

## Über das Verhalten des Schwefels der Kohlen bei ihrer trocknen Destillation.

Von Prof. Dr. F. FOERSTER und Dr.-Ing. W. GEISLER.

Aus dem anorganisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden.  
(Eingeg. 21./3. 1922.)

Der Schwefel ist sowohl in der Steinkohle wie in der Braunkohle zum Teil als Pyrit (unter Umständen auch als Markasit), zum Teil in Bindung an die Kohlenstoffsubstanz, als „organischer“ Schwefel enthalten, höchstens geringfügige Mengen von Sulfatschwefel kommen daneben vor.

Bei der Verkokung der Steinkohle bei etwa 1000°, wie sie in den Gasanstalten und Kokereien betrieben wird, und die im folgenden kurz als „Kokerei“ bezeichnet sei, entweicht, wie lange bekannt ist<sup>1)</sup>, etwa die Hälfte des Schwefels mit den Gasen, und von der anderen Hälfte verbleiben etwa neun Zehntel im Koks, weniger als ein Zehntel tritt in den Teer über. In den Gasen ist der Schwefel nahezu ausschließlich als Schwefelwasserstoff vorhanden; nur 3 bis 6% des vergasteten Schwefels treten als Schwefelkohlenstoff in den späteren Stadien der Kokerei auf, und zwar durch sekundäre Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die glühende Kohle.

Unterwirft man die Steinkohle der Urverkokung bis 500°, so bleiben nahezu 70% ihres Schwefelgehalts im Halbkoks; in den Urteer geht etwa der gleiche geringe Anteil wie in den Kokereiteer über, während der Rest als Schwefelwasserstoff entweicht. Dieser macht in den jetzt in weit geringerer Menge als bei der Kokerei auftretenden Gasen einen verhältnismäßig hohen Bruchteil aus, indem er z. B. bei Gaskohlen mit 1,1 bis 2% Schwefel im Laufe der Urverkokung von 6 auf 1% im Gase herabgeht, im Mittel 2 bis 3% der Schwefelgase dieser Kohlen beträgt<sup>2)</sup>, während die Kokereigase davon im Durchschnitt nur etwa 1% enthalten.

Der Urverkokung der Steinkohle steht im Wesen die Verschmelzung der Braunkohle nahe; auch hier entweicht reichlich Schwefelwasserstoff, so daß in den Schwefelgasen davon 2 bis 3% gefunden sind<sup>3)</sup>, auch der Teer enthält Schwefel. Genauere Untersuchungen über die Verteilung des Schwefels zwischen den einzelnen Schwefelprodukten, Gas, Teer und Koks, sind bisher scheinbar nicht veröffentlicht.

Eine gründliche Kenntnis über das Verhalten des Schwefels der Kohlen, zumal bei ihrer Entgasung, ist für die Beurteilung der Fragen nach der Gewinnung des Schwefels aus der Kohle oder seiner tunlichst weitgehenden Entfernung aus den Entgasungsprodukten unerlässlich. Zur klaren Beurteilung der Sachlage ist es dabei aber nötig, nicht nur das Verhalten des gesamten Schwefels, sondern auch das jeder seiner beiden Hauptformen, des Pyritschwefels und des organischen Schwefels, bei den Entgasungsvorgängen zu kennen. Bei Beginn unserer Untersuchungen war hierüber kaum etwas bekannt. Im Verlaufe unserer Arbeit erschienen aber mehrere Mitteilungen von A. R. Powell<sup>4)</sup>, welche an einigen nordamerikanischen Steinkohlen sehr wichtige Beiträge zur Lösung der eben genannten Frage erbrachten. Sie bestätigten in erheblichem Maße unsere für die Steinkohle schon abgeschlossenen Versuche. Da wir aber auch in einer wichtigen Hinsicht zu einem abweichenden Ergebnis gelangt sind, und andererseits auch die Braunkohle für unsere Untersuchungen herangezogen haben, wird eine Mitteilung unserer Erfahrungen wohl nicht überflüssig sein.

### a) Das Verhalten des Pyrit- und des organischen Schwefels der Steinkohle bei der Entgasung.

Als Material für die Untersuchung diente eine aus dem Oelsnitzer Gebiete stammende Gaskohle, deren Verhalten bei der Urverkokung durch vorangehende Untersuchungen<sup>5)</sup> eingehend studiert war. Da sich hierbei gezeigt hatte, daß diese Kohle sich mit Gaskohlen anderer Herkunft sehr nahe gleich verhielt, durften wir die an unserer Kohle erhaltenen Ergebnisse als wenigstens für Gaskohlen kennzeichnend ansehen.

Die Kohle enthielt 8,2% Asche und 5,99% Feuchtigkeit und gab für wasser- und aschefreie Substanz: C 82,5 5,2 1,90 1,93% und einen oberen Heizwert von 8430 WE. Diese Werte kennzeichnen unsere Kohle als normale Gaskohle. Der Schwefelgehalt wird im folgenden immer auf die trockene, aber noch aschehaltige Kohle bezogen; so ausgedrückt, enthielt also die Kohle insgesamt 1,78% S.

Bei der Bestimmung des gesamten Schwefels bedienten wir uns des bekannten Verfahrens von Eschka, bei dem die Kohle in Mischung mit Magnesia verascht wird, und in der Lösung der erhaltenen Fritte nach

einer Nachoxydation mit Wasserstoffsuperoxyd der Schwefel als Bariumsulfat gefällt wird.

Für die Bestimmung der einzelnen Formen des Schwefels in der Kohle und im Koks haben wir den von A. R. Powell und S. W. Parr<sup>6)</sup> angegebenen Untersuchungsgang als für Steinkohle sehr zuverlässig befunden. Für die Untersuchung des Kokes ist dabei neben dem Pyrit-, dem Sulfat- und dem organischen Schwefel noch der Sulfidschwefel zu berücksichtigen, d. h. der in Gestalt von FeS vorhandene, durch Salzsäure als Schwefelwasserstoff austreibbare Schwefel.

Es wurde folgendermaßen verfahren: War Sulfidschwefel zugegen, so wurden 5 g Substanz eine Stunde mit 100 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,05 im langsamen Kohlendioxydstrom gekocht und die entweichenden Gase in Cadmiumacetatlösung oder alkalische 3%ige Perhydrollösung geleitet und dort nach Umsetzung des CdS zu CuS dieses, hier nach Aufkochen und Ansäuern das mit Bariumchlorid fällbare Bariumsulfat gewogen.

Die im Destillationsgefäß zurückgebliebene Lösung gab, nach der Filtration und Entfernung des Eisens mittels Ammoniak, auf Ansäuern durch Fällung mit Bariumchlorid den Sulfatschwefel.

Zur Ermittlung des Pyritschwefels wird der von den beiden vorangehenden Untersuchungen verbliebene extrahierte Rückstand vier Tage bei Zimmertemperatur mit verdünnter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,20 behandelt, die erhaltene Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, nach Ansäuern mit Salzsäure das Eisen als Ferrihydroxyd und dann die Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt. Bei unserer Kohle standen die so gefundenen Mengen Eisen und Schwefel stets in dem der Formel FeS<sub>2</sub> entsprechenden Verhältnis; ein Angriff des organischen Schwefels durch die Salpetersäure trat also nicht ein.

Durch Abzug der anorganischen Formen des Schwefels vom Gesamtschwefel wurde der organische Schwefel gefunden. Powell und Parr haben in diesem noch den durch 20stündiges Erhitzen der Kohle mit Phenol extrahierbaren „Harzschwefel“ von dem dabei zurückbleibenden „Humusschwefel“ unterschieden. Wir haben von dieser Teilung des organischen Schwefels abgesehen.

