

Folgende Besichtigungen u. Führungen finden während der Hauptversammlung statt:

Kieler Werften, Schleusenanlagen des Nord-Ostseekanals bei Holtenau, Fabrik für Kieselkompass, Fischräuchereien, Vorführung des Tiefseetauchers, Leder- und Tuchindustrie sowie Eisenbahnwerkstätten in Neumünster, Taulow-Museum, Kunsthalle, Museum vaterländischer Altertümer (Nydamer Boot).

(Nähere Angaben im endgültigen Programm)

Ferner werden fortlaufend für die Teilnehmer zu mäßigen Preisen Rundflüge über Kiel veranstaltet; desgleichen findet ein dauernder Pendelverkehr mit kleineren Schiffen auf dem Nord-Ostseekanal zwischen den Schleusenanlagen und der Levensauer Hochbrücke statt.

Weiterhin ist Gelegenheit gegeben, das modernste deutsche Kriegsschiff, den neu gebauten Kreuzer „Emden“ zu besichtigen.

Endlich bietet die Förde die mannigfältigsten Möglichkeiten, mit mehreren Dampferlinien Wasserfahrten nach den an der Förde liegenden Ostseebädern zu unternehmen; auch hat eine Anzahl Yachtbesitzer ihre Yachten zur Verfügung gestellt.

Für die Damen wird ein besonderes Programm zusammengestellt, das noch bekanntgegeben wird.

Der Preis der Teilnehmerkarte wird voraussichtlich für Mitglieder des Vereins deutscher Chemiker und deren Angehörige 20 Mark, für Nichtmitglieder 30 Mark betragen.

Das endgültige Programm wird Anfang April bekanntgegeben. Dann liegen auch Vordruckkarten für die Anmeldung der Teilnehmer und Zahlkarten für Einzahlung des Teilnehmerbeitrages bei.

Frühere Anmeldung ist zwecklos.

Über neuere Fortschritte der Adsorptionstechnik.

Von Dr. RUDOLF KOETSCHAU, Hamburg.

Vorgetragen auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Nürnberg in der Fachgruppe für Brennstoff- und Mineralölchemie am 4. Sept. 1925.

(Eingeg. 8. Okt. 1925.)

Die Adsorptionstechnik ist ein Zweig der angewandten physikalischen Chemie, und ihre fortschreitende Entwicklung entspringt aus der Erkenntnis, daß kolloide Systeme in der Technik auch kolloidchemische Methoden erfordern. So kennen wir bereits eine kolloidchemische Technologie. Aber die Ausbildung der Technik ist allein nicht von entscheidender Bedeutung, technisch gut eingerichtete Betriebe werden verschwinden, wenn jene eigentümlichen Grundlagen fehlen, die wir allmählich als wirtschaftschemische Gesetzmäßigkeiten zu erfassen beginnen.

Mit geringstem Aufwand größtmögliche Stoffumwandlungen zu erreichen, ist das wirtschaftschemische Ziel der modernen Adsorptionstechnik. Das Wesen der Adsorption, die Konzentrationsänderung an Grenzflächen in kolloiden Systemen, ist schon längst als bedeutungsvoll für die Raffination von Ölen aller Art erkannt worden. Wenn in der neueren Literatur, z. B. dem Kiblinger Werk über die Technologie des Erdöls, die angewandte Kolloidchemie noch immer skeptisch beurteilt wird, so kann man hierzu nur sagen: „Nec nostri saeculi est!“ Wir erinnern uns, daß F. Schulz vor Jahren die Raffination von Mineralöldestillaten mit Schwefelsäure vom Standpunkt der inneren Oberflächen zu betrachten gelehrt hat, ferner daß G. R. W. G. in seinen ausgezeichneten Arbeiten die physikalisch-chemische Seite der Raffinationsvorgänge immer wieder belegen konnte.

