprüften Kapillare, der zu einer Analyse ca. 100 mm^3 Gas erforderte. Da immer genügende Mengen zur Verfügung standen, wurde die Gasblase möglichst gross gewählt. Um Paralaxenfehler zu vermeiden, wurden während der Ablesungen zwei Skalen anvisiert, die in einiger Entfernung voneinander hinter dem Apparat aufgestellt waren. Besonderes Gewicht muss auf eine sorgfältige Reinigung der Kapillare gelegt werden, um zuverlässige Resultate zu erhalten. Einige mit dem Orsatschen Apparat an verschiedenen Gasgemischen ausgeführte Kontrollanalysen ergaben mit der Mikroanalyse übereinstimmende Resultate.

Elektrischer Ofen. Die Art der vorliegenden Untersuchungen verlangte, dass auf gleichmässige Temperaturverteilung im Reaktionsraum und genaue Innehaltung und Messung dieser Temperatur besondere Aufmerksamkeit verwendet wurde. — Zur Heizung wurde ein elektrischer Widerstandsofen benutzt. Ein 32 cm langes Quarzrohr von 36 mm lichter Weite wurde mit 1,3 mm starkem Chromnickeldraht umwickelt, darauf mit einer dünnen Tonerde- und Kaolinschicht überzogen und in den mit Diatomit gefüllten Ofen eingebettet. Der zu erwartende Temperaturabfall nach beiden Seiten des Ofens wurde durch entsprechend enger werdende Bewicklung aufgehoben. In dem verhältnismässig kurzen Ofen konnten so die Temperaturdifferenzen über eine 12 cm lange Strecke noch bei 1000° auf 4°C gehalten werden. Eine Nickelhülse, zwischen Heizrohr und Reaktionsgefäss geschoben, gleich die Temperaturunterschiede noch mehr aus. Um Luftzirkulation zu verhindern, wurde der Ofen ausserdem beidseitig durch gut eingepasste Schamottesteine verschlossen. — Der Heizstrom wurde der städtischen Lichtleitung von 110 Volt Spannung entnommen. Die ziemlich starken

Spannungsschwankungen machten für längere Versuche eine automatische *Temperaturregulierung* notwendig. Die dazu benutzte Apparatur und ihre Wirkungsweise sind aus Fig. 3 ersichtlich: Der Heizstrom wird dem Ofen durch zwei parallel geschaltete, wassergekühlte Vorschaltwiderstände R_1 und R_2 zugeführt. R_2 wird automatisch ein- und ausgeschaltet durch die Unterbrechervorrichtung U , die ihrerseits durch den Regulator R gesteuert wird. Dieser arbeitet nur

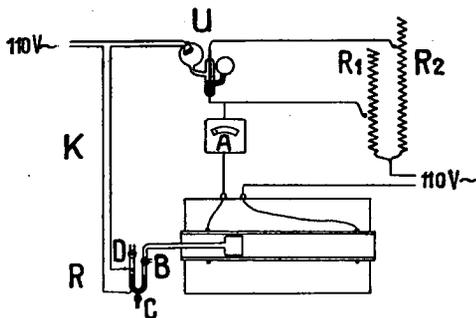


Fig. 3.

Schaltungsschema des Temperaturregulators.

zuverlässig bei kleinem Öffnungs- und Schliessungsfunken, weshalb die skizzierte Relaischaltung angewendet wurde. Die Vorschaltwiderstände werden so einreguliert, dass R_1 weniger, $R_1 + R_2$ mehr Strom durchlassen, als zur Innehaltung der Versuchstemperatur notwendig ist. Durch die Wirkungsweise des Thermostats entstehen dann um eine Mitteltemperatur kleine regelmässige Schwankungen, die um so kleiner werden, je mehr die zwei gewählten Stromstärken sich nähern; auf jeden Fall muss jedoch die Differenz noch grösser gehalten werden, als die möglichen Schwankungen im Stromnetz betragen. Es gelingt aber immer noch, die Temperaturschwankungen auf $\pm 1,5^\circ$ herabzudrücken. Der Regulator R besteht aus einem aus Bergkristall geblasenen Gefäss von ca. 20 cm³ Inhalt, das in der Heizzone liegt und durch eine Kapillare mit einem auf einer Unterlage montierten U-Rohr aus Glas verbunden ist, dessen Schenkel Quecksilber enthalten. Eine kurze Bleirohrspirale kühlt die Quarzkapillare, während ein dickes Asbestschild die übrigen Teile vor der Wärmestrahlung des Ofens schützt. Je nach dem Temperaturgang im Ofen schliesst oder unterbricht die Quecksilbersäule am oberen oder in den linken Schenkel des U-Rohres eingeschmolzenen Platinkontakte den mit 110 Volt Wechselstrom gespeisten Stromkreis K , welcher den Unterbrecher U betätigt. Dieser besteht im wesentlichen aus einem dreiteiligen Glaskörper, dessen Form aus der Zeichnung ersichtlich ist. Die linke Glaskugel enthält eine kleine Drahtspirale von hohem Widerstand eingeschmolzen, das Mittelstück zwei durch ein Quecksilberbad schliessbare Kontakte. Der ganze Apparat ist mit Stickstoff gefüllt. Wenn ein schwacher Strom

den Widerstanddraht durchfließt, erwärmt er den Gasinhalt dieser Kugel und unterbricht fast momentan die Verbindung der beiden Kontakte, indem ein Teil des Quecksilbers in die leere Kugel hinaufgedrückt wird; hört der Stromfluss in der Widerstandspirale auf, so fällt das Quecksilber in das mittlere Gefäss zurück und schliesst den Stromkreis. (Dieses Apparätchen wurde einem Heräusschen Stromregulator entnommen, der, auf einem andern Prinzip fussend, ebenfalls die Nivellierung von Stromschwankungen bezweckt, für diese Untersuchungen aber zu wenig genau war.)

Zur Einstellung auf eine bestimmte Temperatur dienen Hahn B und C des Regulators. Der Ofen wird bei geöffnetem Hahn B auf die Versuchstemperatur angeheizt und dann der Hahn geschlossen. Zur Feineinstellung kann der Quecksilbermeniskus mittels eines kleinen Niveaugefässes gegenüber dem obren Platinkontakt verschoben und durch den Hahn C fixiert werden. Hahn D schaltet Störungen, die durch Aenderung des Barometerstandes entstehen würden, aus. Da der relativ grosse Ausdehnungskoeffizient des Quecksilbers die Vorrichtung auch für Schwankungen der Zimmertemperatur sehr empfindlich macht, wurde die Quecksilbersäule möglichst klein gemacht. — Die ganze Apparatur ermöglichte eine weitgehende Temperaturkonstanz innezuhalten; die beobachteten Abweichungen von der Mitteltemperatur überschritten auch bei einer Woche überschreitenden Versuchsdauer nicht die Grenze von $\pm 1,5^\circ$. Es muss dazu bemerkt werden, dass in einem Raume gearbeitet wurde, der ebenfalls sehr konstante Temperatur aufwies.

Temperaturmessung. Zur Temperaturmessung diente ein Thermolement aus Platin-Platinrhodium, dessen Lötstelle in der Mitte des Versuchsgefässes lag und dessen Schenkel in üblicher Weise durch Porzellankapillaren geschützt waren. Es war unter Berücksichtigung einer Temperatur der kalten Enden von 20° geeicht und wurde deshalb gegen ein zweites gleichartiges Element geschaltet, dessen Lötstelle in einem Dewargefäss dauernd auf 20° gehalten wurde. Die elektromotorische Kraft wurde an einem Millivoltmeter von Siemens & Halske kontrolliert; Temperaturbestimmungen auf einen Grad genau wurden mittels Nullmethode durch Kompensation ausgeführt. Hierbei wurde als Strommesser in Parallelschaltung zum Millivoltmeter ein Edelmansches Saitengalvanometer benutzt. Bei der Messung hoher Temperaturen von etwa 1000° an aufwärts machten sich anfänglich Störungen bemerkbar, indem der versilberte Quarzfaden des empfindlichen Galvanometers durch rasches Vibrieren eine genaue Ablesung verunmöglichte. Die Störung wurde wahrscheinlich durch Induktionswirkung der Ofenwicklung hervorgerufen; auch ist es möglich, dass Quarz bei hohen Temperaturen leitend wird, so dass der Gleichstrom des Thermolementes durch schwache Wechselströme überlagert wird. Die Störung konnte behoben werden, indem die zwischen Heizrohr und Reaktionsgefäss liegende Nickelhülse an Erde gelegt wurde.

Um die Richtigkeit der Temperaturmessung zu prüfen, wurde der Schmelzpunkt von Feingold kontrolliert. Er wurde zu 1062°C bestimmt.

Versuchsgase. Kohlensäure wurde vollkommen rein hergestellt durch Erhitzen von Natriumbikarbonat in einem Glühröhr. Das Gas wird durch eine Münckesche Waschflasche mit konz. Schwefelsäure geschickt und passiert zur scharfen Trocknung noch je ein mit Chlorkalzium und ein mit auf Glasperlen aufgetragenen Phosphor-pentoxyd beschicktes U-Röhr. Die Apparatur wird luftfrei gemacht, indem mehreremal hintereinander abwechselungsweise evakuiert und Kohlensäure entwickelt wird. Kohlenoxyd wurde durch Zutropfenlassen von Ameisensäure zu warmer Schwefelsäure entwickelt und von Kohlensäure, sauren Dämpfen und Sauerstoffspuren durch Waschen mit Kalilauge und alkalischer Hydrosulfidlösung befreit und schliesslich wie die Kohlensäure getrocknet. Bei einzelnen Versuchen wurde das Kohlenoxyd durch Erhitzen von Kohlensäure bei Gegenwart von Kohlenstoff im Reaktionsgefäss selbst hergestellt.

Kohlenstoff. Als Versuchskohle diente reine Zuckerkohle, die durch Glühen bei 1100° vollständig entgast worden war.

Versuchsgang. In das Quarzgefäss wurden etwa 8 g des trockenen Kohlepulvers eingefüllt, wobei Sorge getragen wurde, dass im Gefässhals keine Kohleteilchen zurückblieben. Der allgemeine Versuchsgang war folgender: Der Ofen wurde auf die Versuchstemperatur einreguliert, das Gefäss evakuiert und die Apparatur bei dieser Gelegenheit vor jedem Versuch auf Dichtigkeit geprüft. Dann lässt man das Versuchsgas, welches im Gasometerrohr C angesammelt wurde, ins Quarzgefäss einströmen. Um alle Luftreste aus dem Gefäss zu vertreiben, wird mehreremal hintereinander evakuiert und Gas eingefüllt. Mit Hilfe des Niveaugefässes wird darauf der Druck auf 1 Atmosphäre eingestellt und der Gasüberschuss durch die Kapillare D entfernt. Um das Gleichgewicht bei einem Gesamtdruck von einer Atmosphäre zu beobachten, wird bei den Versuchen mit Kohlensäure der mit fortschreitender Reaktion sich bildende Ueberdruck von Zeit zu Zeit durch Gasentnahme ausgeglichen, während bei den von Kohlenoxyd ausgehenden Versuchen, die unter Volumverminderung vor sich gehen, Kohlenoxyd nachgefüllt oder der Anfangsdruck schon etwas höher als 1 Atmosphäre gewählt wird. Das Gleichgewicht kann als erreicht gelten, wenn der Druck konstant bleibt. Es wird dann eine Gasprobe abgezapft und analysiert, der Versuch aber erst abgebrochen, wenn eine nach einiger Zeit entnommene Gasprobe dieselbe Zusammensetzung aufweist.

Bei 1000° stellte sich das Gleichgewicht innert weniger Minuten ein; von 800° an abwärts musste ein Katalysator angewendet werden, wozu Nickel verwendet wurde. Es wurde als eine Lösung von chemisch reinem Nickelnitrat auf die Kohle gebracht, dieses durch Erhitzen auf Rotglut im Versuchsgefäss in Oxyd übergeführt und durch zweistündiges Behandeln mit reinem Wasserstoff

bei 400° zum freien Metall reduziert. Die Wirksamkeit des Katalysators ging im Verlaufe der Versuche stark zurück. Es ist dies wohl auf oberflächliche Kohlenstoffabscheidung oder darauf zurückzuführen, dass die aktiv wirksame Oberfläche durch Sinterung in ungünstigem Sinne verändert wurde. Um das Gleichgewicht auch bei Temperaturen um 500 und 600° in nützlicher Frist zu erreichen, wurde bei den Versuchen mit Kohlenoxyd, die sich viel langsamer einstellten als die von Kohlensäure ausgehenden, als Anfangsgas ein Kohlensäurekohlenoxydgemisch benutzt, dessen Zusammensetzung noch etwa 10 bis 20% von der erwarteten Gleichgewichtslage entfernt war. Die längste Versuchsdauer betrug 12 Tage.

Auswertung der Van't Hoff'schen Gleichung für das Kohlensäurekohlenoxydgleichgewicht. Um die Wärmetönung der Reaktion $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ zu berechnen, werden die mittleren spezifischen Wärmen der daran beteiligten Stoffe benutzt. Für die spezifische Wärme von Kohlenstoff liegen neueste Werte von *Schlöpfer* und *Debrunner*²¹⁾ vor, deren Werte hier zur Anwendung kommen. Sie geben die mittlere spezifische Wärme zwischen 0 und $t^\circ\text{C}$ für 1 g graphitischen Kohlenstoff an zu

$$C_m^{\text{C}} = 0.1517 + 3.9043 \cdot 10^{-4} t - 2.1908 \cdot 10^{-7} t^2 + 0.596 \cdot 10^{-11} t^3 + 2.8850 \cdot 10^{-14} t^4$$

Die zwei letzten Glieder beeinflussen das Endresultat nur innerhalb der Fehlergrenze und können deshalb vernachlässigt werden. Auf die mittlere spezifische Wärme zwischen 0 und T^0 umgerechnet, ist sie für ein Atom Kohlenstoff

$$C_m^{\text{C}} = 0.34552 + 6.1206 \cdot 10^{-3} T - 2.628 \cdot 10^{-6} T^2.$$

Für die spezifischen Wärmen der Gase wurden die Werte von *Holborn* und *Henning*²²⁾ benutzt. Sie sind für Kohlensäure:

$$C_m^{\text{CO}_2} = 7.358 + 0.00327 T - 7.92 \cdot 10^{-7} T^2$$

und für Kohlenoxyd:

$$C_m^{\text{CO}} = 6.435 + 5.32 \cdot 10^{-4} T.$$

Die Dissoziationswärme von zwei Molen Kohlenoxyd ist nach Kirchhoff

$$Q_T = Q_0 + T \cdot (C_{\text{CO}_2} + C_{\text{C}} - 2 C_{\text{CO}})$$

und mit Benutzung obiger Zahlenwerte

$$Q_T = Q_0 - 5.1665 T + 0.00836 T^2 - 3.39 \cdot 10^{-6} T^3.$$

Für Q_T setzen wir die bekannte bei 18°C zu — 38 700 cal bestimmte Wärmetönung bei konstantem Druck der Reaktion $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ und erhalten $Q_0 = -37 821$ cal. Dieser Wert wird in den Ausdruck für Q_T eingesetzt und dieser in die nach Const aufgelöste Van't Hoff'sche Gleichung (S. 7):

$$\text{Const} = \int \frac{-37821 - 5.1665 T + 0.00836 T^2 - 3.39 \cdot 10^{-6} T^3}{T^2} dT + R \ln K_p.$$

²¹⁾ Helv. 7, 31 (1924); Diss. E. T. H. Zürich 1923.