Um zunächst festzustellen, wie sich die verschiedenen Formen des Schwefels der Kohle bei der Urverkokung bei 500° und bei der Kokerei bei 1000° verhalten, wurde Halbkoks, wie er im Drehtrommelapparat von F. Fischer und W. Glud<sup>7)</sup> aus unserer Kohle erhalten war, und ein durch vierstündiges Erhitzen von dieser im Windofen bei mindestens 1000° erhaltener Kokereikoks mit der Ausgangskohle verglichen. Folgende Ergebnisse wurden dabei erhalten:

Gehalt an	Kohle	Halbkoks (Ausbeute 74,2%)	Kokereikoks (Ausbeute 63,5%)
Gesamtschwefel . . . . . %	1,78	1,66	1,58
Pyritschwefel . . . . . %	0,92	0,55	0,03
Sulfidschwefel . . . . . %	—	0,05	0,46
Sulfatschwefel . . . . . %	0,10	0,04	0,02
Organischer Schwefel . . . . . %	0,76	1,02	1,07

Zur vollen Bewertung dieser Ergebnisse gelangt man, wenn man unter Berücksichtigung der bei der Verkokung erhaltenen Ausbeuten die in den Koks gefundenen Mengen der einzelnen Schwefelformen auf die Menge des ursprünglich in der Kohle vorhandenen Gesamtschwefels bezieht. Dann ergibt sich:

	Bei der Urverkokung		Bei der Kokerei	
	sind verschwunden			
	von 100 Teilen des gesamten Kohlen- schwefels	von 100 Teilen der betr. in der Kohle vor- handenen Schwefelart	von 100 Teilen des gesamten Kohlen- schwefels	von 100 Teilen der betr. in der Kohle vor- handenen Schwefelart
Gesamtschwefel .	30,9	30,9	43,8	43,8
Pyritschwefel . .	28,7	55,0	50,5	98,0
Sulfidschwefel .	— 2,3	—	— 16,3	—
Sulfatschwefel . .	3,9	70,0	5,1	90,0
Organ. Schwefel .	0,60	1,3	4,5	10,5

Man erkennt, daß von den Verkokungsvorgängen in erster Linie die anorganischen Formen des Schwefels betroffen werden, der organische Schwefel dagegen in seiner Menge nur wenig verändert wird.

<sup>1)</sup> Wright, Journ. of Gaslighting 52, 169 [1888]; R. Witzeck, Journ. f. Gasbel. 46, 21, 41, 67, 84, 144, 164, 185 [1903]; O. Simmersbach, Stahl und Eisen 1913, II, 51.

<sup>2)</sup> K. Pfefferkorn, Dipl.-Arbeit Dresden 1921.

<sup>3)</sup> B. Gräfe, Laboratoriumsbuch für die Braunkohlenteerindustrie S. 39; A. Viehoff und E. Czako, Journ. f. Gasbel. 63, 381 [1920].

<sup>4)</sup> Journ. Ind. Engin. Chem. 12, 887 und 1069 [1920].

<sup>5)</sup> F. Foerster, Brennstoffchemie 2, 33, 65 [1921].

<sup>6)</sup> Bull. Americ. Inst. Mining Engineers 1919, 2041; A. R. Powell, Journ. Ind. and Engin. Chem. 12, 887 [1920].

<sup>7)</sup> Ges. Abhandlg. z. Kenntnis d. Kohle. Bd. I, S. 122; Bd. III, S. 1, 248, 270.

In seiner Art aber wird er stark verändert, insofern, wie Powell fand und wir bestätigten, der organische Schwefel schon beim Erhitzen der Kohle auf 500° seine vorher vorhandene Fähigkeit, aus der mit konzentrierter Salpetersäure vorbehandelten Kohle in konzentriertes Ammoniak überzugehen, vollständig verliert.

Daß der Sulfatschwefel beim Verkoken schon bei 500° und noch mehr bis 1000° weitgehend verschwindet, kann nicht wundernehmen. Durch die reduzierende Wirkung der Kohle muß er in Sulfidschwefel übergehen. Die gleiche Umwandlung sollte man für die Hälfte des Pyritschwefels erwarten, wenn dieser sich nach  $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeS} + \text{S}$  zersetzt, und der freiwerdende Schwefel durch eine Folgereaktion als  $\text{H}_2\text{S}$  vergast würde. Während aber bei der Kokerei von 100 Teilen des Gesamtschwefels 50,5 Teile Pyritschwefel, d. h. 98% des ursprünglich vorhandenen, verschwinden, finden sich statt der danach und aus der Reduktion des Sulfatschwefels zu erwartenden  $25,2 + 5,1 = 30,3$  Teile nur 16,3 Teile Sulfidschwefel als neu entstanden im Koks vor. Es ist also auch ein erheblicher Teil des Sulfidschwefels während der Verkokung in Schwefelwasserstoff übergegangen.

Noch stärker zeigt sich das Verschwinden des Sulfidschwefels bei der Urverkokung bei 500°. Die von ihm im Halbkoks gefundene Menge ist hier noch kleiner als die des verschwundenen Sulfatschwefels, so daß dem verbrauchten Pyritschwefel überhaupt kein Sulfidschwefel mehr entspricht. Die Urverkokung fand im Strome überhitzten Wasserdampfes statt; es ist daher sehr wahrscheinlich, daß das Ferrosulfid der Wirkung des Wasserdampfes, etwa durch den Vorgang  $\text{FeS} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{FeO} + \text{H}_2\text{S}$  unterlag, einen Vorgang, der, wie Versuche an Ferrosulfid allein zeigten, in der Tat — wenn auch anscheinend nicht ganz so einfach, wie es die Gleichung angibt — bei 500° vor sich geht. Bei der Kokerei kann der aus der Kohle durch ihre Zersetzung freiwerdende Wasserdampf eine ähnliche Rolle spielen. Es besteht auch die Möglichkeit, daß der Sulfidschwefel durch den bei der Verkokung auftretenden Wasserstoff nach  $\text{FeS} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe} + \text{H}_2\text{S}$  fortgeführt wird. Metallisches Eisen konnte aber — im Einklange mit Beobachtung von Powell — weder im Halbkoks noch im Kokereikoks durch dessen Behandlung mit Kupfersulfatlösung nachgewiesen werden; wenn wirklich jener Vorgang von maßgebendem Einflusse wäre, müßte also das dabei entstandene freie Eisen vom Wasserdampf restlos oxydiert worden sein.

Um die besondere Wirkung der Wasserdampfdestillation bei der Urverkokung auszuschließen, wurde diese nunmehr auch im trockenen und sauerstofffreien Stickstoff durchgeführt.

Dazu diente ein elektrisch heizbarer Röhrenofen, in welchem je 12 bis 17 g der bei 105° gut getrockneten Kohle sowohl bei 400 bis 450° wie bei 500 bis 550° verkocht wurden, während Stickstoff, der durch glühendes Kupfer vom Sauerstoff befreit und dann durch ein langes Chlorcalciumrohr getrocknet war, langsam durch die Apparatur strömte. Es wurde schnell auf die Anfangstemperatur 400° oder 500° eingestellt, dann langsam auf die Endtemperatur 450° oder 550° gesteigert und schließlich diese Temperatur zwei Stunden lang gehalten. Die Destillationsprodukte traten zuerst in einen kleinen, in kaltem Wasser stehenden Kolben, der als Teerabscheider diente, und gelangten alsdann in die zur Zurückhaltung des in den Gasen abgehenden Schwefels bestimmten Vorlagen. Bei jeder Temperatur wurden zwei Versuche ausgeführt; bei dem einen befand sich Cadmiumacetatlösung in den Vorlagen, beim anderen alkalisches Wasserstoffsuperoxydlösung. Im ersteren Falle wurde der Schwefelwasserstoff, vielleicht neben Spuren von Merkaptanen, im letzteren der gesamte Schwefel der Gase einschließlich etwa mitgeführtem elementarem Schwefel zurückgehalten. Nur bei den Verkokungen bei 500 bis 550° zeigte sich zwischen den bei beiden Versuchen im Gase gefundenen Schwefelmengen ein geringes Mehr in den mit Wasserstoffsuperoxyd beschickten Vorlagen.

Die Schwefelwasserstoffentwicklung begann, wie es schon Burgeß

Verkokungs- temperatur	Auf 100 Teile Kohle betrug			Auf 100 Teile Kohlen- schwefel betrug	
	der ge- samte Schwefel im Gase	der als $\text{H}_2\text{S}$ im Gase ent- haltene Schwefel	der Gewichts- verlust	d. gesamte Schwefel im Gase	der als $\text{H}_2\text{S}$ im Gase enthal- tene Schwefel
400—450°	0,47	0,47	17,5	26,4	26,4
500—550°	0,58	0,55	24,7	32,6	30,5

Gehalt des bei 500 bis 550° erhaltenen Halbkoks an den einzelnen Schwefelformen.