Wenn auch die Adsorptionstechnik noch am Anfang ihrer Entwicklung steht, so sind doch neuere Fortschritte unverkennbar, die wir in dreifacher Hinsicht beobachten können. Aktive Kohle, Kieselsäuregel und

hochaktive Bleicherde sind die typischen modernen Adsorptionsstoffe, welche in der Ölindustrie immer mehr an Bedeutung gewinnen.

Der Wert der aktiven Kohle als Gasadsorbens sowie als Raffinationsmittel für hydroxylhaltige Stoffe und gewisse fette Öle ist bekannt. Es ist nicht meine Absicht, über aktive Kohle zu sprechen, ich möchte jedoch der Überzeugung Ausdruck geben, daß die Ergebnisse der Untersuchungen von Ruff¹⁾ auch für andere Adsorptionsmittel bedeutungsvoll sein werden. Ich möchte ferner noch auf die wichtigen Arbeiten von W. Mecklenburg (Aussig) hinweisen, welche auch für den Mineralölfachmann Neues bringen.

Kieselsäuregel ist ein in den letzten Jahren sehr viel genannter Stoff, der wohl noch mehr unter dem Namen Silicagel bekannt wurde und für den in U.S.A. eine beträchtliche Reklame gemacht worden ist. Man hat schließlich diesem merkwürdigen Gel eine geradezu magische Wirkung zugeschrieben und geglaubt, ein Zaubermittel entdeckt zu haben. Die Enttäuschung ist in U.S.A. nicht ausgeblieben, und heute können wir feststellen, daß die ursprünglichen in einer deutschen Universität, nämlich im Zsigmondy'schen Laboratorium in Göttingen, ausgeführten Experimentalarbeiten über das Gel der Kieselsäure noch immer die unveränderte Grundlage für eine technische Verwertung bilden.

Man erhält Silicagel durch Fällung von Wasserglas mittels Mineralsäure sowie durch nachfolgende, sorgfältige Auswaschung und Trocknung der kolloiden Kieselsäure, welche sehr kleine Poren mit einem durchschnittlichen Durchmesser von etwa 5μ besitzt. Dieses Gel wird in U.S.A. sehr fein gemahlen und wie Fullererde verwendet, während in Deutschland unabhängig davon ein geformtes Kieselsäuregel in den Handel gebracht wird. Die Herstellung und Verwendung dieses gekörnten Gels ist der Maschinenfabrik Fr. Herrmann G.m.b.H.,

¹⁾ Ruff, Z. ang. Ch. 38, 1164 [1925].

Köln-Bayenthal geschützt, in deren Laboratorium unter Leitung von Stauber die grundlegenden Arbeiten ausgeführt wurden. Das Herrmannsche Gel wird jetzt in Köln in größerem Stile fabriziert und je nach dem Verwendungszweck in verschiedenen Sorten von der Firma Erzröstgesellschaft m. b. H., Köln, Hohenzollernring 88, in den Handel gebracht.

Ich habe im vorigen Jahre in der „Chemiker-Zeitung“ über dieses gekörnte Kieselsäuregel nähere Angaben veröffentlicht²⁾, hauptsächlich um den weitgehenden amerikanischen Ansprüchen die deutsche Methode entgegenzuhalten. Hunderte von Zuschriften, die sich seitdem erhielt, beweisen das allgemeine Interesse, das den Adsorptionsfragen entgegengebracht wird. Vor allem hat das Herrmannsche Prinzip der Verwendung von stabilen, regenerierfähigen Körnern Beachtung gefunden.

Allerdings befindet sich der großtechnische Ausbau des Verfahrens noch in den Anfangsstadien, und es wird Wert darauf gelegt, daß genügende Betriebsversuche einen immer besseren Einblick in die Wirkungsweise des deutschen Silicagels gewähren.