²²⁾ Ann. Physik, 1907, 809.

Tabelle 6

No.	t° C	Volumprozent			b	b (1-N ₂) = P	log $\frac{x^2}{1-x} P$	Const	Von CO aus- gehend
		CO ₂	CO	N ₂					
1	482	92,9	6,6	0,5	720	0,942	-2,3547	10,72	
2	503	90,5	8,9	0,6	712	0,931	-2,0887	10,58	+
3	602	65,5	32,0	2,5	720	0,923	-0,8406	10,78	
4	615	61,7	36,1	2,2	720	0,926	-0,7084	10,76	+
5	650	48,6	50,6	0,8	720	0,939	-0,3055	11,00	
6	700	30,7	68,1	1,2	731	0,950	0,1571	11,04	
7	712	27,4	71,6	1,0	720	0,937	0,2440	10,97	+
8	794	9,7	88,3	2,0	732	0,944	0,8799	11,09	+
9	795	9,5	88,6	1,9	728	0,880	0,8619	10,88	
10	800	8,8	89,1	2,1	723	0,931	0,9242	11,01	
11	804	8,0	89,0	2,7	723	0,925	0,9621	11,05	
12	810	7,5	88,5	4,0	720	0,909	0,9774	10,93	+
13	899	2,3	96,7	1,0	727	0,947	1,5867	11,16	
14	1000	0,6	96,2	3,2	723	0,921	2,1523	11,31	
15	1001	0,65	97,65	1,7	729	0,943	2,1408	11,23	
16	1101	0,3	97,7	2,0	720	0,928	2,4703	10,71	
17	1101	0,3	98,9	0,8	729	0,951	2,4916	10,80	
18	1200	0,3	99,2	0,5	720	0,942	2,4901	9,01	
19	1204	0,3	98,5	1,2	720	0,936	2,4813	8,97	

Integriert und auf dekadische Logarithmen umgestellt, ergibt sich die Gleichung

$$Const = \frac{37821}{T} - 11,896 \cdot \log T + 0,00836 T - 1,2 \cdot 10^{-6} T^2 + 4,57 \cdot \log Kp$$

Versuchsergebnisse.

Die experimentellen Daten der Untersuchung sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

Die Versuche sind nach steigender Temperatur eingeordnet. Rubrik 1 gibt die Temperatur an; Rubrik 2 enthält die zugehörigen Analysenergebnisse, wobei der nicht als Kohlensäure oder Kohlenoxyd bestimmte Gasrest, der nur ausnahmsweise 2,5% überstieg, und der nicht weiter untersucht wurde, als Stickstoff eingetragen ist. Unter 3 steht der Barometerdruck am Ende der Versuche (b), die Zahlen unter 4 geben den Druck von Kohlensäure plus Kohlenoxyd an [P = b (1 - N₂)], während Spalte 5 die zur Berechnung der Integrationskonstanten (Reihe 6) dienenden Werte von log $\frac{x^2}{1-x} P$ enthält. Die Versuche, bei denen Kohlenoxyd als Anfangsgas zur Verwendung kam, sind besonders gekennzeichnet.

Die thermodynamisch unbestimmten Konstanten zeigen über das ganze untersuchte Temperaturgebiet gute Uebereinstimmung. Einzig die beiden letzten Versuche, bei 1200 und 1204°, liefern Zahlen, die aus der Reihe herausfallen. Es rührt dies davon her, dass die zulässige Fehlergrenze bei der Gasanalyse bei den geringen

Kohlensäuregehalten von weniger als 0,5% relativ stark ins Gewicht fällt. Diese beiden Werte wurden bei der weitem Auswertung vernachlässigt. Mit dem zu 10,94 bestimmten Mittelwert der thermodynamisch unbestimmten Konstanten wurde das Kohlensäurekohlenoxydgleichgewicht bei Atmosphärendruck für das Temperaturgebiet von 400—1200°C von 50 zu 50° berechnet; ebenso die Zusammensetzung von Generatorgas aus trockener Luft im Gleichgewicht.

Kohlensäurekohlenoxydgleichgewicht mit der Konstanten 10,94 berechnet. Tab. 7

t° C	% CO ₂	% CO	Kp = $\frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$
400	98,52	1,48	0,000222
450	96,09	3,91	0,00159
500	91,00	9,00	0,00890
550	81,93	18,07	0,0398
600	68,13	31,87	0,1444
650	50,67	49,33	0,4802
700	32,93	67,07	1,366
750	18,88	81,12	3,485
800	9,95	90,05	8,150
850	5,11	94,89	17,62
900	2,74	97,26	34,52
1000	0,85	99,15	115,66
1100	0,30	99,70	331,3
1200	0,10	99,90	998,0

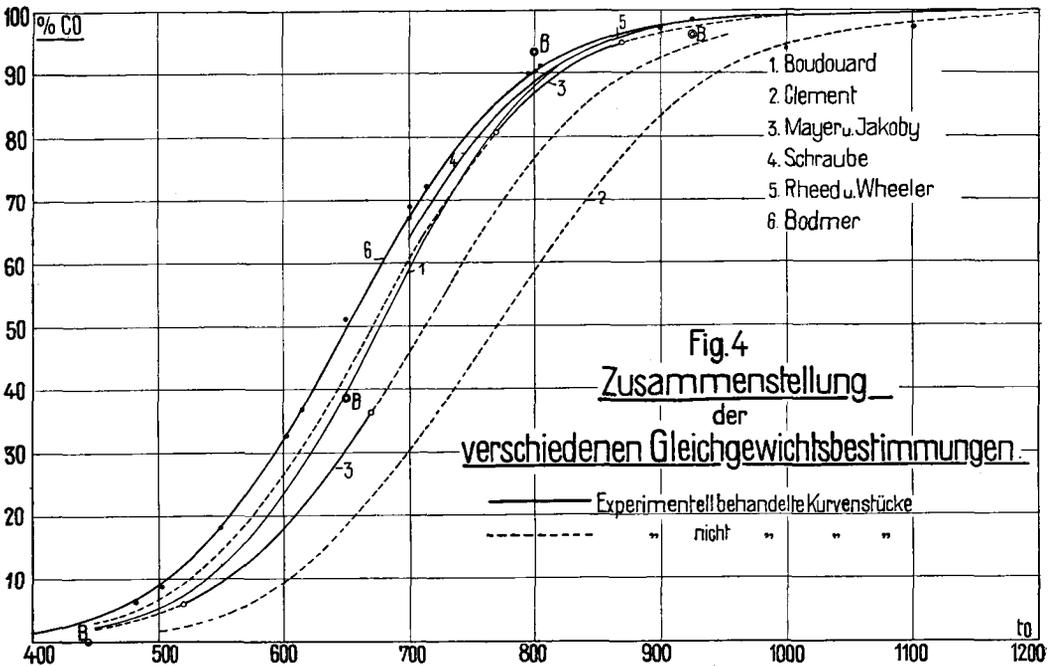
Zusammensetzung des Generatorgases aus trockner Luft im Gleichgewicht (Volumproz.) Tab. 8

t° C	CO ₂	CO	N ₂
400	20,73	0,47	78,80
450	19,85	1,68	78,46
500	18,21	4,02	77,77
550	15,59	7,89	76,52
600	12,14	13,23	74,63
650	8,08	19,69	72,23
700	4,75	25,45	69,80
750	2,54	29,59	67,87
800	1,26	32,09	66,65
850	0,64	33,38	65,98
900	0,32	34,02	65,66
1000	0,14	34,45	65,41
1100	0,09	34,59	65,32
1200	0,05	34,65	65,30

Die betreffenden Zahlen finden sich in Tab. 7 und 8. Die Werte der ersten Tabelle sind zur bessern Veranschaulichung in ein Koordinaten-

rechneten Werte. Die Kurventeilstücke der von Mayer und Jakoby, Schraube und Rhead und Wheeler experimentell behandelten Temperaturintervalle sind durch besondere Zeichnung kenntlich gemacht, ebenso sind die drei Versuchswerte Boudouards, die von seiner Kurve teilweise abseits liegen, besonders bezeichnet. (B.) Der Vollständigkeit halber ist auch die von Clement berechnete Kurve eingetragen, doch können seine Werte, da sie nicht das Ergebnis direkter Gleichgewichtsbestimmungen sind, bei einer vergleichenden Betrachtung übergangen werden.

Ein Blick auf Figur 4 lehrt, dass alle durch die vorliegende Untersuchung gefundenen Punkte annähernd auf einer Kurve liegen. Die Existenz zweier verschiedener Gleichgewichte, wie sie Mayer und Jakoby aus ihren Arbeiten folgern, wird durch meine Versuche nicht bestätigt. Ferner sieht man, dass die neubestimmte Kurve durchgehend höhere Kohlenoxydgehalte aufweist als die übrigen. Entsprechend dem geringen Prozentgehalt ist der Unterschied bei hohen Temperaturen relativ gering; von Mayer und Jakobys Bestimmung weicht sie bei 850° um 1,9% ab, von Rhead und Wheeler um noch weniger, um 1,3%. Mit absteigender Temperatur nehmen die



system eingezeichnet, indem auf der Abszisse die Temperatur und auf die Ordinate der Prozentgehalt an Kohlenoxyd aufgetragen sind. Die experimentell gefundenen Punkte sind durch kleine Kreise angedeutet. Zum Vergleich sind auch die Resultate der in der einleitenden Uebersicht besprochenen Arbeiten graphisch aufgetragen worden, und zwar die mit einer mittlern thermodynamisch unbestimmten Konstanten be-

Differenzen zu, um gegen 400° wieder gegen Null zu konvergieren. Bei tiefer Temperatur steht als einzig massgebende Bestimmung nur die von Mayer und Jakoby zu einem Vergleich zur Verfügung. Von dieser weicht meine bei z. B. 670° um 22% ab.

Um der Ursache der Differenzen der Gleichgewichtsbestimmungen, die mit ganz verschiedenen Versuchsanordnungen und nach verschiede-

nen Arbeitsmethoden entstanden sind, nachzugehen, liegt es nahe, zu prüfen, ob möglicherweise die Arbeitsweisen die Resultate störend beeinflussen konnten, oder ob die Verwendung zu wenig genau bekannter physikalischer Größen bei der rechnerischen Auswertung mitbestimmend waren. Die spezifische Wärme des Kohlenstoffes ist genau festgelegt und kommt deshalb weiter nicht in Betracht. Dass auch der Einfluss der Kohlenstoffmodifikationen auf das Gleichgewicht, der in der Van't Hoff'schen Formel durch Q gegeben ist, nicht zur Geltung kommt, haben verschiedene Forscher gezeigt: Schon Boudouard arbeitete mit Holzkohle, Koks und aus Kohlenoxyd entstandenem Kohlenstoff, und erhielt mit allen dasselbe Gleichgewicht. — Schenck und Heller²³⁾ untersuchten dann am Hochofengleichgewicht die gegenseitigen Beziehungen der drei Kohlenstoffmodifikationen zueinander; sie erhitzten Eisenoxydul mit Kohlenstoff variierender Form und massen die verschiedenen Gleichgewichtsdrucke als direktes Mass für den Kohlenstoffdampfdruck, der ja sehr gering ist. Von Bedeutung ist aber das durch die Gleichgewichtsdrucke zum Ausdruck gebrachte Verhältnis der verschiedenen Kohlenstoffdampfdrucke zueinander, dessen Bedeutung für das Generatorgasgleichgewicht im Massenwirkungsgesetz zum Ausdruck kommt (p.). Bei 641° z. B. ist nach Schenck und Heller das Verhältnis der Dampfspannungen für amorphe Kohle, Diamant und Graphit 5,4 : 4,2 : 1. — Smits²⁴⁾ weist in einer kritischen Betrachtung dieser Arbeit darauf hin, dass, da die labilen Kohlenstoffmodifikationen bei hoher Temperatur in Graphit übergehen, ein stabiler Gleichgewichtszustand erst eintreten kann, wenn diese Umwandlung beendet ist. Dass dies rasch genug geschieht, haben Boudouards Versuche gezeigt und wird von Mayer und Jakoby bestätigt, die mit Retortengraphit von beiden Seiten dasselbe Gleichgewicht erreichten wie mit Zuckerkohle. Die Kohlenstoffform kann also wohl die Einstellungsgeschwindigkeit des Gleichgewichtes beeinflussen; dieses selbst ist von ihr unabhängig.