Art des Schwefels	Der Halbkoks enthält		Die ursprüng- liche Kohle enthält in 100 Teilen
	in 100 Teilen	auf 100 Teile der ange- wandten Kohle	
Gesamtschwefel . . . . .	1,55	1,17	1,78
Pyritschwefel . . . . .	0,19	0,15	0,92
Sulfidschwefel . . . . .	0,29	0,22	—
Sulfatschwefel . . . . .	0,06	0,04	0,10
Organischer Schwefel . . . . .	1,01	0,76	0,76

und Wheeler<sup>9)</sup> gefunden hatten, gegen 300°, während die ersten Teerdämpfe bei 370 bis 380° auftraten; bei etwa 450° zeigte die Schwefelwasserstoffentwicklung ihre größte Intensität. Der im Rohr zurückgebliebene und im Stickstoffstrom erkaltete Halbkoks wurde bei den bei 500 bis 550° ausgeführten Versuchen wieder auf die verschiedenen Schwefelformen hin analysiert. Die erhaltenen Ergebnisse sind in vorstehenden Übersichten zusammengestellt.

Diese Versuche lehren, daß die Benutzung von überhitztem Wasserdampf bei der Urverkokung der Steinkohle auf den Verlauf der Entschwefelung keinerlei maßgebenden Einfluß hat. Bei der Destillation bis 520° im Drehtrommelapparat wurden 31%, im Stickstoffstrom bis 550° 32,6% des gesamten Schwefels der Kohle entfernt. Während der organische Schwefel seine Menge nicht merklich veränderte, war wieder der Pyritschwefel die Quelle des abgegebenen Schwefelwasserstoffes.

Letzteres Ergebnis stimmt vollkommen mit den von Powell mitgeteilten Untersuchungsergebnissen überein, wie folgende Gegenüberstellung zeigt; sie bezieht sich auf eine von ihm besonders eingehend untersuchte, sehr schwefelreiche Tennessee-Steinkohle.

	Unsere Gaskohle.		Tennesseekohle.	
	Berechnet auf 100 Teile der trockenen Kohle, gab			
	die Kohle	der bei 500° bis 550° er- haltene Koks	die Kohle	der bei 500° erhaltene Koks
Gesamtschwefel . . . . .	1,78	1,17	4,25	2,95
Pyritschwefel . . . . .	0,92	0,15	1,75	0,31
Sulfidschwefel . . . . .	—	0,22	—	0,93
Sulfatschwefel . . . . .	0,10	0,04	0,71	0,01
Organischer Schwefel . .	0,76	0,76	1,79	1,70
Verflüchtigter Schwefel .	—	0,61	—	1,30
Summa:	1,78	1,78	4,25	4,25

Der Vergleich des Sulfidschwefels, wie er zu erwarten wäre, wenn das aus dem Pyrit nach  $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeS} + \text{S}$  und das aus der Reduktion des Sulfatschwefels entstehende Sulfid unverändert blieben, mit dem wirklich gefundenen ergibt folgendes:

I. Unsere Kohle		II. Tennesseekohle	
Pyrit-S zersetzt . . 0,77	{ 0,385 Sulfid-S 0,385 flüchtiger S	Pyrit-S zersetzt . . 1,44	{ 0,72 Sulfid-S 0,72 flüchtiger S
Sulfid-S im Koks . 0,22	0,61 tatsächlich	Sulfid-S im Koks . 0,93	1,30 tatsächlich
Sulfat-S reduziert . 0,06	verflüch- tigter S	Sulfat-S reduziert . 0,70	verflüchtig- ter S
Sulfid-S aus Pyrit . 0,16		Sulfid-S aus Pyrit . 0,23	
Fehlbetr. — 0,225	+ 0,225 Übersch.	Fehlbetr. — 0,49	+ 0,58 Übersch.

Während bei unserer Kohle der Überschuß an verflüchtigtem Schwefel sich mit dem Fehlbetrag an Sulfidschwefel deckt, ist ersterer bei Powells Versuchen etwas größer, entsprechend dem bei diesen hervortretenden kleinen Verlust an organischem Schwefel. Dies dürfte das richtigere sein, da stets auch der Teer etwas Schwefel enthält; für unsere Kohle wurden im Urteer höchstens 4% ihres Schwefelgehalts gefunden<sup>9)</sup>. Der diesem entsprechende kleine Betrag von höchstens 0,06 Teilen, um die der organische Schwefel bei unseren Versuchen vermindert, der verflüchtigte Schwefel vermehrt erscheinen müssen, ist jedenfalls durch die Versuchsfehler verdeckt worden.

Worauf es bei diesen Versuchen aber wesentlich ankommt, ist die Feststellung, daß auch ohne Wasserdampfzufuhr ein überwiegender Teil des aus Pyrit und Sulfat primär gebildeten Sulfids unter Abgabe von Schwefelwasserstoff verschwindet. Darum bleiben aber die eben zur Erklärung dieser Erscheinung erörterten Möglichkeiten durchaus bestehen; denn bei der Destillation der Steinkohle bilden sich stets sehr beträchtliche Mengen Wasser durch die Zersetzung der in ihnen vorkommenden sauerstoffhaltigen Stoffe, die für die beobachtete weitgehende Zerlegung des Schwefeleisens völlig genügen. Auf die nahe Beziehung der Abgabe von Schwefelwasserstoff zu der des Wasserdampfes bei der Verkokung der Kohle deutet auch schon die Erfahrung<sup>10)</sup>, daß dabei die Hauptmengen beider Stoffe etwa gleichzeitig von der Kohle abgegeben werden.

Die Einwirkung von Wasserdampf auf Koks in der Hitze ist im Hinblick auf die dabei erwartete Entschwefelung des Koks vom technischen Standpunkte aus schon oft untersucht worden. Es hat sich dabei gezeigt, daß der Angriff des Wasserdampfes auf den Koks-schwefel recht schwierig vonstatten geht, und um erheblich wirksam zu sein, Temperaturen erfordert, bei denen der Wassergasprozeß schon stark einsetzt, eine gründliche Verminderung des Schwefels ohne große Verluste an Kohlensubstanz auf diesem Wege nicht möglich ist<sup>11)</sup>. Es lag der Gedanke nahe, daß die große Reaktionsträgheit des

<sup>9)</sup> Journ. Chem. Soc. 105, 137—139 [1914].

<sup>10)</sup> K. Pfefferkorn, a. a. O.

<sup>11)</sup> Vgl. Simmersbach, Kokschemie, S. 86.

<sup>12)</sup> P. Wolff, Dissert. Aachen 1904.

durch Erhitzen der Steinkohle auf 500° veränderten organischen Schwefels die Ursache für dieses Verhalten ist.

Um dies zu prüfen, wurde sowohl der im Drehtrommelapparat erhaltene Halbkoks wie der von uns im Tiegel hergestellte Kokereikoks bei 600° und 700° der Einwirkung eines Wasserdampfstromes ausgesetzt.

Der Koks wurde dazu in einem Porzellanschiffchen in ein nahtloses Nickelrohr gebracht, das in einem mit Asbest ausgefütterten Eisenrohr lag und durch Gasbrenner geheizt wurde. Es war auf einer Seite mit einem Stopfen aus Acheson-Graphit verschlossen, der das Dampfableitungsrohr und das Thermoelement trug, während auf der anderen Seite mittels einer Überfangmutter ein zu den Kondensationsvorlagen führendes Verjüngungsstück befestigt war. Der Dampf wurde in einem Blechtopf durch sorgfältig geregelte Erhitzung mit etwa gleichbleibender Geschwindigkeit von 200 bis 300 g/Std. entwickelt und unter gleichzeitigem Durchleiten von Stickstoff durch die Apparatur geführt. Der entweichende H<sub>2</sub>S wurde wieder in Cadmiumacetatlösung aufgefangen, während bei einem zweiten Versuch die als H<sub>2</sub>S und elementarer Schwefel übergehende Gesamtmenge des flüchtigen Schwefels in einer mit alkalischer Wasserstoffsulphoxydylösung beschickten Vorlage gesammelt wurden. Da sich zeigte, daß bei gegebener Temperatur die anfangs ziemlich lebhaft entwickelte H<sub>2</sub>S-Entwicklung nach einer Stunde fast unmerklich geworden war, wurde die zu untersuchende Koksprobe bei 600° eine Stunde im Wasserdampf erhitzt und der dabei verbleibende Koks nach Bestimmung seiner Gewichtsabnahme und nach Auswechslung der Vorlagen eine weitere Stunde bei 700° mit Wasserdampf behandelt. Beim Kokereikoks wurde die Behandlung bei 700° zweimal hintereinander vorgenommen. Am Schluß jeder Versuchsreihe wurde der Gesamtschwefelgehalt des Rückstandes bestimmt.

Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Versuchs-tempera-tur	Auf 100 Teile Koks Teile S vergast als		Gewichts-verlust auf 100 Teile Koks	Von 100 Teilen des anfänglichen Koks-schwefels Teile vergast als		Auf 100 Teile Koks gefundene Schwefel-abgabe
	H <sub>2</sub> S	insgesamt		H <sub>2</sub> S	insgesamt	
a) Halbkoks						
600°	0,695	0,812	10,3	41,9	48,9	1,05
700°	<u>0,101</u>	<u>0,189</u>	<u>14,3</u>	<u>6,1</u>	<u>11,4</u>	
	0,796	1,001	24,6	48,0	60,3	
b) Kokereikoks						
600°	0,262	0,413	1,9	16,6	26,1	0,73
700°	Spur	0,204	1,9	—	12,9	
700°	Spur	0,115	2,1	—	7,3	
	<u>0,262</u>	<u>0,732</u>	<u>5,9</u>	<u>16,6</u>	<u>46,3</u>	

Die qualitative Untersuchung der verbliebenen Koksrückstände zeigte diese praktisch frei von anorganisch gebundenem Schwefel; der im Koks noch vorhandene Schwefel war so gut wie vollständig organisch gebunden. Der organisch gebundene Schwefel ist also in der Tat gegenüber dem Angriff des Wasserdampfes von hoher Temperatur weit widerstandsfähiger als der anorganisch gebundene. Seine große Reaktionsträgheit zeigt sich zumal darin, daß, nachdem bei 600° eine etwa dem vorhandenen anorganischen Schwefel und dem Abbrande entsprechende Entschwefelung vor sich gegangen war, die weitere Entschwefelung, die nur noch in der Entfernung des organischen Schwefels bestehen konnte, trotz Steigerung der Temperatur auf 700° ungleich viel langsamer vonstatten ging.

Die durch Erhitzung mit Wasserdampf erreichbare Entschwefelung ist — in Bestätigung früherer Erfahrungen — aus den oben erwähnten Gründen eine recht unvollkommene. Sie ist freilich beim Halbkoks weit größer als beim Kokereikoks, da jener, zumal an anorganisch gebundenem Schwefel, weit reicher ist als dieser. Der gesamte Entschwefelungsgrad aber, der in beiden Fällen gegenüber der Ausgangskohle erreicht wird, ist etwa der gleiche. Er beträgt

bei der Urverkokung und nachfolgender Dampfbehandlung . .	72,6%	des anfänglichen
bei der Kokerei und nachfolgenden Dampfbehandlung . . . .	69,8%	Schwefels

Da ferner der Halbkoks weit poröser ist als der Kokereikoks, bietet jener dem Wassergasprozeß eine viel größere Oberfläche dar und erleidet also durch diesen Vorgang einen stärkeren Gewichtsverlust. Da aber bei der Urverkokung eine höhere Koksabgabe als bei der Kokerei erhalten wird, stehen auch die Gesamtverluste an Kohlenstoff, mit der die erreichte Entschwefelung erkauft wird, einander nicht allzufern: beim Halbkoks 41,1, beim Kokereikoks 40,3% vom ursprünglichen Kohlenstoffgewicht. Ob man an eine wirtschaftliche Ausnutzung der Entschwefelung des Koks durch Wasserdampf denken darf, kann hier nicht untersucht werden; wichtig wäre hierfür zunächst die Entscheidung der Vorfrage, wie weit die hier gemachten Erfahrungen auf den dichten, grobstückigen Hüttenkoks übertragen werden dürfen.

Für den näheren Einblick in die Vorgänge bei der Entschwefelung dürfte die aus den oben mitgeteilten Beobachtungen ersichende Tatsache nicht unwichtig sein, daß mit zunehmender Temperatur

dampf immer weniger Schwefel als Schwefelwasserstoff und immer mehr in elementarer Form mit sich fortführt. Hierfür sind mehrfache Gründe denkbar, vor allem wohl die Dissoziation des Schwefelwasserstoffs. Da diese Frage aber noch nicht genauer untersucht ist, soll nicht näher auf sie eingegangen werden.

Nach allem kann kein Zweifel darüber bestehen, daß der Wasserdampf, ob er zugeführt wird oder aus der Kohle entsteht, bei der Verkokung der Kohle für die Entfernung, zumal der anorganisch gebundenen Schwefelformen, eine ausschlaggebende Rolle spielt. Man überzeugt sich auch leicht hiervon, wenn man Pyrit in Mischung mit reinem Graphit bei 500° im Dampfstrom erhitzt. Aus einer etwa 10% Pyritschwefel enthaltenden Mischung wurden so in vier Stunden 80% in 2 × 4 Stunden 99,7% des gesamten Schwefels vergast. Powell scheint bei seinen Untersuchungen der Mitwirkung des Wasserdampfes keine entscheidende Bedeutung beigemessen zu haben. Dagegen hat er sein Augenmerk vor allem auf eine andere von ihm beobachtete, zweifellos ebenfalls sehr wichtige Tatsache gerichtet. Diese wird durch folgende, auf die oben schon erwähnte Tennesseekohle bezügliche Versuchsreihe erläutert, bei der diese Kohle bei verschiedenen Temperaturen entgast und die dabei eintretenden Veränderungen in den Formen des Schwefels bestimmt wurden. Bezogen auf 100 Teile der ursprünglichen Kohle wurden hierbei folgende Werte erhalten:

	Ursprüngliche Kohle	Nach 2 stündigem Erhitzen der Kohle auf				
		300°	400°	500°	600°	1000°
Pyritschwefel . . . .	1,75	1,75	1,42	0,31	0,00	0,00
Sulfatschwefel . . . .	0,71	0,55	0,44	0,01	0,01	0,00
Organ. Schwefel . . .	1,79	1,63	1,51	1,70	1,87	1,81
Sulfidschwefel . . . .	—	0,13	0,44	0,93	0,82	0,84
S als H <sub>2</sub> S verflüchtigt	—	0,19	0,39	1,20	1,39	1,44
S im Teer . . . . .	—	—	0,05	0,10	0,16	0,16

Ähnliche Ergebnisse erhielt Powell mit der Mehrzahl der anderen von ihm untersuchten Kohlen. Es zeigt sich dabei, daß der organisch gebundene Schwefel bei 400 bis 500° durch einen Mindestwert geht und daß er bei höherer Temperatur, und natürlich nur auf Kosten von anorganisch gebundenem Schwefel, vor allem von Sulfidschwefel, wieder ansteigt. Hierauf führt es Powell im wesentlichen zurück, daß der Sulfidschwefel stets weit niedriger gefunden wird als es nach dem verschwundenen Pyrit- und Sulfatschwefel zu erwarten wäre. Im Vergleich zum Fehlbetrag des Sulfids zeigt sich aber die Zunahme des organischen Schwefels durchgängig nur klein. Es erscheint uns deshalb nicht unbedenklich, allein auf eine Wechselwirkung zwischen Sulfidschwefel und Kohlenstoff das Verschwinden des ersteren zurückzuführen.

Daß aber eine solche Wechselwirkung eintreten kann, erscheint als sichere Tatsache. Sollte sie unmittelbar zwischen Schwefeleisen und Kohle vor sich gehen, so könnte der Vorgang, da metallisches Eisen im Koks nicht auftritt, nur in der Einwirkung von FeS auf die sauerstoffhaltigen Bestandteile der Kohle bestehen. Wahrscheinlicher ist es, daß er mittelbar vor sich geht durch den aus dem Schwefeleisen zunächst (wohl durch Wasserdampf) sich bildenden Schwefelwasserstoff, also nach:



Da aber Powell auch gefunden hat<sup>12)</sup>, daß der organisch gebundene Kohlenstoff bei hoher Temperatur auch mit Wasserstoff sich zu Schwefelwasserstoff umsetzt, wäre der Vorgang umkehrbar:



Das Auftreten dieses Gleichgewichts hätte zur Folge, daß die Entschwefelung des Koks durch Wasserstoff nur vor sich gehen kann, solange der Partialdruck des Schwefelwasserstoffs unter dem Gleichgewichtswert bleibt. Da aber der Schwefelwasserstoff schon an sich bei höheren Temperaturen nur in kleinen Konzentrationen neben seinen Komponenten bestehen kann, würde es eines großen Überschusses an Wasserstoff bedürfen, um den Schwefelwasserstoff immer in genügender Verdünnung zu halten. Andererseits ergäbe sich für den Kokereikoks, daß er um so mehr durch jenen Vorgang geschwefelt würde, je größer sein Gehalt an anorganischem und je kleiner an organischem Schwefel ist, daß es also für den Schwefelgehalt des Kokereikoks überhaupt weniger auf die Form des Schwefels in der Kohle als auf den Gesamtbetrag ihres Schwefelgehalts ankommt. Beide Folgerungen sind von Powell erörtert und durch seine Versuche bestens bestätigt worden. Aber das entkräftet nicht die von uns gewonnene Auffassung, daß der Wasserdampf bei der Entschwefelung der Kohle eine wesentliche Rolle spielt, und macht es nur erwünscht, daß die Erscheinungen an dem Gesichtspunkte, wie beide Vorgänge bei der Entschwefelung der Kohle zusammenwirken, weiter geprüft werden.

