

Kondensation eines Dampfes in einem Capillarraum ist. Praktisch hat dieser Umstand insofern eine sehr große Bedeutung, als die Menge Wasserdampf, die infolge von Capillarkondensation in ein capillares Gebilde hineingeht, viel größer ist als die Menge eines Gases, das unter den obwaltenden Umständen nicht zu einer Flüssigkeit kondensiert, sondern nur an den Wänden der Capillaren adsorbiert werden kann. Daher ist die Aufnahme der Dämpfe von Wasser, Alkohol, Äther, Benzin u. dgl. durch Capillargebilde sehr viel größer als die Aufnahme solcher Gase, die wie Sauerstoff oder Stickstoff oberhalb ihrer kritischen Temperatur sind und daher nicht verflüssigt werden können.

Die Kurve, die die Menge des von einem Capillargebilde durch Capillarkondensation aufgenommenen Dampfes in Abhängigkeit von der Konzentration des Dampfes in der Umgebung des Capillargebildes, also von dem Dampfdruck wiedergibt, weist einen etwas anderen Verlauf auf als die bekannte, in Fig. 1 dargestellte Adsorptionskurve. Er ist schematisch in Fig. 2 dargestellt. Zunächst findet an den Wänden der Capillaren Adsorption statt (Kurvengstück AB), an die Adsorption schließt sich gemäß dem Kurvenstück BC Capillarkondensation an, die bei Füllung der Capillaren ihr natürliches — durch das abszissenparallele Kurvenstück CD gekennzeichnetes — Ende findet. Da das durch die Strecke BB' dargestellte Maximum der eigentlichen Adsorption in der Mehrzahl der Fälle gegenüber dem durch die Strecke CC' dargestellten Maximum der Capillarkondensation sehr klein ist, so stellt sich die allgemeine Kurve, Fig. 2, in der Regel in der einfachen Form der Fig. 3 dar, ja in vielen Fällen nimmt sie sogar die Form der echten Adsorptionskurve, Fig. 1, sehr ähnliche Form der Fig. 4 an. Diese äußere Ähnlichkeit im Verlauf der Adsorptions- und der Capillarkondensationskurve ist einer von den Gründen, weswegen man die beiden Erscheinungen so häufig miteinander verwechselt.

Faßt man das im vorstehenden Dargelegte zusammen, so erkennt man sehr rasch, daß die Eigenschaften einer aktiven Kohle

1. von der Größe der Oberfläche pro Gewichtseinheit,
2. von der Größe des Capillarraumes pro Gewichtseinheit,
3. von dem Querschnitt der Capillaren,
4. von der Teilchengröße und
5. von dem chemischen Charakter der Oberfläche abhängen. Berücksichtigt man ferner, daß die tatsächlichen Wirkungen der Kohle auch noch
6. von der Natur des zu adsorbierenden oder zu kondensierenden Stoffes und
7. gegebenenfalls auch noch von der Anwesenheit anderer Stoffe

beeinflusst werden, so sieht man, daß der Endeffekt von sieben voneinander unabhängigen Variablen bestimmt wird, und versteht, daß sich die verschiedenen aktiven Kohlen ganz individuell verhalten. So gibt, um hier nur einige Beispiele anzuführen, eine gute Kondensationskohle auch bei feinsten Zerteilung keineswegs immer eine gute Entfärbungskohle, und eine zur Entfärbung von Zuckerklären ausgezeichnete Kohle braucht sich bei der Entfärbung von Wein oder von Öl noch keineswegs zu bewähren.

Diese Tatsache weitgehend individueller Wirkung der aktiven Kohle muß sich nicht nur ein jeder, der aktive Kohle herstellt, sondern auch ein jeder, der aktive Kohle verbraucht, dauernd gegenwärtig halten, d. h. sowohl Herstellung als auch Anwendung der aktiven Kohlen ist ein Gebiet, das zu erfolgreicher Bearbeitung großer Sondererfahrungen bedarf. [A. 231.]

## Über eine indiumhaltige Zinkblende aus dem Oberpfälzer Walde (Bayern)<sup>1)</sup>.

Von Prof. Dr. F. HENRICH, Dr. H. LAUBMANN und Dr. PRELL.

(Eingeg. 18./8. 1924.)