Anders verhält es sich vielleicht mit den Versuchsmethoden selbst. Zur Untersuchung des Gleichgewichtes kommen grundsätzlich zwei Methoden in Betracht: das Arbeiten mit strömenden und mit ruhenden Gasen. Ersteres gestattet mit grossen Gas Mengen zu arbeiten, eignet sich aber gerade deshalb weniger für tiefe Temperaturen; letzteres hat den Nachteil, dass am Schluss ein Evakuieren notwendig ist, um das Gasgemisch zur Analyse zu bringen, wobei der prozentische Anteil der Kohlensäure gegenüber dem Kohlenoxyd ansteigen kann. Diese Methode wurde von Boudouard und Schraube angewendet, etwas abgeändert auch bei vorliegender Bestimmung, in der die genannte Unsicherheit, die übrigens nicht hindert, dass von beiden Seiten dasselbe Gleichgewicht erreicht werde, durch Anwendung der Mikrogasanalyse vermieden wurde und die hö-

here Kohlenoxydwerte lieferte. Hauptsächlich bei Strömungsmethoden besteht eine weitere Möglichkeit, dass sich das Gleichgewicht verschiebt, wenn das Gasgemenge bei der Ueberführung aus der Reaktionszone auf gewöhnliche Temperatur einen stufenweisen Temperaturabfall erleidet. (Haber²⁵⁾ verbreitet sich an einer Stelle eingehend über Gleichgewichtsverschiebungen im Abkühlungsgebiet.) In Mayer und Jakobys Anordnung für hohe Temperaturen bewegt sich das Gas nach Passieren der Kohleschicht in langsamem Strome noch ca. 35 cm durch das heisse Porzellanrohr weiter unter allmählicher Abkühlung. Mayer und Jakoby erwarteten anfänglich auch Störungen von dieser Seite her, konnten aber in den kälteren Teilen der Röhre keine Kohlenstoffabscheidung feststellen, die auf eine Kohlenoxydzersetzung hätte schliessen lassen; ausserdem stützten sie sich auf die Regelmässigkeit ihrer Resultate. Rhead und Wheeler, die auch mit strömenden Gasen arbeiteten, sorgten für eine raschere Abkühlung, indem sie durch kapillare Verengung des Rohres die Geschwindigkeit des abziehenden Gases steigerten und ausserdem eine Wasserkühlung anbrachten. Bemerkenswert ist, dass sie höhere Kohlenoxydwerte fanden als Mayer und Jakoby.

Bei tiefen Temperaturen (520—670°) arbeiten Mayer und Jakoby mit einer andern Apparatur. Die Arbeitsmethode ist insofern abgeändert, als die am Versuch teilnehmende Gasmenge begrenzt wird. Auch in dieser Apparatur geht das Gas beim Abkühlen durch eine Zone abfallender Temperatur; diese ist aber relativ klein und man kann annehmen, dass das Gas nur solange reagiert, als es in der Reaktionszone mit dem Katalyt in Kontakt ist, während man bei hohen Temperaturen damit rechnen muss, dass jede feste heisse Wandung Gasreaktionen katalytisch beschleunigt. — Um zu zeigen, dass sie mit beiden Apparaturen übereinstimmende Resultate erhalten, führten Mayer und Jakoby bei den Temperaturen 666 und 672°, die an das untere Temperaturintervall angrenzen, einige Versuche mit der Apparatur aus, die sie bei hohen Temperaturen benutzten. Sie erhielten befriedigende Uebereinstimmung; doch ist dieses Vergleichsverfahren insofern nicht einwandfrei, als sie zwar mit derselben Apparatur, aber nach anderer Methode arbeiteten als vorher bei hoher Temperatur; statt mit strömenden Gasen arbeiten sie jetzt mit ruhenden.

Mayer und Jakobys Integrationskonstanten des hohen und tiefen Temperaturbereiches stimmen für die einzelnen Versuchsserien gut überein. Die Forscher nehmen an, dass das Gleichgewicht bei hoher Temperatur durch eine Nebenreaktion, möglicherweise Kohlen-suboxydbildung überlagert und gefälscht werden. Abgesehen davon, dass Kohlen-suboxyd bei hoher Temperatur noch nicht hergestellt worden ist, müsste man sich nach dieser Hypothese vorstellen, dass die Nebenreaktion über 670° einsetzt und schon unter

²³⁾ B. 38, 2139.

²⁴⁾ B. 38, 4027.

²⁵⁾ Haber, Thermodynamik technischer Gasreaktionen 1905, 244.

770° ein konstantes Maximum erreicht. — Wollte man andererseits die Existenz zweier Gleichgewichte durch die Aenderung einer physikalischen Grösse, z. B. der Kohlenstoffdampfspannung erklären, so müsste man ebenfalls die wenig wahrscheinliche Annahme machen, dass diese zwischen 670 und 770° plötzlich ansteigt, während sie ober- und unterhalb dieser Temperatur konstant wäre.

Obige Ausführungen lassen es möglich und auch wahrscheinlich erscheinen, dass die Resultate der verschiedenen besprochenen Gleichge-

wichtsbestimmungen durch die angewandten Versuchsanordnungen und Arbeitsmethoden bis zu einem gewissen Grade beeinflusst wurden. Inwiefern dies bei Mayer und Jakobys Arbeit zutrifft, kann natürlich nicht genauer festgestellt werden; die gut übereinstimmenden Werte schliessen nicht aus, dass es sich um einen Fehler in der Apparatur oder Versuchsmethode handelt. Leider haben es Mayer und Jakoby unterlassen, im Temperaturbereich von 670—770° Messungen auszuführen, die darüber hätten Klarheit bringen müssen.

C. Ueber die Reaktionsfähigkeit verkokter Brennstoffe.

Einleitung.

Die wichtigsten chemisch-technischen Prozesse, an denen sich elementarer Kohlenstoff beteiligt, und bei denen die Reaktionsfähigkeit von Koks eine Rolle spielen kann, sind:

1. $C + O_2 = CO_2$
2. $CO_2 + C = 2CO$
3. $C + H_2O = CO + H_2$
4. $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$
5. $C + FeO = CO + Fe$,

von denen der erste unter Wärmeentwicklung, alle andern unter Energieverbrauch vor sich gehen. Bis jetzt hat man der Reaktionsfähigkeit von Koks hauptsächlich bei den ersten beiden Vorgängen Beachtung geschenkt. Unter der Reaktionsfähigkeit verstand man dabei die Geschwindigkeit, mit der sich Koks bei der Berührung mit Sauerstoff in Kohlensäure umwandelt, wobei meistens auch die Rückbildung in Kohlenoxyd mitinbegriffen wurde. Reaktions-träger Koks wird man überall da mit Vorteil anwenden, wo man den Verbrennungsprozess möglichst vollständig nach der ersten Gleichung leiten will, wo es also auf örtliche Wärmeerzeugung ankommt, wie z. B. im Kupolofen. Umgekehrt wird sich bei der Vergasung zu Kohlenoxyd, wie sie beim Generatorprozess beabsichtigt ist, ein leichtreagierender Koks mit der Kohlensäure schneller umsetzen; ähnlich verhält es sich mit dem Hochofenkoks, der vor den Formen möglichst vollständig in Kohlenoxyd umgewandelt werden soll. Von der Reaktionsfähigkeit hängt hier die Grösse der Schmelz- und Reduktionszone ab. In den höheren Zonen, wo wieder mehr Kohlensäure auftritt, ist die grössere Reaktionsfähigkeit des Kokses nicht mehr von Vorteil; man hat in der Regel kein Interesse daran, die Kohlensäurereduktion zu fördern und im Gichtgas energieführendes Kohlenoxyd anzureichern.

Die Reaktionsfähigkeit ist nicht an eine bestimmte Eigenschaft des Kokses gebunden, sondern das Produkt verschiedener chemischer und physikalischer, im einzelnen nicht genau feststellbarer Eigenschaften. Welchen Anteil jede daran hat, ist noch unklar; grundsätzlich wird sie aber drei Umständen zugeschrieben: dem Gehalt an flüchtigen Bestandteilen, der Grob-

und Feinstruktur und dem Vorhandensein anorganischer Bestandteile. Von besonderer Bedeutung ist insofern der *Gasgehalt*, als er durch den Verkokungsprozess leicht beeinflusst werden kann, während die übrigen Eigenschaften durch die verwendete Kokskohle in viel engeren Grenzen zum vornherein bestimmt sind. Besonders *Koppers*²⁶⁾ wies auf die Möglichkeit hin, durch unvollständige Entgasung reaktionsfähigen Koks zu gewinnen, und er stellte den Grundsatz auf, dass man bei der Herstellung von Hochofenkoks die Garung zwischen 725 und 825° abbrechen müsse, während die Destillation bei Giessereikoks bis über 1000° zu treiben sei. Untersuchungen verschiedener Forscher unterstützen die Ansicht, dass der Ausgasungsgrad die Reaktionsfähigkeit wesentlich beeinflusse; so von *Schreiber*²⁷⁾, *Fischer*²⁸⁾, *Holthaus*²⁹⁾ usw.; andere wieder bestreiten diese Tatsache und messen dem Einfluss der Verkokungstemperatur auf die Reaktionsfähigkeit keinen oder nur einen geringen Wert bei, z. B. *Berger*³⁰⁾, *Bähr*³¹⁾, *Shermann* und *Kinney*³²⁾, *Heyd*³³⁾, *Bunte*³⁴⁾, *Häusser*³⁵⁾. *Bunte* und *Sutcliffe* und *Evans*³⁶⁾ schreiben die Abnahme der Reaktionsfähigkeit beim Erhitzen nicht der fortschreitenden Entgasung zu, sondern erklären sie sich durch eine Verdichtung der Koksstruktur, die sich auch in einer Zunahme des spezifischen Gewichtes bemerkbar macht. — Mit Recht wird darauf hingewiesen, dass der Koks im Hochofen Zonen höherer Temperatur durchwandern muss, als seine Herstellungstemperatur beträgt, bis er zur Verbrennung gelangt, so dass die durch den höheren Gasgehalt bedingte Reaktionsfähigkeit gar nicht zur Geltung kommen könnte. Darnach könnte ein leichtverbrennlicher Koks im Hochofen nicht nutzbar gemacht werden.

²⁶⁾ Stahl und Eisen 1921, 1173; Koppers Mitteilungen 1923, 37.

²⁷⁾ Brennstoffchemie 1923, 273.

²⁸⁾ Brennstoffchemie 1923, 33.

²⁹⁾ Stahl und Eisen 1925, 1131.

³⁰⁾ Kruppsche Monatshefte 1923, Aprilheft.

³¹⁾ Brennstoffchemie 1923, 312; Stahl u. Eisen 1924, 1.

³²⁾ Iron Age 1923, III, 1389; Auszug Gas- u. Wasserfach 1924, 407.

³³⁾ Brennstoffchemie 1923, 198.

³⁴⁾ Gas- und Wasserfach 1924.

³⁵⁾ Glückauf 1925, 693.

³⁶⁾ Journ. soc. Chem. Industrie 1922, 196.

Auch die Frage, ob die *Porosität* die Reaktionsfähigkeit entscheidend beeinflusse, ist noch nicht entschieden. Mit der Porosität wächst die angreifbare Oberfläche, und Holzkohle, der beste Hochofenbrennstoff, zeichnet sich hauptsächlich durch seine grosse Porosität aus. Bei Koks wird die Porosität bedeutend weniger ausmachen, da die Zellen geschlossen sind und die Oberfläche nicht wesentlich vergrössern; viel mehr wird es hier auf die Feinstruktur ankommen. *Thau*³⁷⁾ macht die Menge und die Beschaffenheit des als Zersetzungskohlenstoff das Porengefüge bedeckenden Graphits für die Reaktionsfähigkeit verantwortlich. In ähnlichem Sinne äussert sich *Brassert*³⁸⁾. Nach ihm kann ein dichter Koks unter Umständen schneller verbrennen als ein poröser, wenn dessen Zellwandungen schwer brennbar sind. Nach Bähr liegt die Hauptbedingung für die Reaktionsfähigkeit in der Kohlenstoffmodifikation, die dabei mit der Feinstruktur identifiziert wird, während der Porosität eine vollständig untergeordnete Rolle zukommt.

Der Einfluss *anorganischer Bestandteile* ist zwar anerkannt, seine Bedeutung für die Praxis aber noch nicht erwiesen. Dass Schwermetalle in feinverteilterm Zustande die Oxydation katalytisch fördern, ist eine bekannte Tatsache. Nach verschiedenen Forschern, z. B. Heyd, spielt nun das Vorhandensein anorganischer Bestandteile im Koks den Hauptfaktor der Reaktionsfähigkeit. Auf die Anregung Bährs hin, wurden an verschiedenen Stellen mit durch künstlichen Eisenzusatz behandelten Koksen Leistungsversuche durchgeführt³⁹⁾. Seine Laboratoriumsversuche liessen von dieser Zubereitung grosse Vorteile erhoffen; im Betrieb konnte dann eine Verbesserung der Reaktionsfähigkeit nicht oder nicht einwandfrei nachgewiesen werden; die behandelten Brennstoffe zeigten höchstens eine veränderte Festigkeit. Auch Koppers hält die Auswertung von aktiviertem Koks für möglich; doch möchte er sein Anwendungsgebiet auf die Gasgeneratoren beschränken, da er in den oberen Zonen des Hochofens eine zu starke Förderung der kohlenstoffabscheidenden Kohlenoxydzersetzung befürchtet, was zu unangenehmen Störungen, wie Hängen der Gicht usw. führen könnte. Welchen Umfang diese Reaktion im Hochofen annimmt, ist noch nicht erwiesen⁴⁰⁾.

Diese kurze Uebersicht zeigt, dass das Wesen der Reaktionsfähigkeit noch keineswegs geklärt ist. In neuerer Zeit werden auch Ansichten laut, die der Reaktionsfähigkeit eine praktische Bedeutung überhaupt absprechen. Dagegen weist aber unter anderem immer noch der verschiedene Verbrauch pro Tonne Roheisen bei Anwendung verschiedener Kokssorten. — Die Amerikaner *Perrot* und *Kinney*⁴¹⁾ untersuchten an elf Hochofen durch Gasprobeentnahme das Verhalten des Kokes vor den Formen. In einer Entfernung

von 60 cm von den Winddüsen war sowohl bei porösem leichtverbrennlichem Illinoiskoks, als auch bei dichtem schwerverbrennlichem Connells-vill-Koks reines Generatorgas vorhanden. Zu gleichen Ergebnissen kamen *Shermann* und *Blizard*⁴²⁾ bei ähnlichen Versuchen, ebenso *Van Vloten*⁴³⁾ in älteren Bestimmungen. Die Koksbeschaffenheit übt demnach auf die Vorgänge im Hochofengestell keine messbare Wirkung aus. Das erklärt sich hauptsächlich aus den hohen Temperaturen, die in dieser Zone herrschen (1650—1800°); doch ist es nicht zulässig, daraus auf das Verhalten verschiedener Koke in anderen Schichten des Ofens zu schliessen. Einen Beitrag zu dieser Frage bilden die Versuche über die Einstellungsgeschwindigkeit des Kohlenmonoxyddioxyd-Gleichgewichtes, die ich mit verschiedenen Koksen ausführte.