Die in Köln bisher vorgenommenen Großversuche bezogen sich in erster Linie auf die Raffination von Mineralöldestillaten, von Paraffin und von Benzol. Ein viscoses Texasdestillat konnte z. B. nach einer geringen Vorraffination mit Schwefelsäure durch SiO_2 -Gel fertig raffiniert werden; eine Gasölmischung, welche als Ausgangsmaterial eines Krackingprozesses laufend in großen Mengen in Amerika verwendet wird, konnte nach der Filtration durch das Gel infolge des auf den zehnten Teil vermindernden Schwefelgehalts ohne Schaden für die Apparatur gekracht werden; ein amerikanisches Spindelöldestillat ergab nach der Behandlung einwandfreie, sehr helle Raffinate sowie ein den deutschen Bedingungen genügendes Transformatorenöl. Die selektive Herausnahme von Schwefelverbindungen bewährte sich u. a. auch bei der Reinigung von schwedischem Sulfat-Terpentinöl, wo sonst alle Reinigungsmittel versagten. Auch die Versuche bei der Raffination von verschiedenen Rohbenzolsorten waren erfolgreich, über die betreffenden Versuche kann jedoch zurzeit noch nichts näheres mitgeteilt werden.

Die Behandlung von Ölen mit hohem Schwefelgehalt, z. B. von Schieferölen, bot besondere Aufgaben, da unter Umständen gewisse Schwefelverbindungen der Adsorptionswirkung entzogen und geschont werden mußten. Auf diesem Gebiet sind verschiedene Spezialuntersuchungen im Gange.

Das Wesen des gekörnten Gels besteht in dem porösen Schwammgefüge, der enormen inneren Oberfläche, denn 1 g entsprechen etwa 450 qm! Das etwas wasserhaltige Gel eignet sich vorzugsweise zur Adsorption gelöster Stoffe aus nicht wässrigen Lösungsmitteln, wobei der Entfärbungseffekt dann möglichst groß wird, wenn die Oberflächenspannung zwischen Gel und gelöstem Stoff möglichst klein ist. Evers hat vor kurzem in einer ausführlichen Arbeit über die Regeneration von gebrauchtem Transformatorenöl den kolloiden Charakter der Mineralöle betont, deren hochmolekulare Anteile in Wasser gelöster Gelatine zu vergleichen sind. Die verfeierten, stark sauren Reaktionsprodukte in gebrauchten Transformatorenölen können nun nach Evers nicht mit SiO_2 -Gel wegen dessen elektronegativer Natur entfernt werden. Hierfür erscheinen Silicate (Bleicherden) besser geeignet, was durch Versuche belegt wird.

Meines Erachtens liegen die Verhältnisse bei gebrauchten Schmierölen und Transformatorenölen sehr schwierig, da eine wirtschaftliche Regeneration derartiger Produkte von Fall zu Fall besondere Auf-

gaben bietet. Evers spricht ganz allgemein von „Kieselsäuregel“: Es dürfte sich empfehlen, in Zukunft bei Vergleichsuntersuchungen stets die genaue Art und Herkunft der verwendeten Gele anzugeben, da nach meinen Erfahrungen davon sehr viel abhängt. Es sind jedenfalls jetzt Gele im Handel, welche bei äußerlich gleichem Ansehen keine oder nur relativ geringe Brauchbarkeit aufweisen. Anderseits hat sich das Herrmannsche Gel für die Fabrikation von Transformatorenöl aus Destillaten oder Halbraffinaten gut bewährt.