In der Zinkblende der Himmelfahrtgrube bei Freiberg i. S. entdeckten im Jahre 1863 Reich und Richter das Indium. Seither wurde dieses seltene Metall in zahlreichen anderen Blenden der verschiedensten Herkunft, so in der Blende von Breitenbrunn i. S., in der aus den Zinnerzgängen von Schönfeld bei Schlaggenwald im böhmischen Erzgebirge, von Durham (nördliches England), in sardinischen und amerikanischen Blenden und an anderen Orten aufgefunden. Zweifelloso ist eine Reihe dieser Zinkblendevorkommen, besonders diejenigen von Freiberg und Breitenbrunn i. S., von Schönfeld i. B., pneumatolytisch-pegmatitischen Ursprungs, während andere, so z. B. die Blende von Sardinien, zu den metasomatischen Bildungen zählen. Ob das Indium als Begleiter des Zinks, dem es auch sonst in seinen und den Eigenschaften seiner Salze verwandtschaftlich recht nahe steht, quantitativ die eine oder andere der genetisch so verschiedenen Bildungsarten seines Trägers bevorzugt, läßt sich bei dem spärlichen Untersuchungsmaterial, das bis jetzt vorliegt, nicht beurteilen. Jedenfalls sollte man bei weiteren Beobachtungen diesen Gesichtspunkt nicht aus dem Auge lassen.

Neuerdings wurde nun in Bayern ein pneumatolytisch-pegmatitisches Vorkommen von Zinkblende bekannt; es lag nahe, dasselbe auf einen eventuellen Indiumgehalt zu untersuchen.

Die Pegmatite, die ausgesprochenen Träger von Mineralien mit seltenen Elementen, treten im Oberpfälzer und Bayerischen Wald mit einer reichen Paragenese an interessanten Phosphatmineralien wie Triplit, Triphylin, Strengit, Phosphosiderit, Phosphophyllit usw. und nicht unbedeutenden Mengen bestimmter Mineralien mit sonst seltenen Elementen, wie Beryll, Niobit, Uranglimmer usw. als sogenannte Phosphatpegmatite<sup>2)</sup> in besonders schöner Entwicklung in die Erscheinung. Bei Hagendorf unfern Pleystein in der bayerischen Oberpfalz führt ein derartiger Pegmatit verhältnismäßig beträchtliche Mengen einer fast schwarzen, grobepitigen Zinkblende, die das Material für die folgende Untersuchung abgab. Ein analoges Vorkommen, das auch äußerlich dem eben genannten vollständig entspricht, ist schon seit längerer Zeit aus dem mineralogisch bemerkenswerten Quarzbruch am Hühnerkobel bei Rabenstein unfern Zwiesel im Bayerischen Walde bekannt. Leider aber steht ausreichendes Material zu einer vergleichenden Untersuchung bis jetzt nicht zur Verfügung.

Bei der Untersuchung der Hagendorfer Zinkblende wurde zunächst ein Vorversuch mit ausgesuchtem Material nach dem gewöhnlichen Gang der Analyse ausgeführt, und dann eine größere Menge nach spezielleren Methoden verarbeitet.

Die 8,5 g Zinkblende wurden auf das feinste gepulvert, in verdünnter Salpetersäure gelöst, und der sich abscheidende Schwefel mit Brom in Lösung gebracht. Es blieb ein Rückstand, der aus Schwefel, Kieselsäure, etwas Eisen und Calcium bestand und der vernachlässigt werden konnte. Die Lösung wurde mit wenig Schwefelsäure versetzt, mehrmals eingedampft, um Salpetersäure und Bromwasserstoff zu entfernen, und um etwa noch vorhandene Kieselsäure unlöslich zu machen. Der eingedampfte Rückstand löste sich bis auf einige Flitter-

<sup>1)</sup> Zwölfte Mitteilung zur Kenntnis der Wässer und Gesteine Bayerns.