Verhalten des Pyrit- und des organischen Schwefels der Braunkohle bei der Entgastung.

Untersuchung gelangten eine böhmische Braunkohle von Ossegg und eine mitteldeutsche malmige Braunkohle aus der Gegend von

Halle, deren eine von der Grube der Riebeck'schen Montanwerke in Oberröblingen einen für diese Kohlenart normalen, deren andere aus den Gruben der elektrochemischen Werke in Ammendorf einen besonders hohen Schwefelgehalt aufwies. Die Kohlen wurden — die Ammendorfer nach vorausgehender Trocknung auf dem Dampfkessel — in einer Kugelmühle gemahlen und sorgfältig verschlossen aufbewahrt. Für unsere Zwecke genügt es, diese Kohlen, deren wesentliche Natur ja schon durch ihre Fundorte bezeichnet ist, außer durch ihren Schwefelgehalt noch durch den Gehalt an Feuchtigkeit, in dem sie zur Anwendung kamen, und durch ihren Gehalt an Asche sowie deren wichtigste Bestandteile zu kennzeichnen.

Gehalt an	Kohle von Ossegg	Kohle von Oberröblingen	Kohle von Ammendorf
Feuchtigkeit . . . . .	20,16	28,5	11,45
Asche . . . . .	7,92	10,65	13,06
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	0,66	0,15	0,47
CaO . . . . .	0,36	3,42	2,96
S . . . . .	0,756	3,15	4,77

Bei der Untersuchung auf die einzelnen Formen des Schwefels in der Kohle konnte für die Bestimmung von Sulfid- und Sulfat-schwefel wie bei der Steinkohle vorgegangen werden. Bei der Extraktion des Pyritschwefels mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20 zeigte sich, daß zumal aus den beiden mitteldeutschen Kohlen nicht unbedeutliche Mengen von Kohlenstoff, also jedenfalls auch von organischem Schwefel, in die Lösung übergehen, wie es nach dem bekannten Verhalten der Braunkohle gegen Salpetersäure nicht überraschen kann. Da eine Verminderung der Konzentration der Säure diese Schwierigkeit nicht ganz behob und zugleich keine sicher vollständige Pyritextraktion mehr erlaubte, wurde in der nach viertägigem Behandeln mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,20 erhaltenen Lösung sowohl das Eisen wie der Schwefel bestimmt und von letzterem nur so viel als Pyritschwefel angesprochen, als zum Eisen in dem der Formel FeS<sub>2</sub> entsprechenden Verhältnis stand. Bei der Ossegger Kohle war der gesamte in der Lösung gefundene Schwefel nur sehr wenig, bei den mitteldeutschen erheblich größer. Der organische Schwefel ergab sich wieder aus der Differenz der anorganischen Schwefelformen gegen den gesamten Schwefel.

Die für die einzelnen Formen des Schwefels erhaltenen Ergebnisse waren die folgenden:

Art des Schwefels	In der Kohle von Ossegg sind auf		In der Kohle von Oberröblingen sind auf		In der Kohle von Ammendorf sind auf	
	100 Teile Kohle	100 Teile Kohlen- schwefel	100 Teile Kohle	100 Teile Kohlen- schwefel	100 Teile Kohle	100 Teile Kohlen- schwefel
Gesamtschwefel . . . . .	0,756	100,0	3,15	100,0	4,77	100,0
Sulfatschwefel . . . . .	0,034	4,5	0,07	2,2	0,05	1,0
Sulfidschwefel . . . . .	Spur	—	Spur	—	—	—
Pyritschwefel . . . . .	0,267	35,3	0,02	0,6	0,15	3,2
Organischer Schwefel . . . . .	0,455	60,2	3,06	97,2	4,57	95,8

Während in der böhmischen Braunkohle ein beträchtlicher Teil des Schwefels als Pyrit vorliegt, enthalten die mulligen mitteldeutschen ihren Schwefel fast nur in organischer Bindung. Eine besondere Untersuchung, bei der das Bitumen der Kohle extrahiert und auf seinen Schwefelgehalt untersucht wurde, lehrte, daß dieser nur zum kleinen Teile im Bitumen, der Hauptsache nach, wie es schon E. Erdmann<sup>13)</sup> gefunden hat, in der Huminstanz der Kohle enthalten ist.

Geologisch ist vielleicht die Tatsache nicht uninteressant, daß mit zunehmendem Alter der Kohle, von der jungen Braunkohle zur Steinkohle, das Verhältnis des Pyritschwefels zum organischen Schwefel ansteigt, ersterer also wahrscheinlich aus diesem entstanden ist. Der während des fortschreitenden Inkohlungsprozesses aus dem organischen Schwefel entstehende Schwefelwasserstoff dürfte im Sinne der Beobachtungen von W. Mecklenburg<sup>14)</sup> mit Aufschwemmungen von Eisenhydroxyd Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> gebildet, und die Huminsäuren dürften nach dessen Zerfall in FeS und FeS<sub>2</sub> das FeS gelöst und FeS<sub>2</sub> übriggelassen haben.

Die Braunkohlen wurden ganz so, wie es oben für die Steinkohle beschrieben ist, im langsamen Strome trockenen Stickstoffs entgast und zwar bei 400°, 500°, 600° und 700°. Die Temperatur wurde jedesmal tunlichst rasch auf die gewünschte Höhe gebracht und dann zwei Stunden auf ihr gehalten. Die Schwefelwasserstoffentwicklung begann bei der Ossegger Braunkohle ähnlich wie bei der Steinkohle bei 380°, bei den mitteldeutschen Kohlen aber schon bei 280° und war stets zwischen 400 und 500° am intensivsten. Im einzelnen ergibt sich der Gang der fortschreitenden Entschwefelung aus folgender Übersicht:

Temperatur	Ossegger Braunkohle			Oberröbling Braunkohle			Ammendorfer Braunkohle		
	von 100 Teilen Kohlen- schwefel vergast als H <sub>2</sub> S	Koksausbeute auf 100 Teile Kohle	insgesamt	von 100 Teilen Kohlen- schwefel vergast als H <sub>2</sub> S	Koksausbeute auf 100 Teile Kohle	insgesamt	von 100 Teilen Kohlen- schwefel vergast als H <sub>2</sub> S	Koksausbeute auf 100 Teile Kohle	insgesamt
400°	19,3	22,3	74,5	49,3	52,2	63,6	41,6	46,3	68,3
500°	28,5	34,0	63,5	62,4	66,6	50,9	57,9	63,1	60,1
600°	34,3	36,9	59,9	70,0	73,9	48,2	66,6	68,2	53,3
700°	37,1	41,4	57,1	67,9	70,2	43,7	67,0	70,0	50,9
	Schwefelgehalt des Koks in %	von 100 Teilen Kohlen- schwefel insgesamt ver- flüchtigt		Schwefelgehalt des Koks in %	von 100 Teilen Kohlen- schwefel insgesamt ver- flüchtigt		Schwefelgehalt des Koks in %	von 100 Teilen Kohlen- schwefel insgesamt ver- flüchtigt	
700°	0,369	48,8		2,26	71,7		3,35	70,2	

Die Entschwefelung schreitet also bei der Entgasung der böhmischen Braunkohle bis 700° stetig voran, wenngleich von 500° an etwas langsamer als bis dahin. Bei den mitteldeutschen Braunkohlen aber ist diese Verlangsamung oberhalb 500° sehr viel bedeutender, bei der Oberröbling Kohle tritt von 600 bis 700° sogar ein kleiner Rückgang der in dem Gase fortgehenden Schwefelmengen hervor.