Eichwald hat in seinem kürzlich erschienenen Buch: „Mineralöle“ (Dresden 1925) auf die „trockene Raffination“ ohne Säuerung, mittels Silicagel, hingewiesen, und auch v. d. Heyden und Typek sowie andere Autoren erwähnen die neue Methode. Es muß daher Wunder nehmen, daß in der neuerdings von Eckart und Witzmüller herausgegebenen Schrift: „Die Bleicherde“ (Braunschweig 1925, S. 35) wörtlich zu lesen ist:

„Silicagel, eine kolloidale Kieselsäure, hat zwar ein großes Adsorptionsvermögen für Gase, aber übt nicht die geringste Bleichwirkung aus.“

Auf das nach einem besonderen Verfahren von der Firma Erzröst-Gesellschaft, Köln, in den Handel gebrachte Herrmannsche Silicagel trifft diese allgemeine Behauptung jedenfalls nicht zu; bei der sichtlich verschiedenen Qualität der Gele sollte daher die Herkunftsangabe in Veröffentlichungen billigerweise nicht unterlassen werden. Ich gebe nun noch einige Daten über das gekörnte Herrmannsche Gel, um Anhaltspunkte für die wirtschaftliche Seite der Verwendung zu liefern.

Das spezifische Gewicht ist von der Herstellungsart abhängig und beträgt im Durchschnitt 2,3. Das Schüttgewicht schwankt ebenfalls in gewissen Grenzen; es beträgt bei 2 mm Korngröße zweckmäßig etwa 0,4 kg pro Liter.

Aus diesen beiden Daten berechnet sich der freie Raum eines mit dem körnigen Gel gefüllten Behälters, bestehend aus dem Raum in den Kapillaren des Gels sowie dem Raum zwischen den einzelnen Körnern, zu 82 % des Gesamtraumes, d. h. 1000 ccm körnige Kieselsäure (2 mm) = 0,4 kg vermögen noch 820 ccm aufzunehmen bei vollständiger Füllung der Poren und Zwischenräume. Ungefähr die Hälfte davon, also 410 ccm, sitzen in den Kapillaren, die andere Hälfte befindet sich an der Oberfläche der Gelkörner.

Die spezifische Wärme des Gels beträgt 0,25. Die Druckfestigkeit des Gels ist hoch genug, so daß es in zylindrischen Gefäßen mehrere Meter hoch gelagert werden kann.

Als geeignete Korngröße hat sich ein Gel von 1 bis 2 mm & bewährt. Der Wassergehalt eines bei 150° getrockneten Produktes liegt bei 3—4 %. Aus feuchter Luft werden beträchtliche Mengen Wasser bis zur Einstellung des Gleichgewichtes aufgenommen (bis zu 40 %). Die bei der Raffination zur Verwendung kommende Kieselsäure kann im allgemeinen etwa 3—5 % Wasser besitzen, mehr Wasser wirkt dagegen in vielen Fällen schlechter.

Vor heißen konzentrierten Säuren ist das Gel zu schützen, ebenso vor zu lange dauerndem, starkem Gliihen, da sonst die Aktivität leiden kann. In Alkalien löst sich das Gel auf, die Struktur wird zerstört und die Adsorptionskraft schwindet. Bei der Raffination von Mineralölen, gegebenenfalls unter Anwendung von Vakuum, hat sich eine Berührungsduer von etwa 3 Stunden als genügend erwiesen. Die nötige Zeit steht im wesentlichen in direkter Beziehung zur Viscosität des Öles. Je dickflüssiger ein Öl ist, desto länger muß man die Kieselsäure darauf einwirken lassen, wobei eine Temperatursteigerung von Fall zu Fall zu prüfen ist.

²⁾ Vgl. Ch.-Ztg. 48, 497 u. 518 [1924].

Die für die Raffination in Frage kommende Kiesel säuremenge, in Gewichtsprozenten auf das Öl berechnet, schwankt je nach der Qualität des letzteren. Sobald die Adsorptionswirkung einen besonderen Schwellenwert erreicht hat, schreitet man zur Regenerierung. Zunächst wird mit Luft etwa die Hälfte des in der Kiesel säure zurückgebliebenen Öles herausgedrückt, worauf die Wärmebehandlung erfolgt.