Dass die *Stückgrösse*, in der das Koksgut aufgegeben wird, auf die Verbrennungsgeschwindigkeit einen Einfluss ausüben würde, war anzunehmen. Schon *Brassert*⁴⁴⁾, *Koppers*⁴⁵⁾, *Shermann* und *Kinney*⁴⁶⁾ haben darauf aufmerksam gemacht und besonders auch darauf hingewiesen, dass eine kleinstückige Beschickung den Wind über die Rostfläche gleichmässiger verteile. In einer kürzlich erschienenen Arbeit berichtet *Häusser*⁴⁷⁾ über Versuche, die er mit grösseren Koks mengen verschiedener Qualität an einem Schachtlofen anstellte. Er kam dabei zu dem Resultat, dass es bei der Koksverbrennung in erster Linie auf die Korngrösse ankomme, und dass sich Unterschiede in der Garungszeit und katalytisch wirkende Metallzuschläge erst in zweiter Linie bemerkbar machten. Darnach überwiegt also die Oberflächenvergrösserung durch mechanisches Zerkleinern die Porositätsunterschiede. Den Einfluss starker Ueberhitzung, den Koppers mit der Entgasung in Zusammenhang bringt, erklärt Häusser durch den Umstand, dass der Koks beim Ueberhitzen an Festigkeit verliert und im Feuer in kleinere Stücke zerfällt.

Hand in Hand mit der Untersuchung der Reaktionsfähigkeit ging die Entwicklung von Methoden zu ihrer Bestimmung. Bei der Unsicherheit, die teilweise noch über die Eigenschaften, die die Reaktionsfähigkeit ausmachen, herrscht, genügt es nicht, eine derselben als Massstab für ihr Verhalten zu benutzen, z. B. den Gasgehalt, wie *Koppers*⁴⁸⁾ anfänglich vorschlug, die Porosität oder die Menge und Zusammensetzung der Asche; es wird immer nötig sein, die Wirkung der Summe aller Eigenschaften eines Kokes in einer der auf Seite 19 aufgeführten Reaktionen zu prüfen. Der Einfachheit halber wurden bis jetzt nur Verfahren ausgearbeitet, die auf der Gleichung 1 oder 2 beruhen. Die Versuchsanordnung besteht in der Regel aus einem von aussen heizbaren Rohr,

³⁷⁾ Stahl und Eisen 1922, 1994.

³⁸⁾ Stahl und Eisen 1923, 44.

³⁹⁾ Vergl. Diskussion Glückauf 1925, 707.

⁴⁰⁾ Stahl und Eisen 1924, 691.

⁴¹⁾ Am. Inst. of Mining and Metallurgical, Auszug Stahl und Eisen 1924, 104.

⁴²⁾ Auszug Stahl und Eisen 1923, 1351.

⁴³⁾ Stahl und Eisen 1893, 26.

⁴⁴⁾ Stahl und Eisen 1923, 2344.

⁴⁵⁾ Stahl und Eisen 1924, 591.

⁴⁶⁾ l. c.

⁴⁷⁾ l. c.

⁴⁸⁾ Koppers Mitteilungen 1922, 11.

das mit Koks beschickt ist und durch das man unter bestimmten Temperaturverhältnissen einen Gasstrom passieren lässt. Als Mass für die Reaktionsfähigkeit wird entweder bei langsam steigender Temperatur derjenige Punkt bestimmt, bei dem die eine oder andere Reaktion eintritt, oder es wird bei einer bestimmten höhern Temperatur durch Analyse ermittelt, in welchem Verhältnis sich die Brennstoffvergasung auf die beiden Reaktionen verteilt. Im Luftstrom können dabei grössere Unterschiede festgestellt werden als in reinem Sauerstoff.

Bunte und *Kölmei*⁴⁹⁾ bestimmen als Mass für die Reaktionsfähigkeit den sog. Zündpunkt. Dieser zeigt die erste Bildung von Kohlensäure an und macht sich durch plötzliche Temperatursteigerung bemerkbar. *Berger*⁵⁰⁾ gibt ein Verfahren an, in dem er die Zeit misst, in der ein Koksstückchen von 1 g Gewicht im Sauerstoffstrom aufgezehrt wird. Diese beiden Verfahren sind einfach und haben den grossen Vorteil, dass sie bei relativ tiefen Temperaturen arbeiten.

Die übrigen Bestimmungsmethoden beruhen auf der bei höherer Temperatur auftretenden Reduktion der Kohlensäure zu Kohlenoxyd. In dieser Hinsicht kommen sie der Reaktionsfähigkeit, wie sie im Generatorgasprozess und im Hochofen eine Rolle spielt, bedeutend näher. *Fischer*, *Breuer* und *Broche*⁵¹⁾ ermitteln die Temperatur, bei der diese Umwandlung einsetzt und erhalten für jeden Koks einen charakteristischen Temperaturpunkt. Dadurch, dass sie die Koksprobe in gepulvertem Zustande anwenden, entgeht ihnen allerdings bis zu einem gewissen Grade der Einfluss der Oberflächenausbildung, der sicher eine Rolle spielt.

Von verschiedenen Seiten sind Verfahren ausgearbeitet worden, die mit einer Gasanalyse bei einer bestimmten höheren Temperatur auskommen. Lässt man nämlich Luft durch eine erhitzte Koksschicht streichen, so wird das Kohlen-säure-Kohlenoxydverhältnis im Rauchgas einen für den betreffenden Koks charakteristischen Wert aufweisen. So arbeitet *Koppers* bei 950°, *Bähr*⁵²⁾ bei 900° und *Häusser*⁵³⁾ bei einer zwischen 700 und 1200° liegenden Temperatur. Das bei der Analyse gefundene Kohlenoxyd drückt *Koppers* in Volumprozent der ursprünglich vorhandenen Kohlensäure aus, also durch den Bruch $100 \text{ CO} : \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{ CO}$. Die Reaktionsfähigkeit, durch Zahlenwerte ausgedrückt, bewegt sich dann im Bereiche von 0—200. *Bähr* setzt den in den sauerstoffhaltigen Bestandteilen des Rauchgases enthaltenen Kohlenstoff zu dem darin gebundenen Sauerstoff ins Verhältnis und drückt die Reaktionsfähigkeit in Prozenten aus:

$$\begin{aligned} & \% \text{ Reaktionsfähigkeit} \\ & = \left(100 \frac{0,0536 (\% \text{ CO}_2 + \text{CO})}{0,714 \% \text{ CO} + 0,1428 \% \text{ CO}_2} - 37,5 \right) \\ & \quad \quad \quad - 2,6667. \end{aligned}$$

⁴⁹⁾ Gas- und Wasserfach 1922, 592.

⁵⁰⁾ l. c.

⁵¹⁾ Brennstoffchemie 1923, 33.

⁵²⁾ Brennstoffchemie 1923, 312.

⁵³⁾ Stahl und Eisen 1923, 903.

während Häusser das Kohlen-säure-kohlenoxydverhältnis mit dem der Temperatur zugehörigen Gleichgewichtszustand vergleicht.

Auf einer anderen Grundlage beruht das an der Eidgenössischen Prüfungsanstalt für Brennstoffe ausgearbeitete Verfahren⁵⁴⁾. Es verfährt so, dass beim Ueberleiten von Luft über langsam erhitzte Kohle durch fortwährende Analyse des Rauchgases auf Kohlensäure ein vollständiges Diagramm der Verbrennung aufgenommen wird.

Alle aufgezählten Methoden liefern nur Vergleichswerte; für ihre Reproduzierbarkeit ist es wesentlich, dass immer unter denselben Bedingungen gearbeitet wird. *Bähr* sucht alle Fehler durch unüberwachbare Einflüsse dadurch auszu-schalten, dass er parallel zu jedem Versuch eine Kontrollbestimmung mit einem Graphit, dessen Reaktionsfähigkeit genau bekannt ist, ausführt.

Verschiedene nach der an der Eidgenössischen Prüfungsanstalt für Brennstoffe ausgearbeiteten Methode ausgeführte Bestimmungen liessen die Frage aufkommen, ob die Reaktionsfähigkeit bei verschiedenen Koksen mit steigender Temperatur in gleichem Masse zunehme, oder ob die Zunahme bei der Verschiedenartigkeit der mitwirkenden Umstände nicht gesetzmässig sei. Da diese Frage für die Anwendbarkeit aller oben aufgezählten Methoden von grundlegender Bedeutung ist, wurden mit verschiedenen Koks-sorten Versuche ausgeführt, um dieser Frage weiter nachzugehen, worüber im nachfolgenden Teil berichtet wird. Insbesondere scheint es fraglich, ob und inwieweit ein Zusammenhang zwischen Zündpunkt und Reaktionsfähigkeit besteht. Ein Gehalt an flüchtigen Bestandteilen setzt die Entzündungstemperatur stark herunter, während ihr Einfluss auf die Reaktionsfähigkeit noch umstritten und nicht ausschlaggebend ist. In *Koppers* Mitteilungen wird zum Beispiel über Halbkoksproben berichtet, die nachträglich erhitzt wurden. Dabei verminderte sich die Reaktionsfähigkeit etwas, während der Zündpunkt wesentlich erhöht wurde. Ähnlich wie Gasgehalt scheint Feuchtigkeit zu wirken. So schreibt *Häusser*⁵⁵⁾ über Versuche, die er mit einem trockengelöschten und einem vorsichtig nass-gelöschten Koks ausführte. Der trocken gelöschte Koks entzündete sich schwerer, während beide gleich gut verbrannten. Wahrscheinlich spielt der Umstand eine Rolle, dass beim Zündpunktverfahren nur die äusserste Oberfläche in Reaktion tritt, die zum Beispiel noch mit Pulver behaftet sein kann, und dass sich die katalytisch wirkende Feuchtigkeit verflüchtigt, bevor der Koks auf Reaktionstemperatur gelangt. *Bunte*⁵⁶⁾ hat in einer jüngst im Auszug veröffentlichten Arbeit dargetan, dass der Zusammenhang zwischen Zündpunkt und Reaktionsfähigkeit beinahe gesetzmässig sei. Ueber die verwendeten Proben ist noch nichts weiter bekannt.

⁵⁴⁾ Monatsbulletin des Schweiz. Vereins von Gas- und Wasserfachmännern 1924, 201; Rösli, Diss. E. T. H. Zürich 1924.

⁵⁵⁾ l. c.

⁵⁶⁾ Stahl und Eisen 1925, 1717.

Wenn man Rösli⁵⁷⁾ im «Monatsbulletin des Schweiz. Gas- und Wasserfachmänner-Vereins» veröffentlichte Versuche durchgeht, so findet man, dass die Kohlensäurekurven nur zum Teil parallel verlaufen und dass Ueberschneidungen vorkommen. Wo mehrere Diagramme in dasselbe Koordinatensystem eingetragen sind, kann sich die Reihenfolge der aufsteigenden Aeste und der abfallenden Aeste zueinander verschieben, und zwar kommen Differenzen bis zu 100° vor; so dass man auf eine unregelmässige Steigerung der Reaktionsfähigkeit mit steigender Temperatur schliessen kann. Bis zu einem gewissen Grade könnte man sich die Unregelmässigkeiten durch wieder einsetzende Entgasung erklären; doch ist ein Zusammenhang mit dem Gasgehalt bei den vorliegenden Fällen nicht ersichtlich. Ein ähnliches Bild ergibt sich aus einigen orientierenden Versuchen Koppers⁵⁸⁾, in denen er die Kohlensäurereduktion ebenfalls gasanalytisch verfolgt und bei denen ebenfalls Ueberschneidungen der Kohlensäurekurven stattfinden. Es gibt noch ähnliche Beispiele in der Fachliteratur, die aber als Einzelfälle nicht weiter beachtet wurden. Aus einer Arbeit von Arend und Wagner⁵⁹⁾ z. B. geht hervor, dass die Reaktionsfähigkeit mit der Temperatur nicht regelmässig steigt. Die Autoren führen das Verhalten auf verschiedene Porosität zurück, verfolgen aber die Frage nicht weiter. Wie weit diese Abweichungen auf Mängel in der Versuchsmethode oder auf die Art der verwendeten Proben zurückzuführen sind, kann man nicht ohne weiteres sagen. Zur Beurteilung der verschiedenen Methoden, die zur Bestimmung der Reaktionsfähigkeit vorgeschlagen sind, war es jedenfalls wichtig, das abweichende Verhalten der betreffenden Koks nachzuprüfen und festzustellen, ob es durch Versuchsunregelmässigkeiten bedingt oder aber reproduzierbar sei.

Die *Geschwindigkeit des Vorganges* $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$ und seiner Umkehrung ist schon mehrmals Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen und gewann gerade in letzter Zeit im Zusammenhang mit den Reaktionsfähigkeitsfragen von Koks und insbesondere der zuletzt aufgeworfenen Fragen wieder erhöhtes Interesse. Hauptsächlich ist noch nicht abgeklärt, in was für einem Massstabe die unter Kohlenstoffabscheidung verlaufende Kohlenoxydzersetzung in den mittlern und obern Schichten des Hochofens vor sich geht. Ueber 900°, wo im Gleichgewichtszustand nur wenige Prozente Kohlensäure beständig sind, ist die Reaktion naturgemäss begrenzt; im tiefen, kohlenoxydbeständigen Temperaturgebiet ist sie aber schon so weit gelähmt, dass sie nur bei Gegenwart von Katalyten grössere Dimensionen annehmen kann. Schenck und Zimmermann⁶⁰⁾ und Smits und Wolff⁶¹⁾ haben den Kohlenoxydzerfall im metastabilen Gebiet bei Gegenwart von Nickel studiert. Anhand der Volumabnahme stellten sie bei 310° und 508°

(Smits bei 310 und 445°) das Zeitgesetz fest, dem die Reaktion folgt und fanden, dass die Kohlensäurebildung monomolekular verläuft.