Ihr Gesamtbetrag ist so bedeutend, daß er — zumal bei den mitteldeutschen Kohlen — zum überwiegenden Teile nur aus dem organisch gebundenen Schwefel stammen kann. 90% und mehr des vergasteten Schwefels bestehen aus Schwefelwasserstoff, der Rest wohl aus leicht flüchtigen organischen Schwefelverbindungen, denen wohl auch der üble Geruch des Schwefelgases im wesentlichen zuzuschreiben ist. Dazu kommen noch die kleinen, stets im Teer auftretenden Schwefelmengen,

durch die der aus dem Schwefelgehalt des bei 700° verbleibenden Koks sich ergebende Betrag des überhaupt aus der Kohle verflüchtigten Schwefels etwas größer ausfällt als der, welcher in den bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig bleibenden Destillationsprodukten gefunden ist. Wenn bei der böhmischen Kohle diese Differenz verhältnismäßig groß erscheint (48,8 Teile Schwefel verflüchtigt gegen 41,4 Teile vergast), so rührt das wohl nur daher, daß bei dem kleinen Schwefelgehalt dieser Kohlen die Analysenfehler stark ins Gewicht fallen.

Diese Ergebnisse finden ihre Bestätigung und Ergänzung durch die Bestimmung der einzelnen Formen des Schwefels, die sich in dem bei 700° verbliebenen Koks finden:

Schwefelform	Ossegger Braunkohle		Oberröbling Braunkohle		Ammendorfer Braunkohle	
	100 Teile Koks enthalten	von 100 Teilen der betr. Schwefelform der Kohle sind vergast	100 Teile Koks enthalten	von 100 Teilen der betr. Schwefelform der Kohle sind vergast	100 Teile Koks enthalten	von 100 Teilen der betr. Schwefelform der Kohle sind vergast
Gesamtschwefel . . . . .	0,677	48,8	71,7	2,80	70,2	
Sulfatschwefel . . . . .	0,026	59,0	57,1	Spur	100,0	
Sulfidschwefel . . . . .	0,156	66,3	—	0,38	—	
Organischer Schwefel . . . . .	0,495	37,8	74,7	2,42	73,1	

Der Schwefelgehalt auch des Braunkohlenkoks besteht überwiegend aus organisch gebundenem Schwefel. Sehr erheblich des ursprünglich in der Kohle vorhandenen Schwefels nehmen

wie sich auch aus diesen Werten ergibt, an den Entgasungsvorgängen teil, bei den mitteldeutschen Kohlen bis 700° 73 bis 75%, bei der böhmischen Kohle 38%. Vergleicht man damit den Befund, daß bei der Kokerei, also bei etwa 1000°, vom organisch gebundenen Schwefel der Steinkohle nur 10,5% vergasten, so ergibt sich, daß der organisch gebundene Schwefel der Kohle mit deren zunehmendem geologischen Alter in immer festere Bindung mit der Kohlensubstanz tritt, immer weniger geeignet ist, in die Entgasungsprodukte überzugehen.

Von den anorganischen Verbindungen des Schwefels tritt der Pyritschwefel in nennenswerter Menge nur in der böhmischen Braunkohle auf, in der vorstehenden Übersicht ist er hier unter den Sulfid-schwefel mit einbegriffen. Es zeigt sich weiter, daß weit mehr als 50%, wie es dem Zerfall  $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeS} + \text{S}$  entspräche, vergast werden; da die Asche dieser Kohle vorwiegend Eisenoxyd enthält, darf man nicht zweifeln, daß der im Koks verbliebene Sulfidschwefel hier als FeS vorliegt.

Anders ist es bei den jüngeren mitteldeutschen Braunkohlen, bei denen Kalk der vorwiegende basische Bestandteil der Asche ist. Hier genügt deren kleiner Eisengehalt nicht, den Sulfidschwefel zu binden; er liegt jetzt wesentlich als Schwefelcalcium vor, und der Kalk vermag sogar bei 600 bis 700° einen kleinen Teil des aus dem organischen Schwefel sich entwickelnden Schwefelwasserstoffs unter Sulfidbildung zurückzuhalten. Dadurch kommt es, daß hier der Verlust von Gesamtschwefel etwas kleiner ist, als der vom organisch gebundenen, und daß zwischen 600° und 700° die Entschwefelung stark verlangsamt, ja, wie bei Oberröblinger Braunkohle, sogar etwas vermindert erscheint.

Während bei der Steinkohle ein kleiner Teil des in erster Linie an deren Entgasungsvorgängen beteiligten anorganisch gebundenen Schwefels bei höherer Temperatur in organisch gebundenen übergeht, tritt umgekehrt bei den jüngeren Braunkohlen, dafern ihre Asche, wie es meist der Fall ist, verhältnismäßig kalkreich ist, ein kleiner Teil des hier hauptsächlich an den Entgasungsvorgängen beteiligten organischen Schwefels bei höherer Temperatur in anorganische Bindung über.

Bei etwa 600° findet die zur Gewinnung des Schwelteers betriebene technische Verschmelzung der Braunkohle statt. Der dabei entfallende Grudekoks entspricht also etwa dem bei diesen Versuchen aus den mitteldeutschen Braunkohlen erhaltenen Koks. Das bestätigte eine Untersuchung von Grudekoks, der bei der Verschmelzung der Oberröblinger Braunkohle im Betriebe der Riebeckischen Montanwerke erhalten war. Dem freundlichen Entgegenkommen von Herrn Direktor Dr. Bube verdanken wir zwei Proben von Grudekoks, von denen die eine in der in der Technik meist üblichen Weise mit Wasser abgelöscht, die andere nur unter Luftabschluß erkalte war. Die Ergebnisse ihrer Analyse sind im Vergleich zu der der ursprünglichen Kohle die folgenden:

Schwefelart	In 100 Teilen der trockenen Substanz sind enthalten in		
	ursprünglicher Braunkohle	bei Luftabschluß erkaltem Grudekoks	mit Wasser abgelöschem Grudekoks
Gesamtschwefel . . .	3,15	2,63	2,32
Sulfatschwefel . . .	0,07	0,05	0,09
Sulfid-schwefel . . .	Spur	0,56	0,37
Pyritschwefel . . .	0,02	—	—
Organischer Schwefel	3,06	2,02	1,86

Hier zeigt sich bei dem unter Luftabschluß erkaltem Koks eine noch erheblich stärkere Sulfidbildung als bei unseren im Stickstoffstrom durchgeführten Entgasungsversuchen. Durch Ablöschen mit Wasser geht naturgemäß die Sulfidmenge zurück, indem Teile des Schwefelcalciums aus dem Koks ausgewaschen werden. Das dabei abfließende Löschwasser zeigt gelbe Farbe durch einen Gehalt an Polysulfiden, die allem Anschein nach auch von etwas Thiosulfat begleitet sind, und unter dem Einfluß des Luftsauerstoffs in den Abflußbrinnen des Ablöschwassers Absätze von freiem Schwefel geben. Die Entstehung dieser Schwefelverbindungen ist sehr verständlich; sie ist offenbar derjenigen der Schwefelleber aus Soda und Schwefel sehr ähnlich; bei 600 bis 700° ist die Dissoziation des Schwefelwasserstoffs schon so stark, daß dieser Calciumsulfid in Polysulfid überführen kann.

Dessen Gegenwart erschwert bei diesen Braunkohlenkoks die Sulfidbestimmung; es zeigte sich aber, daß man den gesamten als Sulfid-, Polysulfid- und Thiosulfatschwefel vorliegenden Schwefel bei der Destillation mit Salzsäure übertreiben kann, wenn man dabei eine aus 3 Vol. Salzsäure vom spez. Gew. 1,05 und 1 Vol. vom spez. Gew. 1,19 hergestellte Säure benutzt und das Kochen zwei Stunden lang fortsetzt. Es geht dabei auch elementarer Schwefel über; zum Auffangen des Destillats muß also alkalisches Wasserstoffsuperoxyd dienen.