Der Wärmebedarf zur Regenerierung beträgt durchschnittlich 160 000 WE. für 100 kg Gel. Durch eine Behandlung mit überhitztem Dampf (bis 450°) treibt man den größten Teil der adsorbierten, ölichen Anteile aus und mischt dem Dampf schließlich bei einer Temperatur von etwa 350° heiße Luft bei. Es wird eine Verbrennung der organischen Stoffe in den Poren des Gels eingeleitet, und die Temperatur steigert sich infolge der entwickelten Verbrennungswärme auf 410—450°. Die Regenerierung mit Luft und Dampf nimmt ungefähr 5 Stunden in Anspruch.

Das Material ist nicht brennbar wie die aktive Kohle und kann in der zum Bleichen verwendeten Apparatur selbst regeneriert werden.

Die hochaktiven Bleicherden, zu denen ich mich nunmehr wende, gehören zu denjenigen Adsorptionsstoffen, welche in Deutschland bereits in großem Ausmaße technisch hergestellt werden. Gerade hier in Bayern haben wir alle Ursache, unseren Blick auf eine einheimische Industrie zu richten, die eine volkswirtschaftliche Aufgabe von hohem Range erfüllt, nämlich uns vom Bezug der ausländischen Fullerden unabhängig zu machen. Noch durch keinen Zoll geschützt, hat es namentlich die bayrische Bleicherdeindustrie verstanden, Standardmarken von Weltruf zu schaffen. Ich will hier keine Vergleiche zwischen einzelnen Erden ziehen, sondern objektiv die Gesamtheit der Leistungen anerkennen, im einzelnen lediglich eine in Niederbayern an der Donau gelegene Fabrikation erläutern, um Ihnen ein Bild von einem modernen Werk zu zeigen. Denn heute, wo leider auch alle möglichen unbrauchbaren Stoffe als sogenannte Bleicherden dem viel beschäftigten Betriebsleiter angeboten werden, dürfte es nicht ohne Reiz sein, den Werdegang eines in der Praxis bewährten bayrischen Adsorptionsmittels kennen zu lernen. Zuvor noch einige Bemerkungen allgemeiner Natur.

Die bereits erwähnte Schrift von Eckart und Witzmüller: „Die Bleicherde“ gibt eine gute Übersicht über die einschlägigen Fragen. Während in U.S.A. erst neuerdings die bisher gebrauchten Naturerdeu auch chemisch aufgeschlossen werden (z. B. Filtrol), ist diese Methode der Erhöhung der Aktivität in Deutschland schon seit zwanzig Jahren bekannt. Um die Adsorptionswirkung zu prüfen, benutzt man verschiedene Methoden, man mißt z. B. die Wärmetönung (Ergometer); aber vor allem bedient man sich der Kolorimeter, von denen eine Reihe Typen bekannt sind. Sowohl kostspielige Apparate, wie das Lovibond Tintometer (mit zahlreichen Farbgläsern), wie auch viel einfache sind im Gebrauch. Man bemüht sich sichtlich, der Untersuchung ihren subjektiven Charakter zu nehmen, es muß jedoch in dieser Hinsicht noch Vollkommeneres geschaffen werden. Wenn neuerdings (von E. Böhm) vorgeschlagen wurde, photographische Bilder, d. h. schwarze, statt farbige Flächen miteinander zu vergleichen, so dürfte auch dies noch schwierige Aufgaben bieten. Eine exakte Bestimmung mit dem Spektralphotometer wird wohl für die meisten Fabriklaboratorien wegen des hohen Preises solcher Apparate nicht in Frage kommen.

Nach meinen Erfahrungen, die sich mit denen von Parsons und Wilson decken, stellt das Kolorimeter von Duboscq einen sehr brauchbaren Typ dar. Die von

der Firma A. Krüß, Hamburg, in den Handel gebrachten Modelle sind praktisch und kürzlich weiter verbessert worden. Dabei ist vor allem die Prüfung von Weißölen berücksichtigt, indem man Flüssigkeitssäulen bis 200 mm und mehr Höhe bequem vergleichen kann. Auch die von E. F. Norbert vorgeschlagene „Farbzahl“-Bestimmung mittels wässriger Jodlösungen³⁾ kann natürlich in diesen Apparaten vorgenommen werden.