<sup>2)</sup> H. Laubmann u. H. Steinmetz, Phosphatführende Pegmatite des Oberpfälzer und Bayerischen Waldes, Z. Kristallographie usw. 55, 523 [1920] u. bes. 557 u. ff.

chen in Wasser auf. Diese nicht sehr stark verdünnte, schwach schwefelsaure Lösung wurde heiß mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Es entstand ein grünbrauner Niederschlag, der, mit Schwefelammonium behandelt, filtriert und ausgewaschen wurde. Im Filtrat konnte weder Arsen usw. noch, wie zu erwarten, Germanium nachgewiesen werden. Im Rückstand war weder Quecksilber noch Blei vorhanden. Dagegen entstand mit Ammoniak ein Niederschlag, in dem Indium scharf spektralanalytisch erkannt werden konnte. Durch das Funkenspektrum ward weiter Wismut festgestellt. Im Filtrat von Schwefelwasserstoffniederschlag waren keine seltenen Elemente mehr nachzuweisen.

Nun wurde die Verarbeitung der noch übrigen 240 g Hagendorfer Zinkblende in Angriff genommen, einer Menge, die immer noch sehr gering war und gegebenenfalls mit einer viel größeren Quantität wiederholt werden soll. Nach Arbeiten von Buchanan, L. M. Dennis und J. Papisch läßt sich Germanium als Chlorid durch Destillation mit Salzsäure von den übrigen Elementen (außer Arsen) leicht abtrennen. Darum wurden die 240 g Zinkblende mit 650 ccm konzentrierter Salzsäure (spez. Gew. = 1,18) in einem geeigneten Kolben der Destillation unterworfen. Nachdem 500 ccm unter guter Kühlung abdestilliert waren, wurde der Rückstand erneut mit 400 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt, und es wurden wieder 300 ccm abdestilliert. Im Destillat war indessen kein Germanium nachzuweisen, was man nach den bisherigen Erfahrungen bei germaniumhaltigen Blenden erwarten konnte.

Der stark saure Destillationsrückstand wurde mit Wasser verdünnt und vom Ungelösten (in der Hauptsache Gangart) abfiltriert. Eine spektralanalytische Prüfung des Rückstandes ergab keine Anzeichen von Thallium. Die Lösung befreite man durch Eindampfen vom größten Teil der Salzsäure und hing einen Streifen vorher auf Abwesenheit von Indium geprüfetes metallisches Zink hinein, wobei außer anderen Elementen, wie besonders Eisen, Indium und Thallium gefällt werden mußten.

Der nach einigen Tagen ausgeschiedene Metallschlamm wurde in Salpetersäure 1:1 gelöst, dann mit Schwefelsäure im Überschuß versetzt, und die Salpetersäure durch Eindampfen verjagt. Die teigartige Masse mit Wasser behandelt, setzte Bleisulfat ab. Die Lösung wurde nun mit überschüssigem Ammoniak versetzt, der entstehende Niederschlag filtriert und ausgewaschen. Das Filtrat war von geringen Mengen Kupfer schwach blau gefärbt. Der stark eisenhaltige Rückstand wurde in der gerade nötigen Menge Salzsäure gelöst, mit einem Überschuß von Natriumbisulfat versetzt und einige Zeit im Kochen erhalten. Dabei setzt sich ein feiner, weißer Niederschlag ab, der noch durch Eisen verunreinigt ist. Er enthielt das Indium, das nun bequem durch Vergleich mit Kahlbaumschen Indiumsalz identifiziert werden konnte. Besonders die spektralanalytische Reaktion konnte durch Feststellung der Wellenlängen aller Linien gut durchgeführt werden. Eine Probe des Ammoniakniederschlags in Salzsäure gelöst und mit viel Wasser versetzt, schied einen weißen Niederschlag ab, der durch das Funkenspektrum als Wismut charakterisiert werden konnte.

Zum Nachweis von etwa vorhandenem Gallium wurde noch ein Teil des Filtrats vom Metallschlamm mit überschüssigem Ammoniak gefällt. Der stark eisenhaltige Niederschlag wurde in möglichst wenig Salzsäure gelöst und mit Sodalösung fraktioniert gefällt. Das Gallium müßte dann in der ersten Fraktion angereichert sein. Sie wurde in der gerade zureichenden Menge Schwefelsäure gelöst, abgedampft und mit Wasser ausgezogen. Der Auszug wurde mit Wasser stark verdünnt und gekocht, wobei Gallium als basisches Sulfat niederfallen konnte. Der entstandene Niederschlag wurde nach der üblichen Vorbehandlung in Schwefelsäure gelöst und mit überschüssiger Natronlauge versetzt, wobei das Eisen niederfiel. Nachdem es abfiltriert war, wurde in das Filtrat Kohlensäure eingeleitet, um das Gallium zu fällen. Es schied sich aber auch nach längerem Stehen nichts aus. Ob Gallium in erheblich größeren Mengen Hagendorfer Zinkblende nachweisbar ist, müssen spätere Versuche ergeben.