Der umgekehrte Vorgang kann für sich allein nur bei Temperaturen untersucht werden, die im Kohlensäurekohlenoxydgleichgewicht keine Kohlensäure mehr aufweisen. In tiefen Regionen setzt sofort die zum Gleichgewicht führende Gegenreaktion ein. Immerhin ist auch bei tiefen Temperaturen die Kohlensäurereduktion im ersten Zeitabschnitt so vorherrschend, dass sie sich über eine kürzere oder längere Zeitspanne verfolgen lässt, ohne dass die Umkehrbarkeit störend in Erscheinung tritt. Bestimmungen auf dieser Grundlage wurden von Rhead und Wheeler⁶²⁾ zwischen 900 und 1100° ausgeführt. Die Apparatur war dieselbe wie sie bei den früher beschriebenen Versuchen benutzt wurde. Das Fortschreiten der Reaktion wurde an einem Manometer verfolgt und der Geschwindigkeitskoeffizient k nach der für monomolekulare Reaktionen geltenden Beziehung $k = 1/t \cdot \log c_0/c_t$ ermittelt, in der die Anfangskonzentration c_0 und die im Moment t (min.) herrschende Konzentration c_t als Kohlensäurepartialdrucke berechnet werden. Für verschiedene Temperaturen fanden sie folgende Konstanten:

Temperatur	k
900	0,00060
950	0,00374
1000	0,01764
1050	0,05760
1100	0,10570

Die Abhängigkeit von der Temperatur zeigen die für den Ausdruck k_{t+10}/k_t errechneten Werte, die das mittlere Geschwindigkeitsverhältnis für ein Intervall von 10° darstellen:

Temperatur	k_{t+10}/k_t
900—950	1,44
950—1000	1,36
1000—1050	1,27
1050—1100	1,13

Die Geschwindigkeitszunahme vermindert sich demnach mit steigender Temperatur langsam aber stetig. Rhead und Wheeler führten ihre Messungen unter Vermeidung von Katalyten durch und beschränkten sich auf eine sorgfältig gereinigte Holzkohle, die praktisch reinen Kohlenstoff darstellte, den Einfluss irgend welcher Nebenwirkungen so möglichst ausschaltend.

Vom praktischen Standpunkt aus beurteilt, geben die Versuche mehr Aufschlüsse, die Clement, Adams und Haskins⁶³⁾ mit Holzkohle, Koks und Anthrazit durchgeführt haben. Ihre Arbeitsweise ist sehr einfach und nicht so genau wie die Rhead und Wheelers, was sich auch in der weniger guten Uebereinstimmung der Resultate bemerkbar macht. Sie beschickten ein Porzellanrohr mit der Brennstoffprobe in 5-mm-Körnung. leiteten bei Temperaturen zwischen 800—1300° Kohlensäure mit verschiedener Geschwindigkeit durch das Rohr und analy-

⁵⁷⁾ l. c.

⁵⁸⁾ Koppers Mitteilungen 1923, 58.

⁵⁹⁾ Rev. Mét. 1924, 585; Auszug Stahl u. Eisen 1925, 1855.

⁶⁰⁾ B. 36, 1231 (1903).

⁶¹⁾ Z. physikal. Ch. 45, 199 (1903).

⁶²⁾ Soc. 1912, Trans 831.

⁶³⁾ l. c.

sierten das entweichende Gasgemisch. Zur Berechnung des Kohlenoxydgehaltes (x) als Funktion der Berührungszeit (t) gingen die amerikanischen Forscher von der bekannten reaktionskinetischen Gleichung $\frac{dx}{dt} = k_1(a-x) - k_2(2x)^2$

aus. Die Berührungszeit t des Gases mit der Kohle, sowie der in Kohlenoxyd umgewandelte Teil x der Kohlensäure wurden durch den Versuch ermittelt, und zwar ist der reziproke Wert der Berührungszeit

$$\frac{1}{t} = \frac{\text{Geschwindigkeit}}{\text{Länge der Kohleschicht}}$$

Für k_1 wurden folgende Werte ermittelt:

Tab. 9

Temperatur	Holzkohle	Koks	Anthrazit
800	0,01068	—	—
850	0,07174	—	—
900	0,1540	0,0024	—
925	0,2175	—	—
1000	0,6404	0,021	—
1100	1,495	0,121	0,119
1200	—	0,473	0,237
1300	—	1,38	0,579

Aus den Versuchen ging hervor, dass die bei einer bestimmten Temperatur reduzierte Kohlensäuremenge von der Geschwindigkeit abhängt, mit der der Gasstrom die Kohle passiert, und dass sich Unterschiede in der Strömungsgeschwindigkeit bei tiefer Temperatur stärker bemerkbar

Vol.-% CO

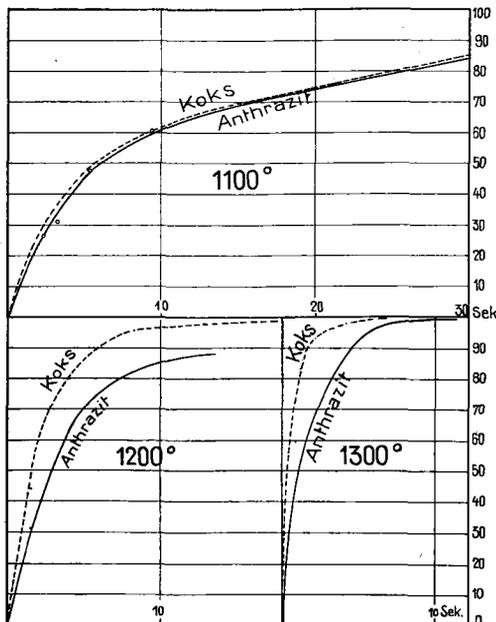


Fig. 5.

Versuche Clements bei 1100, 1200 und 1300° C.

machen als bei hoher. Während Rhead und Wheeler experimentell feststellten, dass der Vorgang $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$ bei 850° 166mal langsamer verläuft als seine Umkehrung, ergibt sich aus den Berechnungen Clements eine 45mal grössere Geschwindigkeit, ein Resultat, das auch in den für den Gleichgewichtszustand berechneten hohen Kohlensäurewerten zum Ausdruck kommt. (Vergl. Fig. 4.) Wie schon früher erwähnt, machte sich wahrscheinlich der Einfluss seiner Arbeitsmethode geltend. Zur bessern Veranschaulichung des Reaktionsverlaufes sind die für 1100, 1200 und 1300° gefundenen Versuchswerte in Fig. 5 zu Kurven vereinigt dargestellt. Es fällt auf, dass sich Koks und Anthrazit (für Holzkohle liegen bei diesen Temperaturen keine Bestimmungen vor) mit steigender Temperatur verschieden verhalten. Die Untersuchungen sind allerdings zu wenig umfangreich, um zu weitgehenden Schlüssen zu führen.

Auswahl des Versuchsmaterials.

Zu meinen Versuchen stand mir ein vielseitiges Material zur Verfügung. Es wurden daraus folgende Koksproben ausgewählt, von denen einige schon Röslü untersucht hatte und die sich deshalb besonders zu Kontrollbestimmungen eigneten.

1. Eine Buchenholzkohle mit 3,7 % Asche und 13,9 % flüchtigen Bestandteilen.
2. Ein aschenreicher Zechenkoks französischer Provenienz, der von einer schweizerischen Firma für Giessereizwecke als sehr schlecht bezeichnet worden war. Es war dies ein dunkelgrauer, matter, leicht abreibbarer Koks, von schieferigen Einlagerungen und Rostflecken durchsetzt. Aschengehalt 14 %.
3. Ein stengelig, spezifisch schwerer Ruhrzechenkoks aus der Zeche «Prosper» mit glänzenden Bruchflächen und 8,4 % Asche.
4. Ein weitgehend entgaster Koks aus der Grube «Wendel» mit einem Aschengehalt von 9,9 %.
5. Ein stengelig, dichter, schwerer Ruhrkoks aus der Zeche «Mathias Stinnes» mit hellgrauen Bruchflächen und 7,0 % Asche.
6. Ein oberschlesischer Zechenkoks. Es war dies ein Koks mit hellen, Rostflecken zeigenden Bruchflächen. Gehalt an Asche 0,3 %.
7. Ein nordfranzösischer Koks, für Giessereizwecke verwendet; dicht, schwer, mit 13,3 % Asche. Die Bruchflächen weisen vereinzelte Einlagerungen und Rostflecken auf.
8. Grauglänzender, hart klingender Methankohlenstoff mit perlenartiger Oberfläche. Aschengehalt 0,2 %. Das Material war teilweise als Kristallblumen ausgebildet und stellenweise von mattem, schwarzem Kohlenstoff überzogen, wie er sich aus dem Aethylen abscheidet. Diese Stellen wurden möglichst ausgeschieden.

Die Proben wurden nach den in der Eidgen. Prüfungsanstalt für Brennstoffe üblichen Methoden auf ihren Gehalt an Wasser, Asche, Schwefel und flüchtigen Bestandteilen, sowie auf ihren

Heizwert untersucht. Die physikalische Untersuchung erstreckte sich auf die Bestimmung des spezifischen Gewichtes und der Porosität der Koksproben. Es gelangte dabei die in der keramischen Industrie übliche Methode von *Seger* zur Anwendung⁶⁴⁾. Wo ungenügende Mengen zur Verfügung standen, wurde das Volumen statt im Volumenometer in einem Pyknometer bestimmt. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 10 zusammengestellt.

Atmosphäre ein und entfernt die überschüssige Kohlensäure durch die Kapillare *D*. Es war ursprünglich beabsichtigt, das Reaktionsgefäß mit dem Manometer in Verbindung zu bringen und das Fortschreiten der Reaktion durch Beobachtung des Druckanstieges zu verfolgen; die Vorversuche zeigten aber, dass so keine genauen Zahlen zu erhalten waren. Bei niederen Temperaturen machte sich die absorbierende Wirkung der Kohle bemerkbar, so dass die Druckablesun-

Eigenschaften der ausgewählten Koksproben.

Tabelle 10

Bezeichnung	Buchenholz- kohle No. 1	Franz. Zechen- koks No. 2	Ruhrkoks „Prosper“ No. 3	Koks „Wendel“ No. 4	Ruhrkoks „Mathias Stinnes“ No. 5	Ober- schles. Koks No. 6	Franz. Giesserei- Koks No. 7	Methan- kohlen- stoff No. 8
a) Rohsubstanz.								
Gehalt an Wasser . . . %	4,0	6,7	0,24	2,2	0,06	3,6	1,3	0,06
Gehalt an Asche . . . %	3,5	13,0	8,3	9,7	7,0	9,0	13,1	0,36
Heizwert WE	7337	6357	7259	6950	7372	6935	6755	7923
b) Wasserfreie Substanz.								
Gehalt an Asche . . . %	3,7	14,0	8,4	9,9	7,0	9,3	13,3	0,20
Gehalt an Schwefel . . %	0,11	0,90	0,87	—	0,72	0,85	0,8	0,04
Heizwert WE	7611	6855	7277	7122	7376	7215	6850	
c) Reinsubstanz.								
Gehalt an flüchtigen Be- standteilen (exkl. CO ₂) %	14,3	8,98	2,35	1,8	1,62	3,31	2,3	1,01
Heizwert WE	7925	7952	7928	7904	7937	7956	7900	
Verbrennungswärme WE	8110	8003	7971	7931	7954	7977	7927	
Spez. Gewicht.								
Scheinbares spez. Gewicht	0,414	0,842	0,927	0,905	0,804	0,937	1,057	1,640
Wirkliches spez. Gewicht	1,365	1,631	1,653	1,589	1,565	1,593	1,763	1,861
Porosität %	69,8	48,3	43,9	43,0	48,6	41,2	39,6	11,9

Geschwindigkeit der Kohlenoxydbildung aus Kohlensäure.

Die in der Einleitung aufgeworfenen Fragen, hauptsächlich die Aenderung der Reaktionsfähigkeit mit der Temperatur, konnten grundsätzlich am besten durch sorgfältige Messungen der Einstellungsgeschwindigkeit des Kohlenmonodioxid-Gleichgewichtes untersucht werden. Als praktisches Verfahren dürfte die Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten als Mass für die Reaktionsfähigkeit zu umständlich sein.

Apparatur und Arbeitsmethode. Zur Bestimmung des Reaktionsverlaufes wurde die gleiche Apparatur benutzt wie für die Gleichgewichtsbestimmungen (Fig. 1). Da sich die Reaktion in einem geschlossenen Gefäß abspielte, konnte die Berührungzeit unmittelbar bestimmt werden. Die Versuche wurden wie folgt ausgeführt: Das mit Kohle beschickte Reaktionsgefäß wird auf Versuchstemperatur erhitzt und evakuiert. Im Moment, wo der Versuch beginnen soll, lässt man die im Gasometer C aufgespeicherte Kohlensäure ins Reaktionsgefäß einströmen, stellt mit Hilfe des Niveaufässes den Anfangsdruck auf eine

gen vom Reaktionsverlauf in den ersten Stadien ein falsches Bild wiedergaben. Bei einem Versuch mit Holzkohle bei 700° z. B., trat am Anfang noch eine geringe Druckverminderung ein und auch bei 800° blieb der Druck anfänglich eine Weile konstant. Bei höheren Temperaturen aber war der Druckanstieg am Anfang zu rasch, als dass ein Anfangsdruck von 1 Atm. noch sicher genug hätte eingestellt werden können. Die Methode wurde in der Folge fallen gelassen und der Reaktionsverlauf unter Zuhilfenahme der Mikroabsorptionsmethode gasanalytisch verfolgt. Es wurde so vorgegangen, dass dem Reaktionsgefäß in bestimmten Zeitabständen kleine Gasproben entnommen und in kleinen numerierten Glasgasometerchen unter Quecksilber aufgefangen wurden. Diese Anordnung erlaubte Proben rasch nacheinander abzuziehen, ohne dass es nötig war, sie sofort zu untersuchen. (Diese Abänderung in der Arbeitsweise hatte zur Folge, dass bei gleichbleibendem Druck von 1 Atm. gearbeitet wurde. Ein Teil der Gase wurde fortwährend entfernt, so dass die abgeänderten Bedingungen der theoretischen Gleichung nicht mehr entsprachen. Von einer rechnerischen Auswertung musste deshalb abgesehen werden.) Zur

⁶⁴⁾ Siehe Berger 1. c.

Einwirkung ruhender Kohlensäure auf Kohlenstoff.