Über die Theorie der Bleichwirkung kann ich hier nicht sprechen; zweifellos müssen sowohl physikalische wie auch chemische Wirkungen berücksichtigt werden. Ich will vielmehr nun einiges aus der Fabrikation der in Deggendorf a. D. in Niederbayern gelegenen Sirius-Werke A.-G. vorführen.

Die Grundbedingung zur Sicherstellung einer gleichmäßigen Fabrikation ist der Besitz von sogenannten Weißerdegruben. Aus diesen Gruben kommt nach strenger Ausscheidung von Fremdstoffen und Erden minderwertiger Qualität seitens eines Geologen nur auserlesenes Material in das Werk. Das grubenfeucht angelieferte Material ist ein Aluminiumsilicat von ungefähr folgender Zusammensetzung, berechnet auf getrocknete Substanz:

SiO_2 61,92 %, Al_2O_3 24,54 %, Fe_2O_3 6,87 %, CaO 1,95 %. Es wird in einer Schlämme zu einem pumpfähigen Brei angerührt und sorgfältig von Fremdstoffen, z. B. Sand, gereinigt.

Das Aufschließen erfolgt auf chemischem Wege. Der zu einer Charge nötige Schlamm wird in einen Behälter gepumpt und dort mit der durch Versuche ermittelten, zum Aufschluß der Naturerde nötigen Menge Mineralsäure, beispielsweise Salzsäure, versetzt; darauf wird mit Dampf unter ständigem Rühren gekocht.

Wenn nach mehrstündigem Kochen der Aufschluß genügend weit fortgeschritten ist, kommt das Gut zum Absitzen in andere Behälter und wird dann in Filterpressen filtriert und gründlich ausgewaschen. Die saure Ablauge enthält hauptsächlich Aluminium-, Eisen- und Kalksalze, die nach vorhergehender Neutralisation in Klärbecken geleitet werden.

Das Filtergut aus den Pressen mit einem Feuchtigkeitsgehalt von etwa 60 % Wasser wird in einer neuzeitlichen Trockenanlage (Trockentrommel oder Kanaltrockner) getrocknet und dann in einer Mühlenanlage bis zu einer Feinheit von fast 5000 Maschen pro Quadratzentimeter pulverisiert.

Die Sirius-Werke haben mit einem Aufwand von etwa 1,4 Millionen Goldmark in unmittelbarer Nähe der Donau in Deggendorf eine technisch vollendete Fabrik errichtet, deren Tagesproduktion zurzeit 30 t beträgt. In der Fabrik und in den zu dem Werk gehörigen Gruben werden etwa 140 Arbeiter beschäftigt. Der Absatz hat sich trotz der schlechten Konjunktur in den letzten Monaten günstig entwickelt und im Juli 900 t überschritten. Die jährliche Gesamtproduktion an Bleicherde in Deutschland beträgt nach den statistischen Angaben von R. Deckert in den „Münchener Neuesten Nachrichten“ etwa 35 000 t. Infolge der Wirtschaftskrise sind verschiedene Betriebe stillgelegt worden, so daß die heutige Produktion mit 25 000—30 000 t anzunehmen ist, wovon mindestens ein Drittel von den Sirius-Werken hergestellt wird. Der Betrieb dieser Firma kann ohne weiteres auf die doppelte Produktion umgestellt werden, sobald ein höherer Bedarf im In- und Auslande einsetzt.