Die Reihenfolge der Metalle ihrer Menge nach wäre die folgende: Außer Zink enthält die Blende erhebliche

Mengen von Eisen, dann folgen in weitem Abstand Blei und Wismut, dann wieder in einigem Abstand Indium und Kupfer. Die Indiummenge kann man sicher auf weniger als 0,1 % schätzen.

Die Untersuchung wird mit größeren Mengen Hagendorfer Blende fortgesetzt und auf die Blende vom Hühnerkobel ausgedehnt. [A. 192.]

## Untersuchung und Aufarbeitung von Braunkohlenteeren.

Aus dem Institut der Gesellschaft für Braunkohlen- und Mineralölforschung an der Technischen Hochschule Berlin.

Von Dr. WILH. FRANCKENSTEIN, Bochum.

(Eingeg. 16./6. 1924.)

Im Gegensatz zu Steinkohlenteeren, sei es aus einem Ver- oder Entgasungsvorgange herrührend, ist die laboratoriumsmäßige Aufarbeitung von Braunkohlenteeren häufig mit Schwierigkeiten verbunden. Infolge der außerordentlichen Neigung der Braunkohlenteere zu Emulsionsbildungen, bestehend aus Wasser, Teer und Flugstaub, und der äußerst schwierigen Auflösung dieser Emulsionen ist eine glatte Destillation, so wie man sie bei Steinkohlenhochtemperaturteeren gewöhnt ist, unmöglich. Es ist daher unerläßliche Bedingung, der Destillation eine Zerstörung der Emulsionen und eine daran anschließende Entwässerung vorangehen zu lassen. Ich verweise hier auf die Arbeiten von Frank<sup>1)</sup>, die fast stets zum gewünschten Ziele führten. Des öfteren haben wir auch das der Badischen Anilin- u. Soda-Fabrik patentierte Verfahren, nach dem die Behebung der Emulsionen mittels Natriumbisulfat vorgenommen wird, angewandt. Hierbei wurde aber festgestellt, daß ein Teil der labileren Kohlenwasserstoffe abgebaut wird, wenngleich die Scheidung bei gerade nicht allzu bösen Teeren relativ glatt gelang.

Die Untersuchung und Aufarbeitung erstreckt sich auf folgende Punkte:

1. Feststellung der physikalischen und chemischen Konstanten des Rohteeres,
2. Zerstörung der Emulsionen, gegebenen Falles Filtration und Entwässerung des Rohteeres,
3. Feststellung der physikalischen und chemischen Konstanten des gereinigten Teeres,
4. Destillation und damit Zerlegung des gereinigten Teeres in die einzelnen Inhaltsstoffe, deren Aufteilung möglichst den Produkten des Großbetriebes angepaßt wird. Diese Destillation wird entweder nach dem besonders von Frank ausgearbeiteten Verfahren unter Anwendung von Vakuum oder unter Verwendung von Wasserdampf vorgenommen, so daß sich als 4a Aufarbeitung mittels Vakuumdestillation und als 4b Aufarbeitung mittels Wasserdampfdestillation ergibt.

Die vor oder während der Aufarbeitung des Teeres zu bestimmenden Konstanten sind: Wasser, Asche, in Benzol oder Benzin Unlösliches, Viscosität, spez. Gewicht, Gehalt an sauren Ölen, Flammpunkt, Brennpunkt, Stockpunkt, Elementarbestandteile, Heizwert, Schmelzpunkt von Pech und Paraffin und flüchtige Bestandteile des Blasenkokks.

### Beschreibung der Destillationsmethoden.

Die Vakuumdestillation nimmt man bei Anwendung von 1,5–2,0 kg entwässertem Teer am besten in einer Blase aus Gußeisen von etwa 5 l Inhalt vor, deren Deckel durch starke Klammern angezogen werden kann. Als

<sup>1)</sup> Z. ang. Ch. 36, 141 [1923].