Tabelle 11

Temperatur °C	Zeit Minuten	Holzkohle No. 1		Franz. Zechenkoks No. 2		Ruhrkoks, Prosper No. 3		Methankohlenstoff No. 8	
		CO ₂	CO	CO ₂	CO	CO ₂	CO	CO ₂	CO
700	1	97,4	2,6						
	2	96,2	3,8						
	5	93,5	6,5						
	15	87,0	13,0						
	30	81,6	18,4						
	140	68,9	31,1						
	13 St.	55,3	44,7						
	112 "	37,4	62,6						
210 "	33,9	66,1							
800	1	87,0	13,0	89,5	10,5	97,4	2,6	99,0	1,0
	2	78,7	21,3	82,8	17,2	96,7	3,3	98,5	1,5
	3	72,5	27,5	79,0	21,0	95,8	4,2	—	—
	5	62,6	37,4	75,8	24,2	95,0	5,0	97,5	2,5
	10	51,9	48,1	69,3	30,7	94,1	5,9	95,9	4,1
	30	36,1	63,9	58,6	41,4	90,5	9,5	90,9	9,1
	900	1	56,2	43,8	38,1	61,9	88,5	11,5	91,8
2		28,9	71,1	25,9	74,1	82,8	17,2	86,4	13,6
3		20,1	79,9	22,0	78,0	—	—	83,1	16,9
5		13,7	86,3	18,7	81,3	73,6	26,4	77,4	22,6
10		8,8	91,2	15,2	84,8	65,6	34,4	66,9	33,1
30		3,4	96,6	9,8	90,2	46,2	53,8	45,0	55,0
1000		1	3,8	96,2	9,9	90,1	48,3	51,7	73,0
	2	2,3	97,7	5,25	94,75	17,6	82,4	57,9	42,1
	3	—	—	3,4	96,6	6,8	93,2	49,8	50,2
	5	2,2	97,8	3,3	96,7	3,6	96,4	38,1	61,9
	10	—	—	2,5	97,5	2,5	97,5	24,6	75,4
	30	—	—	2,1	97,9	1,6	98,4	5,8	94,2
	1100	1	4,0	96,0	4,5	95,5	4,8	95,2	4,0
2		1,5	98,5	1,2	98,8	1,1	98,9	1,8	98,2
3		1,0	99,0	1,1	98,9	0,9	99,1	1,2	98,8
5		0,6	99,4	0,8	99,2	0,5	99,5	0,7	99,3
10		—	—	0,6	99,4	—	—	—	—
30		—	—	—	—	0,3	99,7	—	—

Ueberbringung der Gasproben aus den Behälterchen in den Analysenapparat dient eine kleine mit Quecksilber gefüllte Pipette (Fig. 6), deren kurz umgebogene Spitze von unten in das Gasometerchen eingeführt wird. Durch Druck auf den Schlauchansatz wird Quecksilber herausgepresst und darauf Gas, und zuletzt als Luftabschluss noch etwas Quecksilber hereingesogen. Die Versuche wurden von 700—1100° ausgeführt, und zwar von 100 zu 100°. Zur Untersuchung gelangten Buchenholzkohle No. 1, französischer Zechenkoks No. 2, Ruhrkoks «Prosper» No. 3 und Methankohlenstoff No. 8. Die Proben wurden durch ein Sieb von 1 mm Maschenweite und ein zweites von 870 Maschen pro cm² auf gleiche Korngröße

gebracht; der Rückstand auf dem zweiten Sieb gelangte zur weitem Verwendung und wurde vorerst 24 Stunden lang im Vakuum auf 1100° erhitzt. Diese Vorbehandlung beeinflusste zwar die Reaktionsfähigkeit, machte aber die Resultate leichter vergleichbar, indem während der Versuche keine Entgasungsprodukte mehr auftraten. Es gelangte immer dasselbe Volumen Versuchssubstanz zur Verwendung, unabhängig vom spezifischen Gewicht, und zwar relativ wenig, um Störungen durch Absorption möglichst zu vermeiden; bei Holzkohle z. B. 6 g. Kontrollversuche zeigten gute Uebereinstimmung.

Versuchsergebnisse. Die Resultate sind in Tabelle 11 vereinigt und in Fig. 7 graphisch dar-

gestellt. Die Kurven sind durch die experimentell gefundenen Punkte gezogen. Es geht daraus folgendes hervor: 1. Verschiedene verkokte Brenn-

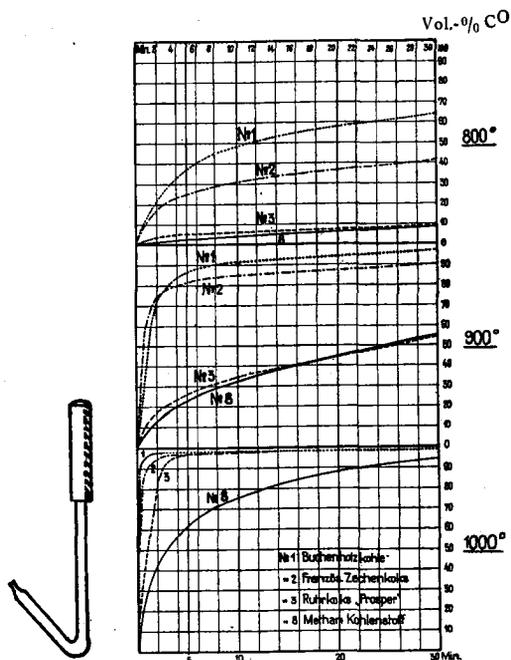


Fig. 6.

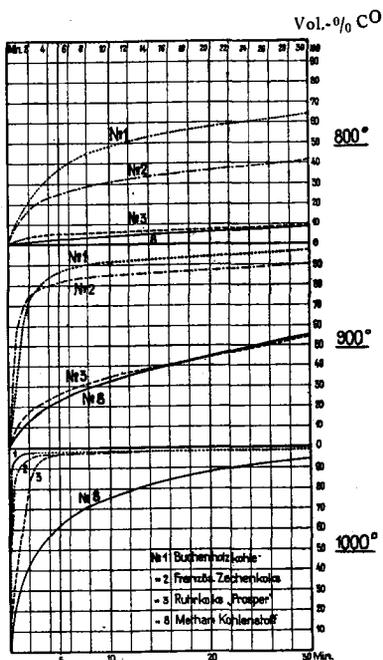


Fig. 7.

Reaktionsverlauf der Kohlensäurereduktion im ruhenden Gas.

stoffe, die nach der angegebenen Methode auf ihr Verhalten gegen ruhende Kohlensäure untersucht wurden, zeigten grosse Unterschiede. Bei 700° und tiefer werden alle durch Kohlensäure

nur sehr langsam angegriffen. Mit steigender Temperatur treten starke Unterschiede auf, wobei Holzkohle durchgehend am schnellsten reagiert und Methankohlenstoff am langsamsten. Bei 1100° und höher verhalten sich alle gleich. (Durch Verwendung kleinerer Koksmengen, größeres Korn oder Verringerung der Kohlensäurekonzentration könnte man den Untersuchungsbereich in gewissen Grenzen verschieben). 2. Die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur nicht bei allen Proben in gleichem Masse zu. Am augenscheinlichsten zeigt sich das beim Ruhrkoks «Prosper» und Methankohlenstoff. Wahrscheinlich macht sich die katalytische Wirkung der Aschebestandteile, die erst bei höherer Temperatur, über 900° einsetzt, bemerkbar. Das Verhalten des praktisch aschefreien Methankohlenstoffes scheint diese Annahme zu bestätigen. Auffallend ist, dass die einzelnen Koks verschiedene Kurvenform aufweisen. Beim Ruhrkoks «Prosper» und in noch stärkerem Masse beim Zechenkoks französischer Provenienz steigt die Kohlenoxydlinie anfänglich rascher an und verflacht sich darauf schneller als bei der Holzkohle und besonders dem Methankohlenstoff, so dass ein Ueberschneiden mit diesen Kurven eintreten kann. Die Unterschiede sind zwar nicht bedeutend, machen sich aber bei allen Temperaturen bemerkbar und werden durch Kontrollversuche bestätigt. Man könnte vermuten, dass sich hier die angewandte Versuchsmethode auswirkt, indem das Evakuieren des Reaktionsgefäßes eine störende Gasabsorption durch die Kohle zur Folge hätte; da aber Holzkohle und Methankohlenstoff, die die grössten Porositätsunterschiede aufweisen, sich ganz ähnlich verhalten, fällt dieser Einwand dahin. Eher liesse sich eine katalytische Wirkung der Aschenbestandteile denken, da der Abweichung vom Kurven-

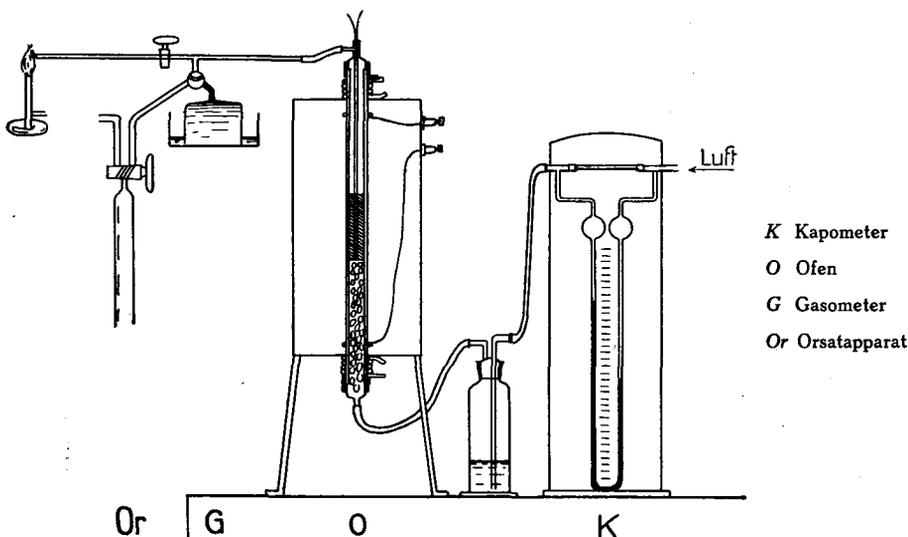


Fig. 8. Versuchsanordnung zur Bestimmung des Kohlensäurediagrammes.

Bestimmung der Reaktionsfähigkeit im Luftstrom. (Volumprozent CO₂)

Tabelle 12

Temperatur °C	Buchenholz- kohle No. 1	Franz. Zechen- koks No. 2	Ober- schles. Koks No. 6	Französischer Giessereikoks No. 7		Ruhrkoks „Prosper“ No. 3		Ruhrkoks „Mathias Stinnes“ No. 5		Koks „Wendel“ No. 4	Methan- kohlen- stoff No. 8
100	0,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
150	0,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
200	5,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
250	9,5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
300	12,9	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
350	15,2	1,1	—	—	—	0,2	—	—	—	—	—
400	16,8	3,0	1,4	0,4	0,7	0,5	0,7	—	0,4	—	—
450	17,4	10,1	2,3	1,1	0,8	1,3	1,7	1,2	0,9	1,7	0,4
500	18,1	15,2	12,8	2,9	2,3	5,9	11,6	6,0	4,6	3,7	0,5
550	17,9	18,7	16,3	12,2	9,4	18,0	16,4	17,0	17,8	17,9	1,6
600	18,0	17,7	—	17,3	17,1	17,2	16,9	16,5	18,5	17,7	7,1
650	17,5	17,6	16,3	17,2	16,3	16,9	16,5	—	17,3	—	19,3
700	16,4	18,4	16,2	18,0	17,5	17,4	17,1	17,1	17,3	18,1	16,6
750	14,0	19,2	17,1	18,0	17,9	17,8	17,7	17,2	17,5	18,1	17,2
800	12,1	19,2	17,7	18,1	17,9	18,1	18,0	17,4	17,6	18,1	18,7
850	9,3	19,3	17,8	18,1	18,0	18,5	18,5	17,8	17,8	18,1	18,6
900	7,3	15,7	17,6	18,2	17,9	18,6	17,8	18,5	17,6	18,1	18,5
950	5,0	9,7	17,0	18,5	17,9	18,0	17,2	18,4	17,8	17,9	18,1
1000	2,5	5,4	14,8	17,7	17,6	17,0	16,3	17,5	17,3	17,1	17,9
1050	—	2,7	9,5	—	16,1	12,5	12,0	15,0	15,2	17,3	16,9
1100	—	1,1	4,0	12,2	12,2	9,9	7,6	10,4	10,9	13,3	13,7
1150	—	0,3	0,7	9,0	8,4	5,2	—	5,8	6,0	6,1	6,8
1200	—	0,1	0,2	5,9	5,5	2,7	—	2,2	3,2	3,3	3,5
1250	—	—	—	—	2,1	1,4	—	—	1,3	—	3,0

typ des Methankohlenstoffes eine Zunahme des Aschengehaltes parallel geht: Methankohlenstoff enthält 0,2, Holzkohle 3,7, Ruhrkoks «Prosper» 8,4, der französische Zechenkoks 14,0 % Asche; doch entbehrt diese Annahme einer theoretischen Grundlage.

Bestimmung des Kohlensäurediagrammes im Luftstrom.

Nach der Untersuchung der Einstellungsgeschwindigkeit des Kohlensäurekohlenoxydgleichgewichtes wurden dieselben Proben auch nach der an der Eidg. Prüfungsanstalt für Brennstoffe ausgearbeiteten Methode zur Bestimmung der Reaktionsfähigkeit untersucht. Die gewählte Versuchsanordnung deckte sich von einigen kleinen Aenderungen abgesehen mit der von Rösli⁶⁵⁾ angegebenen. Sie ist in Fig. 8 schematisch dargestellt.

In dem in Fig. 1 skizzierten elektrischen Ofen wurde das Heizrohr durch ein engeres von 18 mm innerem Durchmesser ersetzt und beidseitig dicht an den Ofen anschliessend eine kurze Bleirohrspirale zur Kühlung angebracht. Das Rohr war zur Vorwärmung der Luft bis unter die Mitte mit Schamottesteinchen gefüllt; darüber kam, durch ein Drahtsieb getrennt.