Braunkohlen, zumal die von jüngerem geologischem Alter, erfahren hiernach durch die Entgasung schon bei 600 bis 700° eine weit stärkere Entschwefelung als die Steinkohlen bei der Kokerei. Für unsere Ober-

röblinger Kohle ergibt sich z. B., daß bei dieser Entgasung von ihrem gesamten Schwefelgehalte

70% in das Schwelgas,  
28% in den Koks,  
1–2% in den Teer (und das Gaswasser)

übergehen, während bei der Entgasung der oben untersuchten Steinkohle bei 500 bis 550° von ihrem gesamten Schwefelgehalte

32,6% im Gase,  
65,7% im Koks,  
1,7% im Teer

auftraten. Die gegenüber dem Verhalten der Steinkohle sehr starke Anreicherung des Schwefels im Schwelgase bedingt für dieses einen recht hohen Gehalt an Schwefelwasserstoff. Dies zeigen folgende Analysen der Schwelgase, wie sie mit den von uns untersuchten mitteldeutschen Braunkohlen erhalten wurden, als diese bei 500° im Fischer-Schraderschen Aluminiumdestillationsapparat destilliert wurden; zum Vergleich sind die mit einer der oben untersuchten sehr ähnlichen, aber 2,24% Schwefel in der trockenen Substanz enthaltenden Oelsnitzer Steinkohle erhaltenen Ergebnisse angegeben.

	Braunkohle von Oberröblingen	Braunkohle von Ammendorf	Steinkohle von Oelsnitz
Angewandte Substanz- menge in Gramm	13,46	11,12	18,75
Erhaltene Gasmenge in Kubikzentimeter bei 0° und 760 mm Hg	1255 (142 l auf 1 kg Kohle)	1330 (156 l auf 1 kg Kohle)	1165 (70 l auf 1 kg Kohle)
H <sub>2</sub> S . . . . . %	12,4	16,2	2,3
CO <sub>2</sub> . . . . . %	43,2	40,4	7,0
Dampfförmige Kohlen- wasserstoffe . . %	2,1	1,2	2,2
Ungesättigte Kohlen- wasserstoffe . . %	4,2	1,9	3,4
CO . . . . . %	9,4	9,3	7,0
H <sub>2</sub> . . . . . %	5,7	5,5	22,2
CH <sub>4</sub> . . . . . %	13,0	12,6	31,4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> . . . . . %	5,9	4,2	13,2
N <sub>2</sub> . . . . . %	4,2	8,6	11,1
Heizwert WE./cbm . .	5580	4260	8930

Bei der Ammendorfer Braunkohle wurden auch die bis 420° und die von 420 bis 500° entweichenden Gase besonders aufgefangen und untersucht:

Angewandte Substanz . . . .	22,6 g	
	bis 420°	420–560°
Aufgefangenes Gas bei 0° u. 760 mm Hg	1255 ccm	1395 ccm
H <sub>2</sub> S . . . . . %	22,4	8,1
CO <sub>2</sub> . . . . . %	50,9	30,2
Dampfförmige Kohlenwasserstoffe . . %	0,8	2,1
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe . . %	1,3	3,0
CO . . . . . %	7,8	9,3
H <sub>2</sub> . . . . . %	0,7	12,5
CH <sub>4</sub> . . . . . %	4,4	23,5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> . . . . . %	1,7	5,4
N <sub>2</sub> . . . . . %	9,9	5,9

Man sieht, wie außerordentlich reich an Schwefelwasserstoff die bis 420° auftretenden Gase sind, und wie stark die Schwefelwasserstoffentwicklung zurückgeht, wenn oberhalb 420° der zur Bildung der verhältnismäßig beständigeren, im Koks vorliegenden Schwefelbindung führende Vorgang sich abspielt.

So störend ein so hoher Gehalt dieser Gase an Schwefelwasserstoff oder an dem bei ihrer Verbrennung sich bildenden Schwefeldioxyd in mancher Hinsicht für ihre technische Verwertung ist, so ladet er doch andererseits dazu ein, gerade an diesen Gasen dem großen technischen Problem, der Nutzbarmachung des Schwefels der Kohlen, näherzutreten.

Der verhältnismäßig hohe Kalkgehalt der Aschen vieler mitteldeutschen Kohlen hat außer bei ihrer Verschmelzung auch bei ihrer Verbrennung eine nicht unerhebliche Bedeutung: er bindet einen Teil des dabei entstehenden Schwefeldioxyds. Wurden die drei hier untersuchten Braunkohlen bei gutem Luftzutritt verbrannt und ihre Aschen analysiert, so zeigte sich, daß vom Schwefelgehalt der Kohle folgende Anteile, und zwar als Sulfat, in der Asche verblieben waren:

Braunkohle von Ossegg . . . . . 22,5 %  
" " Oberröblingen . . . . . 48,9 %  
" " Ammendorf . . . . . 31,7 %

Die Ammendorfer Kohle ist ungewöhnlich schwefelreich, die Oberröblinger steht aber darin dem Durchschnitt der mitteldeutschen Kohlen nahe. Man sieht, daß die Schwefeldioxydentwicklung bei



ihrer Verbrennung nicht größer ist, als wenn man statt ihrer eine Steinkohle vom halben Schwefelgehalt verbrennt. Das ist nicht ohne Bedeutung. Wäre es anders, so würde, da der Schwefelgehalt der mitteldeutschen Braunkohlen mit meist 2,5 bis 3,0% wesentlich höher als der der deutschen Steinkohlen mit meist 1,2 bis 1,8% liegt, die zunehmende Verwendung dieser Braunkohlen und der aus ihnen erzeugten Briketts an Stelle der Steinkohlen in den industriellen Feuerungen die in die Atmosphäre übergehenden Mengen an Schwefeldioxyd mehr als verdoppeln, zumal der Unterschied im Heizwert beider Kohlenarten von der Braunkohle im Mittel etwa 50% an Trockengewicht mehr anzuwenden nötigt als von der Steinkohle.

Noch weit günstiger ist in dieser Hinsicht der Grudekoks, da in ihm der Kalkgehalt der Kohle erhalten geblieben ist, während etwa 70% des Schwefelgehaltes ausgetrieben wurden. Demgemäß fand sich beim Verbrennen der aus der Oberröhliger Kohle erhaltenen Kokse etwa 99% ihres Schwefelgehaltes in der Asche wieder. In der Tat kann man diesen Heizstoff, obgleich er 2,3 bis 2,6% Schwefel, also weit mehr als eine normale Steinkohle, enthält, in offenen Herden in bewohnten Räumen verbrennen, ohne die geringste Belästigung durch freiwerdendes Schwefeldioxyd zu erfahren. Das ist natürlich nur bei einem geeigneten Kalkgehalt des Grudekoks möglich.

#### Zusammenfassung der Ergebnisse:

1. Bei der Entgasung der Steinkohle erstreckt sich die unter Schwefelwasserstoffentwicklung eintretende Entschwefelung vor allem auf den Pyritschwefel, während der organisch gebundene Schwefel nur in untergeordnetem Maße daran teilnimmt. Damit werden die Beobachtungen, die gleichzeitig mit uns von Powell gemacht wurden, bestätigt.

2. Bei der Entschwefelung des Pyrits werden dessen primäre Zersetzungsprodukte,  $\text{FeS} + \text{S}$ , wahrscheinlich durch zugleich aus der Kohle austretenden Wasserdampf und Wasserstoff, in Schwefelwasserstoff übergeführt; das Schwefeleisen verschwindet dabei erst vollständig, wenn die Temperatur auf wesentlich über 500° gesteigert wird.

3. Der von Powell oberhalb 500° gefundene Übergang von anorganisch gebundenem Schwefel in organisch gebundenen wird erörtert; es ist wahrscheinlich, daß er nur durch die Vermittlung des primär aus jenem entstandenen Schwefelwasserstoffs vor sich geht.

4. Bei der Untersuchung von einer böhmischen und zwei mitteldeutschen Braunkohlen und im Vergleich mit der Steinkohle ergab sich, daß mit zunehmendem geologischen Alter der Kohlen das Verhältnis ihres Gehalts an Pyritschwefel zum organisch gebundenen Schwefel ansteigt.

5. Bei der Entgasung der Braunkohle gehen weit größere Anteile ihres Schwefelgehaltes in Schwefelwasserstoff über als bei der Steinkohle und zwar um so größere, je jünger die Braunkohle ist.

6. Das rührt daher, daß bei der Entgasung der Braunkohle neben dem Pyritschwefel auch der organisch gebundene Schwefel in erheblichem Maße an der Abgabe von Schwefelwasserstoff beteiligt ist, und zwar um so stärker, je jünger die Braunkohle ist.

7. Die Schwelgase der Braunkohle sind daher, auch wenn die Kohle kaum Pyrit enthält, weit reicher an Schwefelwasserstoff als die Schwelgase der Steinkohle.