Die Bleicherden der Sirius-Werke tragen den Namen Terra na. Es werden etwa sieben verschiedene Sorten hergestellt, von denen die mit A bezeichneten Marken sich durch höchste Aktivität und Wirtschaftlichkeit auszeich-

³⁾ Vgl. Z. ang. Ch. 38, 829 [1925].

nen. Bemerkenswert ist der geringe Verlust an aufgesaugtem Öl. Ferner haben es die Sirius-Werke erreicht, nicht nur aufgeschlossene Erden mit schwachsaurer Reaktion, sondern auch vollkommen neutrale Produkte herzustellen. Die Neutralerde Terra na A hat gegenüber den sonstigen säurehaltigen Bleicherden den Vorzug, daß die Filtertücher und die Apparate geschont werden; auch die zu bleichenden Öle selbst werden in bezug auf den Säuregehalt nicht ungünstig beeinflußt. Daher eignet sich dieses Adsorptionsmittel besonders für empfindliche Speiseöle, für medizinische Weißöle, sowie für Turbinen- und Transformatorenöle.

Auch die lediglich physikalisch gereinigten Sorten Terra D, E und F, sowie die Zwischensorten B und C haben sich für viele Adsorptionszwecke einbürgern können.

Die Sirius-Werke verfügen über eine ganze Anzahl von Patentrechten und Spezialverfahren, die sich u. a. auch auf die Bereitung von gekörneter, regenerierfähiger Erde beziehen. Die Patentrechte betreffen insbesondere neue Aufschlußverfahren für kiesel-säurehaltige Erden:

- a) Aufschlußverfahren für kiesel-säurehaltige Erden, insbesondere für Bleicherde, dadurch gekennzeichnet, daß der natürlichen Erde solche Stoffe beigemengt werden, aus welchen bei nachfolgender Hydrolyse, Elektrolyse oder chemischer Behandlung Säuren frei werden, welche in statu nascendi die Erde besonders günstig beeinflussen.
- b) Aufschlußverfahren für kiesel-säurehaltige Erden durch gasförmige Säuren, dadurch gekennzeichnet, daß die Säuren in heißem, gasförmigem Zustand unmittelbar nach ihrer Erzeugung in die Aufschwemmung der Erden geleitet werden.
- c) Kocher zum Aufschluß erdiger Stoffe, insbesondere Bleicherden, mittels Dampf und Säuren, gekennzeichnet durch einen zweckmäßig zylindrischen Kochraum, in den entweder mehrere tangential angeordnete Düsen oder eine in ein konzentrisches weiteres Rohr hineinragende Düse oder ein Düsensystem für den Dampf unten mündet.

Weiter sind zwei Patente über die Gasreinigung von Naphthalin, angemeldet worden. An allen diesen Verfahren hat der Leiter der Sirius-Werke Th. Blakkolb hervorragenden Anteil.

Silicagel und hochaktive Bleicherde dürften bei zunehmender Verfeinerung der Adsorptions-technik in Zukunft sich ergänzen und zusammen berufen sein, die bisherige verlustreiche Raffination von Ölen aller Art wirtschaftlicher zu gestalten. Auch die Verbindung von Adsorptionsmitteln mit chemisch wirksamen Stoffen verdient weiter studiert zu werden. In Amerika sind in dieser Hinsicht bereits bemerkenswerte Verfahren vorgeschlagen worden. Die von F. Schulz empfohlene Verwendung von in Bleicherde aufgesaugter Schwefelsäure sowie das analoge D.R.P. 365 079 des Consortiums für elektrochemische Industrie, München, möchte ich im Zusammenhange damit ebenfalls hervorheben.

Aus der neuesten Literatur über Silicagel nenne ich noch die Arbeit von Waterman und Perquin⁴). Die Autoren beobachteten, ebenso wie vorher Dunnstan, daß das Gel zunächst polymerisierend, dann erst überwiegend entschwefelnd wirkt. Bei einem persischen

Erdöldestillat betrug die Entschwefelung mehr als 20%, bei mexikanischen Ölen 50—70%.