⁶⁵⁾ l. c.

eine 8 cm hohe Schicht des zu untersuchenden Kokes in der Körnung 5/3 mm. Ein durch eine dünne Porzellanhülse geschütztes Platin-Platinrhodiumelement, dessen Lötstelle 8 mm über das Sieb zu liegen kam, und ein genau gehendes Millivoltmeter dienten zur Temperaturmessung. Um einen konstanten, schwankungsfreien Strom zu erzielen, wurde die Luft einem Gasometer entnommen und zur Messung ihrer Geschwindigkeit durch ein für dieses Gas geeignetes sog. Kapometer (K) geschickt; vor ihrem Eintritt in den Ofen passierte sie zur Trocknung noch eine Waschflasche mit Schwefelsäure. Die Versuchsanordnung gestattet, die Gasproben, die von 50 zu 50 Grad genommen wurden, in einem etwa 90 cm³ fassenden Gasometer G anzusammeln und von da ohne grössere Aenderungen in der Strömungsgeschwindigkeit zu verursachen, zur Bestimmung des CO₂-Gehaltes, in einen Orsat-Pintsch-Apparat zu befördern. Die Versuche wurden so durchgeführt, dass die Temperatur in 10 Minuten um je 100 Grad gesteigert wurde. Um genauere Resultate zu erzielen, könnte man den Temperaturanstieg verlangsamen und eventuell vor jeder Probenahme die Temperatur sich einstellen lassen. Es erwies sich aber als vorteilhafter, die im Verfahren vorgeschlagene Anstiegsgeschwindigkeit einzuhalten, um den Ab-

brand möglichst klein zu halten. Da das Quarzrohr direkt mit dem Heizwiderstand bewickelt war, konnte ein regelmässiger Temperaturanstieg ziemlich genau innegehalten werden. Die Luftgeschwindigkeit wurde auf 15 l/Std. einreguliert. Am Anfang und Ende jedes Versuches wurde die ganze Apparatur unter Druck gestellt und auf Dichtigkeit geprüft. Zur Kontrolle wurden die Koksproben vor und nach dem Versuch gewogen und der Abbrand bestimmt; da aber nicht bei allen Proben gleich hoch erhitzt wurde, konnte er nicht als genaues Mass für die Reaktionsfähigkeit herangezogen werden.

Es wurde eine ganze Reihe Koksse auf diese Art untersucht; darunter befinden sich einige, die schon Rösli benutzt hatte. Die Resultate finden sich in Tabelle 12 und in den Kurventafeln 9 und 10. Ein Vergleich meiner Ergebnisse mit denen Rösli's zeigt, dass die Reihenfolge der Koksse in der Reaktionsfähigkeit dieselbe ist. Dagegen zeigt der Kurvenverlauf unter den angewandten Normalbedingungen (8 cm Schichthöhe, Körnung 5/3 mm, 15 l Luft/Std.) einen etwas veränderten Charakter: Der Kohlendioxidgehalt steigt im Rauchgas, nachdem die Verbrennung einmal eingesetzt hat, rasch an und erreicht innert kurzer Zeit ein Maximum; er hält sich nun unter grössern und kleinern Schwankungen über mehrere 100 Grad auf dieser Höhe und fällt dann mehr oder weniger rasch je nach den Eigenschaften des Koksens und nähert sich schliesslich Null. Der Beginn der Verbrennung macht sich erst etwa 100 Grad nach dem Auftreten von Kohlendioxid durch Temperaturanstieg bemerkbar, da die Lötstelle des Thermoelements nicht am Beginn der Schicht liegt, wo die Reaktion zuerst eintritt und ausserdem durch eine Porzellanhülle isoliert ist. Die Reduktion setzt nicht so plötzlich ein wie die Kohlendioxidbildung, was seinen Grund in der starken Wärmeabsorption dieses Vorganges hat. Der theoretisch mögliche Höchstgehalt an Kohlendioxid beträgt bei reinem Kohlenstoff 21%; bei den Versuchen werden 18—20% erreicht. Bei Doppelbestimmungen zeigten der auf- und absteigende Ast gute Uebereinstimmung, während das flache Kurvenstück, trotz sorgfältigstem Arbeiten, nicht zur Deckung gebracht werden konnte. Die Unregelmässigkeiten sind wahrscheinlich wechselnder Entgasung oder andern, unkontrollierbaren Einflüssen zuzuschreiben. Die Frage, ob die verschiedenen Wirkungsformen der Reaktionsfähigkeit, Zündpunkt bzw. Kohlendioxidbildung und Reduzierbarkeit parallel verlaufen, kann an den Kohlendioxiddiagrammen ebenfalls beurteilt werden. Massgebend dafür ist der Horizontalabstand des aufsteigenden und absteigenden Kurvenastes. Wenn man in Fig. 9 bei der Beurteilung der Reaktionsfähigkeit auf das Auftreten der Kohlendioxid abstellt, so wird man finden, dass die Kohlendioxidbildung beim französischen Zechenkoks im Vergleich zum Ruhrkoks «Prosper» etwa 100 Grad zu früh einsetzt; in ähnlicher Weise verhält sich auch der Methankohlenstoff. Etwas regelmässiger sind die Ver-

hältnisse bei den in Fig. 10 dargestellten Koksens, wo der oberschlesische Zechenkoks abweichendes Verhalten zeigt. Bei den vier zuerst besprochenen Koksens (Fig. 9) fällt noch auf,

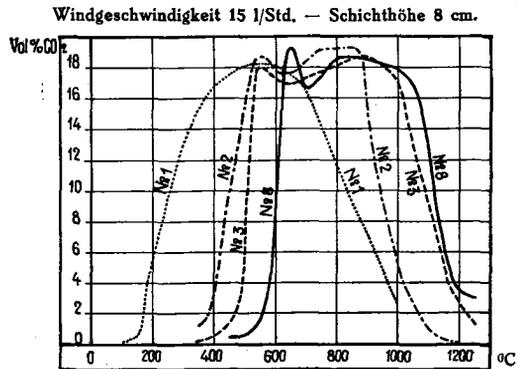


Fig. 9.

Kohlendioxiddiagramme verschiedener Kokssorten, erhalten im Luftstrom.

- No. 1 Buchenholzkohle
- " 2 Französ. Zechenkoks
- " 3 Ruhrkoks „Prosper“
- " 8 Methankohlenstoff

dass die Kurven nicht parallel verlaufen; Holzkohle und französischer Zechenkoks zeigen das am deutlichsten, besonders bei der Kohlendioxidbildung. Hätte man es mit reinem Kohlen-

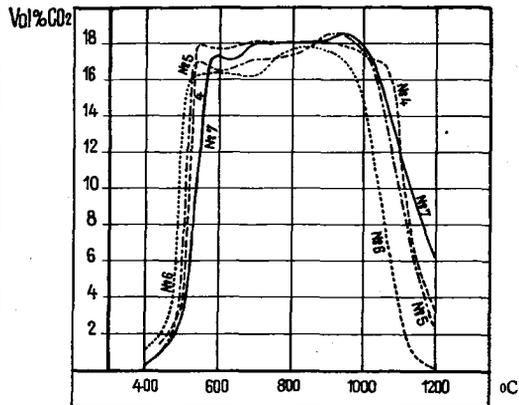


Fig. 10.

Kohlendioxiddiagramme verschiedener Kokssorten, erhalten im Luftstrom.

- No. 6 Oberschlesischer Zechenkoks
- " 5 Koks „Mathias Stinnes“
- " 4 Koks „Wendel“
- " 7 Französ. Giessereikoks

stoff zu tun, so könnte man daraus den Schluss ziehen, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur nicht gleichmässig wächst. Es ist möglich, dass hier der prozentual grössere Abbrand der spezifisch leichtern Proben eine Rolle spielt; wahrscheinlich sind

aber auch noch Entgasungserscheinungen mitbeteiligt. Darüber geben folgende Versuche Aufschluss.

Um den Einfluss nachträglicher Erhitzung der Koks auf hohe Temperatur zu bestimmen, und um die Untersuchungen über die Einstellungsgeschwindigkeit des Kohlensäurekohlenoxydgleichgewichtes, die mit weitgehend entgasen Koksen ausgeführt worden waren, vergleichend verwerten zu können, wurden auch einige Diagramme mit nachträglich überhitzten Koksen aufgenommen. Proben von Holzkohle No. 1, französischem Zechenkoks No. 2 und Ruhrkoks «Prosper» No. 3 wurden 3 Stunden

Einfluss nachträglicher Erhitzung auf die Reaktionsfähigkeit (Volumprozent CO₂). Tab. 13

Temperatur °C	Buchenholzkohle No. 1 3 Std. auf 1200° erhitzt	Französischer Zechenkoks No. 2 3 Std. auf 1200° erhitzt	Ruhrkoks „Prosper“ No. 3 3 Std. auf 1200° erhitzt	Methankohlenstoff No. 8 15 Std. auf 1200° erhitzt
200	0,4	—	—	—
250	0,8	—	—	—
300	2,1	—	—	—
350	6,0	0,3	—	—
400	10,9	0,8	0,6	—
450	13,2	2,4	3,1	0,9
500	14,4	10,0	16,7	1,5
550	14,8	14,8	17,5	11,2
600	15,4	15,3	17,4	17,9
650	16,0	14,9	17,7	17,9
700	16,4	15,6	18,2	17,9
750	16,4	16,3	17,3	18,4
800	15,3	16,0	17,0	18,6
850	12,7	16,0	18,3	18,4
900	8,9	15,5	17,5	18,1
950	6,7	13,4	17,7	18,7
1000	4,4	9,5	17,1	16,2
1050	2,6	5,9	14,2	13,0
1100	—	2,9	9,3	8,4
1150	—	—	6,0	4,3
1200	—	—	3,0	—

lang in neutraler Atmosphäre auf 1200 Grad erhitzt, Methankohlenstoff No. 8 in gleicher Weise 15 Stunden lang. Die nachträgliche Prüfung (Tabelle 13, Fig. 11) zeigte, dass die Ueberhitzung die einzelnen Proben ganz verschieden beeinflusst hatte. Am stärksten hatte die Holzkohle an Reaktionsfähigkeit eingebüsst und zwar bedeutend mehr in bezug auf die Verbrennlichkeit zu Kohlensäure als auf ihre Reduktionsfähigkeit gegenüber der Kohlensäure. Der Abbrand eines Versuches war noch halb so gross wie vorher. Diese Erscheinung stimmt mit der Beobachtung Koppers⁶⁰⁾ überein, der bei nacherhitzten Halbkoksen einen unverhältnismässig grossen Anstieg des Zündpunktes im Vergleich zur allgemeinen Reaktionsfähigkeit fand.

⁶⁰⁾ l. c.

Diese Aenderung deutet darauf hin, dass die Einbusse an Verbrennlichkeit teilweise durch eine Oberflächenänderung, wahrscheinlich Gra-

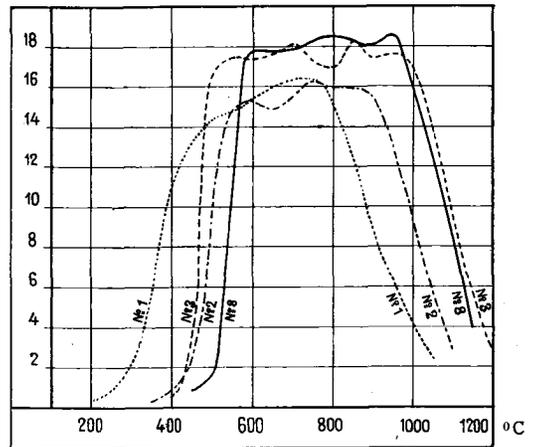


Fig. 11.
Kohlensäurediagramme verschiedener nacherhitzter Kokssorten.

- No. 1 Buchenholzkohle 3 Std. 1200° erhitzt
- " 2 Franz. Zechenkoks 3 " " "
- " 3 Ruhrkoks „Prosper“ 3 " " "
- " 8 Methankohlenstoff 15 " " "

phitierung, hervorgerufen wird, die sich dann bei der zuerst auftretenden Kohlensäurebildung stärker bemerkbar macht als bei der nachfolgenden Reduktion. Der aufsteigende Ast der

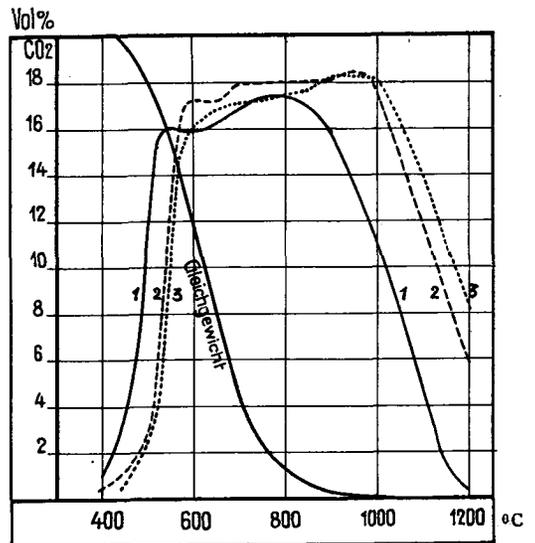


Fig. 12.
Einfluss der Windgeschwindigkeit auf das Kohlensäurediagramm.