8. Da viele mitteldeutschen Kohlen verhältnismäßig reich an Kalk sind, entstehen bei ihrer Verschmelzung auch Sulfid und Polysulfide von Calcium auf Kosten organisch gebundenen Schwefels. Andererseits bindet der Kalk bei der Verbrennung solcher Kohlen einen Teil der ihrem Schwefelgehalt entsprechenden schwefligen Säuren; bei der Verbrennung des aus solchen Kohlen erhaltenen Schwelkoks kann sogar jede Entwicklung von Schwefeldioxyd vermieden werden.

[A. 76.]

## Methoden zur Bestimmung der Dithionsäure auf maßanalytischem Wege<sup>1)</sup>.

Von A. FISCHER und W. CLASSEN.

(Mitteilung aus dem anorganischen und elektrochemischen Institut der technischen Hochschule Aachen.)

Eingeg. am 4./3. 1922.

Die Dithionsäure hat unseres Wissens bisher keine nennenswerte technische Anwendung gefunden, wodurch es sich erklärt, daß ihre analytische Bestimmung wenig bearbeitet ist. Indessen kommen ihre Gegenwart und analytische Bestimmung in Frage bei der Untersuchung schwefelhaltiger Rückstände verschiedenster Art, bei der Verarbeitung der Sodarückstände auf Schwefel nach dem Chance-Claus-Prozeß und bei der Gewinnung von Schwefel und Schwefelsäure aus schwefelhaltigen Gasen beliebiger Herkunft. Auch den dithionsauren Salzen, die sich durch große Löslichkeit und relative Beständigkeit gegen hydrolytische Einflüsse auszeichnen, wird in neuerer Zeit seitens einiger Industriezweige ein größeres Interesse zugewandt. Die nachstehende maßanalytische Prüfung, welche die Vorstudie einer Untersuchung der Dithionsäure und ihrer Salze bildet, dürfte somit manchen in der Technik stehenden Chemikern willkommen sein.

<sup>1)</sup> Über den Inhalt dieser Arbeit hat der erstere von uns auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Stuttgart 1921 in der Fachgruppe f. analyt. Chemie vorgetragen. Vgl. Dissert. W. Classen, Aachen 1920.

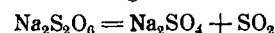
Die Methoden zur Bestimmung der Dithionsäure und ihrer Salze waren bisher durchweg gewichtsanalytischer Art. Oxydieren durch starke Oxydationsmittel — meist rauchende Salpetersäure — und Bestimmung des gebildeten Sulfates als Bariumsulfat bilden die Grundlage der Gewichtsanalyse. Eine maßanalytische Methode war von v. Klobukow<sup>2)</sup> vorgeschlagen worden, die jedoch von Friedheim<sup>3)</sup> verworfen wurde. Die von uns ausgearbeiteten Methoden laufen alle darauf hinaus, aus dem Dithionat Schwefeldioxyd abzuspalten und dessen Einfluß auf verschiedene Oxydationsmittel zu untersuchen. Bei dieser Gelegenheit prüften wir besonders die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf eine Lösung von Kaliumpermanganat, worüber sich in der Literatur<sup>4)</sup> zwar eine Reihe von Angaben finden, die sich jedoch teilweise stark widersprechen. Als Ausgangsmaterial für unsere Versuche benutzten wir Natriumdithionat, welches wir uns nach dem Verfahren von Gay-Lussac und Welter<sup>5)</sup> darstellten.

Wir gelangten auf diesem Wege zu chemisch reinem Salz von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dessen Schwefelgehalt sich zu 26,48% S berechnet.

#### Analyse des Salzes.

0,3385 g Substanz gaben 0,6536 g  $\text{BaSO}_4$ ,  
0,3286 g Substanz gaben 0,6318 g  $\text{BaSO}_4$ ,  
ber. S: 26,48%,  
gef. S: 26,52, 26,45%.

Zunächst studierten wir rein qualitativ das Verhalten von Natriumdithionat gegen verschiedene Oxydationsmittel, wie Wasserstoffsuperoxyd, Kaliumpermanganat, Brom, Salpetersäure u. a. Das Ergebnis dieser Untersuchungen läßt sich dahin zusammenfassen, daß das Natriumdithionat in der Kälte von neutralen und alkalischen Oxydationsmitteln überhaupt nicht angegriffen wird und von sauren Oxydationsmitteln nur in ganz geringem Grade<sup>6)</sup>. Dagegen wird es in der Hitze von starken Säuren glatt in Schwefeldioxyd und Natriumsulfat entsprechend der Gleichung



gespalten und ist dann einer Oxydation des Schwefeldioxydes sehr zugänglich.

Da besonders Bromsalzsäure starke Oxydationskraft zeigte, lag der Versuch nahe, eine Titrationmethode von Dithionat durch Oxydation mit Kaliumbromat entsprechend der Antimontitration zu versuchen. Diese Versuche mußten aber aufgegeben werden, weil es sich zeigte, daß die Titration bei 70–80° C ausgeführt werden muß, und hierbei stets Verluste an Schwefeldioxyd eintreten.

In weiteren Versuchen wurden dem Natriumdithionat saure Permanganat- und Bichromatlösungen im Überschuß zugegeben, um ein Entweichen von Schwefeldioxyd zu vermeiden, und der Überschuß dieser Oxydationsmittel wurde durch Resttitration bestimmt. Die erhaltenen Zahlen waren jedoch sehr schwankend, da die zur Spaltung des Dithionates benutzte Schwefelsäure bei der erforderlichen Konzentration eine Zersetzung von Kaliumpermanganat und Kaliumbichromat bewirkte.

Die nunmehr angestellten Versuche liefen alle darauf hinaus, in einem besonderen Gefäße die Lösung von Natriumdithionat durch Kochen mit starker Säure — Schwefelsäure oder chlorfreie Salzsäure — in Schwefeldioxyd und Natriumsulfat zu zerlegen, das entweichende Schwefeldioxyd in verschiedene Oxydationsmittel einzuleiten und auf diese Weise maßanalytisch zu bestimmen. Als Apparatur benutzten wir den bekannten Apparat, den Bunsen<sup>7)</sup> zur Werbestimmung von Braunstein und anderen Oxydationsmitteln auf jodometrischem Wege angegeben hat. Die Retorte enthielt die Lösung des dithionsauren Salzes mit starker Säure — Salz- oder Schwefelsäure — die Vorlage das betreffende Oxydationsmittel. Durch Kochen der Lösung wurde das Dithionat in seine Komponenten gespalten und das entstehende Schwefeldioxyd zugleich mit Wasserdampf nach der mit fließendem Wasser oder Eis gekühlten Vorlage hinübergetrieben. Es sei hier bereits bemerkt, daß bei dieser Arbeitsweise der in der Retorte befindliche Sauerstoff der Luft einen geringen Teil des Schwefeldioxydes zu Schwefelsäure oxydiert, was wir durch die Analyse feststellen konnten.

Die nach der Destillation in der Retorte zurückbleibende Lösung dürfte entsprechend der Umsatzgleichung nur noch die Hälfte des im Natriumdithionat gebundenen Schwefels enthalten, da 1 Atom Schwefel des Moleküls als Schwefeldioxyd entweicht. In Wirklichkeit enthielt die Flüssigkeit einen ganz geringen Mehrbetrag an Sulfat, wie die Analyse zeigt.

<sup>2)</sup> Ber. 18, 1461 [1885].

<sup>3)</sup> Ber. 19, 1123 [1886].

<sup>4)</sup> Pean de St. Gilles, Ann. Chim. Phys. 55, 374; J. B. 383 [1858]. Buignet, J. Pharm. (3) 36, 122 [1859]; J. B. 660 [1859]. Fordos & Gélis, J. Pharm. (3) 36, 113 [1859]; J. B. 660 [1859]. Lunge & Smith, J. Soc. Chem. Ind. 1883, 466. Dymond & Hughes, Proc. Chem. Soc. 1896/97, Nr. 175, 42; C. B. 1897, 629. Mitbauer, Ztschr. anal. Chem. 48, 17 [1909].

<sup>5)</sup> Journ. f. pract. Chem. 80, 229; Ann. chim. phys. 10, 312 [1819].

<sup>6)</sup> Das gleiche trifft zu für die elektrolytische Oxydation. Vgl. Dissert. R. Schmid, Würzburg 1919.

<sup>7)</sup> Ann. Chem. u. Pharm. 86, 280 (1853); vgl. A. Classen, Quant. chem. Analyse, 7. Aufl., S. 187.