Schließlich möchte ich nicht verfehlten, auf die äußerst wichtigen Versuche von Holmes und Anderson²) hinzuweisen, die sich auf metallhaltige und „metallbefreite“ Gele beziehen. Es folgt aus den Versuchsdaten, daß es für jedes Gas und für jeden Dampf ein Optimum für die Größe der Kapillaren des Adsorptionsmittels gibt, was auch für die Behandlung von Ölen mit Kiesel-säure Regel bedeutungsvoll sein wird. Die beobachtete Erhöhung der Aktivität von „eisenbefreitem“ und „nickelbefreitem“ Silicagel ist ein überraschendes Phänomen.

[A. 200.]

Studien an technischem Calciumcarbid I.

Von Dr.-Ing. ERNST SCHLUMBERGER, Berlin-Lichterfelde.
(Eingeg. 14. Okt. 1925.)

Das technische Calciumcarbid ist in seinem chemischen Verhalten weitgehend erforscht, während über seine physikalischen Eigenschaften bis vor wenigen Jahren nur spärliche Daten zu finden waren. Dies ist um so erstaunlicher, als gerade bei der Herstellung und Weiterverarbeitung des Carbids einige physikalische Eigenschaften von Interesse sind.

1. Das Schmelzdiagramm des technischen Calciumcarbides.

O. Ruff und E. Förster¹⁾ haben in einer schwierigen Experimentaluntersuchung neue wichtige physikalisch-chemische Eigenschaften des technischen Carbides festgestellt. Das den Carbidtechniker am meisten interessierende Ergebnis ihrer Arbeiten dürfte wohl in der Aufstellung des Erweichungspunkt-Diagrammes des Systems CaC_2 — CaO (+ Verunreinigungen) und der daraus sich ergebenden Folgerungen für die Bildungsbedingungen des Calciumcarbides sein.

Das von den genannten Autoren entworfene Diagramm müßte eigentlich einen Schnitt durch ein ternäres oder höheres System darstellen, je nachdem man die insgesamt 8% betragenden Verunreinigungen als dritte oder weitere Komponenten ansehen will. Zeichnet man das Diagramm in diesem Sinne neu, d. h. setzt man mit Hilfe der auf Seite 342 der zitierten Arbeit angegebenen Analysen die Summe von $\text{CaC}_2 + \text{CaO} = 100$, dann verschiebt sich der eutektische Punkt weiter nach rechts zu etwa 32% CaO oder 68% CaC_2 . (Der von Ruff und Förster extrapolierte Schmelzpunkt des reinen CaC_2 wie auch jener des reinen binären Eutektikums dürfte sich wohl um etwa 50—150° erhöhen, je nachdem man den Verunreinigungen eine mehr oder weniger starke schmelzpunktserniedrigende Wirkung zuschreiben will.) Trägt man aber ohne Rücksicht auf vorstehende Überlegungen auf die Abszisse die von Ruff und Förster gefundenen %-Gehalte an CaC_2 im technischen Carbid und auf die Ordinate die gefundenen Erweichungstemperaturen auf, so ergibt sich ein eutektischer Punkt von technischem Calciumcarbid (mit etwa 8% Verunreinigungen) bei etwa 62% CaC_2 .

Es muß aber ausdrücklich betont werden, daß die von Ruff und Förster angewandte Untersuchungsmethode eine etwas undefinierte Größe, nämlich den Erweichungspunkt der Carbide festzustellen suchte, und daß daraus hergeleitete Schlüsse auf die Schmelzpunkte von zweifelhaftem Werte sind. Da nämlich

¹⁾ Brennstoff-Chemie 1925, Referat, S. 244.

²⁾ O. Ruff u. E. Förster, Z. anorg. u. allg. Ch. 131, 321 [1923].

⁴⁾ Entschwefelung von Erdöldestillaten mittels „Silicagel“, Brennstoff-Chemie 1925, S. 253.