- 1. Windgeschwindigkeit = 7 l/Std.
- 2. " " = 15 " "
- 3. " " = 25 " "

Einfluss verschiedener Versuchsbedingungen auf das Kohlensäurediagramm. Tabelle 14

Temperatur °C	Windgeschwindigkeit l/Std.			Schichthöhe cm		Korngrösse mm					
	Franz. Giessereikoks No. 7			Franz. Giessereikoks No. 7		Buchenholzkohle No. 1			Oberschles. Zechenkoks No. 6		
	7	15	25	4	8	3/5	1/3	0,9/1	3/5	1/3	0,9/1
100	—	—	—	—	—	0,2	—	—	—	—	—
150	—	—	—	—	—	0,5	—	0,5	—	—	—
200	—	—	—	—	—	5,4	4,8	2,9	—	—	—
250	—	—	—	—	—	9,5	10,1	—	—	—	—
300	—	—	—	—	—	12,9	—	13,8	—	—	0,4
350	—	—	—	—	—	15,2	15,3	15,8	—	0,4	0,5
400	1,1	0,4	—	—	0,7	16,8	17,2	17,5	1,4	0,8	1,2
450	3,5	1,1	0,6	—	0,8	17,4	18,1	18,3	2,3	2,7	3,6
500	11,0	2,9	2,4	0,6	2,3	18,1	18,2	18,8	12,8	13,7	15,5
550	16,1	12,2	10,7	3,7	9,4	17,9	18,4	18,7	16,3	16,1	16,8
600	15,9	17,3	16,2	10,6	17,1	18,0	18,4	18,5	—	16,4	16,6
650	16,3	17,2	16,9	16,8	16,3	17,5	17,9	17,9	16,3	16,2	16,6
700	17,0	18,0	17,2	16,7	17,5	16,4	16,6	16,4	16,2	16,7	17,5
750	17,4	18,0	17,3	16,8	17,9	14,0	15,2	14,0	17,1	16,9	17,5
800	17,4	18,1	17,5	16,7	17,9	12,1	11,9	10,0	17,7	16,9	17,0
850	16,9	18,1	17,7	16,5	18,0	9,3	9,0	—	17,8	16,7	16,2
900	15,8	18,2	18,3	17,0	17,9	7,3	6,8	3,1	17,6	16,4	14,7
950	13,4	18,5	18,3	17,1	17,9	5,0	4,1	—	17,0	16,4	13,5
1000	11,5	17,7	18,1	16,8	17,6	2,5	1,7	0,3	14,8	14,9	11,8
1050	7,8	—	16,3	16,4	16,1	—	—	—	9,5	10,3	8,2
1100	4,5	12,2	14,2	14,4	12,2	—	—	—	4,0	3,3	3,6
1150	1,5	9,0	11,0	12,7	8,4	—	—	—	0,7	0,4	0,4
1200	0,3	5,9	8,3	11,5	5,5	—	—	—	0,2	—	—
1250	—	—	—	—	2,1	—	—	—	—	—	—

Kohlensäurekurve der Holzkohle ist etwa um 130°, der absteigende um 60° Grad nach rechts verschoben. Das Diagramm des französischen Zechenkokes hat sich ebenfalls im Sinne einer Verringerung der Reaktionsfähigkeit nach rechts verschoben, und zwar um etwa 50°. Der Abbrand ist ebenfalls um die Hälfte kleiner geworden. Der schwerverbrennliche Ruhrkoks «Prosper» hat sein Verhalten gegen Luft kaum geändert. Das drückt sich wieder im Abbrand aus, der gleich geblieben ist. Beim Methankohlenstoff war eine Aenderung nicht wahrscheinlich. Die Probe stellte praktisch reinen Graphit dar, der weder eine innere noch äussere Aenderung erwarten liess. Es zeigte sich aber eine Umwandlung im Sinne einer Zunahme der Reaktionsfähigkeit; das Kohlensäurediagramm verschob sich um etwa 50° Grad nach links. Dieser Umstand ist wahrscheinlich auf eine Vergrösserung der angreifbaren Oberfläche durch Bildung feiner Risse zurückzuführen. Die mikroskopische Prüfung scheint dies zu bestätigen. Die Tatsache, dass sich seine Kurve mit der des Ruhrkokes «Prosper» deckt, zeigt, dass die Porosität des letztern nicht zur Geltung kommt. Diese unterschiedlichen Folgen der Ueberhitzung können nicht durch Entgasung allein erklärt werden; bei Holzkohle z. B. kommt

Entgasung unter Zersetzung in Betracht. Die absteigenden Kurvenäste der Kohlensäurediagramme verlaufen annähernd parallel im Gegensatz zu den auf Fig. 9 dargestellten Versuchen mit den ursprünglichen Proben. Jener abweichende Kurvenverlauf ist also hauptsächlich damit zu erklären, dass die Verbrennung von einer schwächeren oder stärkeren Entgasung begleitet wurde.

Um einen Einblick in die Bedeutung der verschiedenen Versuchsbedingungen für das Kohlensäurediagramm zu erhalten, wurden Untersuchungen auch nach dieser Richtung hin ausgeführt. In mehreren Versuchsreihen wurde der Einfluss wechselnder Windgeschwindigkeit, der Schichthöhe und Korngrösse festgestellt. Die Resultate sind in der Tabelle 14 vereinigt. Für die Geschwindigkeit (Fig. 12) geht daraus folgendes hervor: Wird die Windgeschwindigkeit langsam gesteigert, so steigen auch die Reaktionstemperaturen. Der Einfluss ist anfänglich gross, verkleinert sich aber und strebt schliesslich Null zu. Ein Vergleich mit der Kohlensäurekohlenoxydgleichgewichtskurve macht dieses Abhängigkeitsverhältnis noch anschaulicher. Auffallend ist, dass der Beginn der Verbrennung weniger beeinflusst wird als die Kohlenoxydbildung. Bei der Schichthöhe konnten die

Verhältnisse nicht so genau untersucht werden, da ihr durch die Arbeitsmethode enge Grenzen gesetzt waren; beim Versuch mit 4 cm macht sich schon zu starker Abbrand bemerkbar. Die Korngrösse wurde variiert von 0,9/1 mm, 1/3 mm bis 3/5 mm. Im Vergleich zur Windgeschwindigkeit tritt ihr Einfluss stark zurück. Man kann sagen, dass unter den angewandten Versuchsverhältnissen neben der Reaktionsfähigkeit des Kokes selbst, am meisten die Windgeschwindigkeit die Zusammensetzung der Rauchgase beeinflusst.

Reaktionsfähigkeit im Kohlensäurestrom.

Die bisherigen Versuche haben gezeigt, dass Zündpunkt und Reduzierfähigkeit bei verschiedenen verkokten Brennstoffen nicht unbedingt parallel gehen. Aus zwei Fällen ging weiter

Bestimmung der Reaktionsfähigkeit im Kohlensäurestrom. (Volumprozent CO₂) Tab. 15

Temperatur °C	Buchenholzkohle No. 1	Franz. Zechenkoks No. 2	Ruhrkoks „Prosper“ No. 3	Methankohlenstoff No. 8	Franz. Giessereikoks No. 7
350	98,2	—	—	—	—
400	98,3	—	—	—	—
450	98,0	—	—	—	—
500	97,5	—	—	—	—
550	96,0	—	—	—	—
600	93,1	—	—	—	98,4
650	88,1	98,0	98,3	—	98,5
700	79,7	97,2	98,2	99,0	98,2
750	62,0	91,6	98,0	97,9	97,3
800	47,2	80,3	97,2	97,7	96,2
850	32,8	57,0	93,3	95,2	92,8
900	22,5	33,9	84,7	90,2	85,4
950	10,9	11,8	66,1	79,7	73,3
1000	4,7	5,8	46,2	62,6	58,8
1050	1,7	2,0	24,6	42,5	44,8
1100	—	0,9	14,4	24,2	34,6
1150	—	—	5,5	12,7	17,4
1200	—	—	1,9	6,9	8,9
1250	—	—	—	4,6	—

hervor, dass aus der Temperatur, bei der die Kohlensäurereduktion einsetzt, nicht ohne weiteres auf die Reaktionsfähigkeit bei höherer Temperatur geschlossen werden kann. Dieses Verhalten wurde noch an einer Methode untersucht, die auf der Kohlensäurereduktion allein beruht. Fischer⁸⁷⁾ und seine Mitarbeiter haben ein Verfahren zur Bestimmung der Reaktionsfähigkeit ausgearbeitet, in dem sie die Temperatur bestimmen, bei der die Kohlenoxydbildung einsetzt. Sie verfahren im Prinzip so, dass sie einen langsamen Kohlensäurestrom über Koks leiten, der von aussen in regelmässiger Steigerung erhitzt wird, die Gase in einem Azotometer

⁸⁷⁾ l. c.

Strömungsgeschwindigkeit 5 l/Std. — Schichthöhe 8 cm.

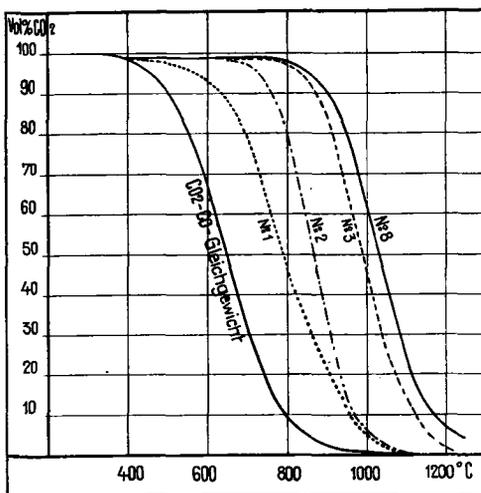


Fig. 13.

Bestimmung der Reaktionsfähigkeit im Kohlensäurestrom.

- No. 1 Buchenholzkohle
- " 2 Franz. Zechenkoks
- " 3 Ruhrkoks „Prosper“
- " 8 Methankohlenstoff

über 50prozentiger Kalilauge auffangen und die Temperatur bestimmen, bei der innert 10 Min. eine erhebliche Menge Gas ungelöst bleibt.

Um den Verlauf mit steigender Temperatur weiter zu verfolgen, benutzte ich die in Fig. 8 skizzierte Apparatur. Die Arbeitsmethode blieb gleich wie bei der Aufnahme des Kohlensäurediagrammes, nur dass die Lötstelle des Thermo-

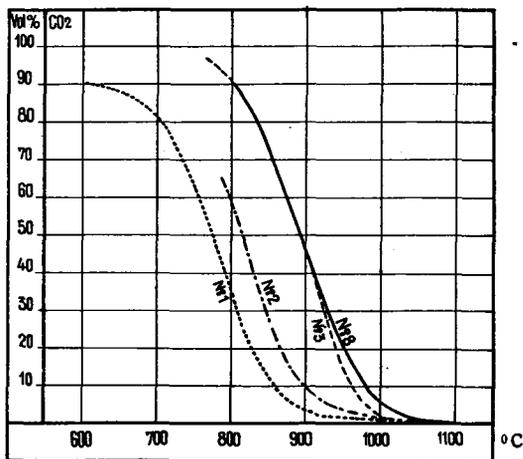


Fig. 14.

Kohlensäurediagramme aus den Versuchen in ruhender CO₂ ermittelt (30 Min.).

- No. 1 Buchenholzkohle
- " 2 Franz. Zechenkoks
- " 3 Ruhrkoks „Prosper“
- " 8 Methankohlenstoff

elements in die Mitte der Koksschicht verlegt und statt Luft Kohlensäure eingeblasen wurde. Diese wurde einer Bombe entnommen und zur Messung der Geschwindigkeit durch ein vorher für dieses Gas geeichtes Kapometer geschickt. Sie betrug 5 l in der Stunde. Untersuchungen wurden wieder Buchenholzkohle No. 1, französischer Zechenkoks No. 2, Ruhrkoks «Prosper» No. 3 und Methankohlenstoff No. 8.

Die Untersuchungsergebnisse sind in Tabelle 15 und Fig. 13 niedergelegt. Das Resultat ist dasselbe, wie bei den im Luftstrom aufgenommenen Kohlensäurediagrammen. Der Abbrand war unter den angegebenen Versuchsbedingungen durchwegs geringer als bei den Versuchen im Luftstrom. Bei der Holzkohle setzt die Kohlenoxydbildung schon bei zirka 450 Grad ein, nimmt aber nur langsam zu, infolge der relativ grossen Annäherung an den Gleichgewichtszustand. Der französische Zechenkoks beginnt etwa bei 650 Grad mit Kohlensäure zu reagieren. Die Reaktion schreitet mit steigender Temperatur bedeutend schneller fort als bei der Holzkohle; die beiden Kur-

ven konvergieren. Ruhrkoks «Prosper» und Methankohlenstoff verhalten sich normal. Sowohl im Luft- als auch im Kohlensäurestrom zeigte der Methankohlenstoff bei 1250 Grad noch mehrere Prozent Kohlensäure; die Kurve biegt um, der Einfluss der Temperatur auf den Kohlensäuregehalt nimmt plötzlich ab. Diese Störung scheint im Zusammenhang zu stehen mit dem Zurückbleiben der Kohlenoxydbildungsgeschwindigkeit mit Methankohlenstoff bei hoher Temperatur in den Versuchen mit ruhender Kohlensäure (Fig. 7). Die betreffenden Versuche sind in Fig. 14 in leicht vergleichbarer Form dargestellt.

Bei allen Reaktionsversuchen konnte beobachtet werden, dass ein Teil der Koksproben sein äusseres Aussehen veränderte, indem sie sich oberflächlich schwärzten. Je länger und höher erhitzt wurde, desto mehr Partien wurden davon ergriffen. Wurde in neutraler Atmosphäre (Stickstoff) erhitzt, blieb die Veränderung aus. Sie wird also durch Zersetzung von Kohlensäure hervorgerufen.

D. Zusammenfassung.

1. Das Kohlensäurekohlenoxyd-Gleichgewicht wurde zwischen 490 und 1200 Grad unter Zuhilfenahme einer Mikroanalysemethode einer Neubestimmung unterworfen. Diese ergab im Gegensatz zu Mayer und Jakoby, deren Bestimmung als die zuverlässigste galt, bei hohen und tiefen Temperaturen Werte, die auf einer einzigen Kurve liegen.
2. An mehreren Koksen, Holzkohle und Methankohlenstoff wurde in ruhender Kohlensäure im Luft- und im Kohlensäurestrom bei verschiedenen Temperaturen die Reak-

tionsfähigkeit untersucht. Es wurde gezeigt, dass sie mit steigender Temperatur nicht bei allen Proben in gleichem Massstabe zunimmt und dieses Verhalten auf katalytischen Einfluss der Asche zurückgeführt. Zur Beurteilung eines Koks genügt es demnach nicht, das Verhalten bei einer bestimmten Temperatur herauszugreifen; insbesondere kann die Entzündungstemperatur nicht als einwandfreies Mass für das Verhalten eines Koks bei höheren Temperaturen gelten.

CURRICULUM VITÆ.

Ich, Gustav Bodmer, wurde am 27. Februar 1901 als Sohn des Gustav Bodmer und der Aline, geb. Koller, in Zürich geboren. Ich besuchte in meiner Vaterstadt Primarschule und Realgymnasium. Nach bestandener Matura, im Herbst 1919, trat ich an die E. T. H. über, die ich im Herbst 1923 mit dem Diplom eines Ingenieur-Chemikers verliess. Seit dieser Zeit war ich an der Eidg. Prüfungsanstalt für Brennstoffe mit der Ausführung meiner Promotionsarbeit beschäftigt.