

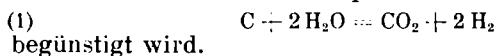
Über die Gewinnung von Ammoniak und Kohlenwasserstoffen aus Braunkohlenkoks mit Wasserdampf bei 500°

von K. A. HOFMANN und H. GROLL.

Anorg.-chem. Lab. der Technischen Hochschule Berlin.

(Eingeg. 21. Nov. 1926.)

Es ist bekannt, daß Kohle mit Wasserdampf von 900° an fast ausschließlich Kohlenoxyd und Wasserstoff gibt und daß mit sinkender Temperatur der Vorgang¹⁾



Obwohl hierbei rund 17 Cal. verbraucht werden, könnte es technisch vorteilhaft sein, auf diese Weise Wasserstoff herzustellen bzw. mit diesem naszierenden Wasserstoff Hydrierungen von Urteerphenolen und dgl. auszuführen. Aber bei den niederen Temperaturen von etwa 500°, wo diese Reaktion praktisch vollständig an Stelle von



tritt, sind die Kohlen zu träge, um einen befriedigenden zeitlichen Umsatz zu ermöglichen.

Es ist uns gelungen, diese Schwierigkeit zu beseitigen, indem wir hochaktive Kohle verwendeten, die wir aus Braunkohle durch besonders geleitete Entschwelung und Entgasung darstellten. Mit solchem Material kann man aus 220 g bei 500° in 2 Stunden 4,5–5 l eines fast genau nach Reaktion (1) zusammengesetzten Gases gewinnen.

Der so naszierende Wasserstoff kann auf die Kohle hydrierend wirken, wenn katalysierende Metalle zugegen sind. Eisen läßt bis zu 15% des Wasserstoffs in Methan übergehen, Nickel bis zu 30% und Mangan bis zu 45%. Schon hierbei wird ein Teil des Wasserstoffs zunächst vom Kohlenmaterial gebunden und bei 500° allmählich in Form von Kohlenwasserstoffen abgegeben. In bedeutend höherem Grade findet diese Wasserstoffaufnahme durch die Kohle statt, wenn gleichzeitig Mangan und Kobalt zugegen sind, und hier kann man neben Methan auch beträchtliche Mengen fester und flüssiger Kohlenwasserstoffe gewinnen. Diese Synthese geht nicht wie die bisher bekannten über das Kohlenoxyd hinweg, sondern sie vollzieht sich in der festen Phase aus dem Kohlenstoff der Kohle und dem durch obige Reaktion (1) gelieferten oder dem von außen zugeführten Wasserstoff, nachdem dieser vom festen Material gebunden worden ist.

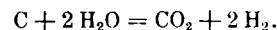
Wahrscheinlich entstehen auch hier wie bei der Reduktion des Kohlenoxydes nach F. Fischer und H. Tropisch²⁾ sehr kohlenstoffreiche Metallcarbide in feinsten Verteilung, und diese geben mit dem Wasserstoff die verschiedenen Kohlenwasserstoffe, wobei das Metall regeneriert wird; doch ist für diese Carbidbildung das Kohlenoxyd hier nicht erforderlich und die hochaktive Kohle wirkt als solche auf das Metall carburierend.

Der Stickstoff der Braunkohle entweicht teilweise während der bei 500° vorgenommenen Entschwelung und Entgasung, wobei etwa 67% dieses Stickstoffs als N₂ und 33% als NH₃ austreten. Die Rückstände enthalten noch 1–1,3% N, der bei 500° gebunden bleibt, und dieser wird bei dem Abbau der Kohle durch den Wasserdampf vollständig in NH₃ übergeführt, ja es wird bisweilen sogar noch eine kleine Menge NH₃ aus N₂ und H₂ hinzugeliefert.

Auf diesem Abbau der entgasten Kohle durch den Wasserdampf dürfte die für die NH₃-Ausbeute seit L. Mond, Frank und Caro bekannte günstige Wirkung der feuchten Brennstoffvergasung größtenteils beruhen.

I. Versuche zur Aktivierung der Kohle.

Als leicht zugängliches Material wählten wir schließlich Ilse-Braunkohlenbriketts, nachdem sich Holzkohle, Zuckerkohle, Grudekoks als zu träge erwiesen hatten und als Versuchstemperatur stets 500°, weil hierbei die Reaktion: $C + H_2O = CO + H_2$ ganz zurücktritt hinter der von uns untersuchten:



Um aber bei 500° genügend reaktionsfähige Kohle zu erhalten, darf die Braunkohle während der Schwelung und Entgasung nicht einer höheren Temperatur als 500° ausgesetzt werden, weil sonst das Material zu dicht wird und sich auch nicht mehr gehörig aktivieren läßt.

Sehr gute Ergebnisse erzielten wir erst bei Verwendung des Aluminiumschwelapparates von F. Fischer, der in der Werkstätte des Kaiser Wilhelm-Institutes in Mülheim angefertigt wird. Mit diesem Apparat von 520 ccm Inhalt kann man die sehr nachteilige stellenweise Überhitzung des Materials vollkommen vermeiden und den zugeführten Gas-Dampfstrom entsprechend vorheizen.

Bei der Schwelung und Entgasung mittels Wasserdampf bei 500° bleibt auf der Kohle ein lackartiger Überzug³⁾, der die Oberfläche verklebt und träge macht. Dieser wird durch Wasserdampf allein nur langsam entfernt, schneller durch Luft und Wasserdampf. Ist dann die reaktionsfähige Oberfläche freigelegt, dann genügt der Wasserdampf allein, um sie bei 500° dauernd und zeitlich unverändert wirksam zu erhalten, nur darf die Temperatur von 500° nicht überschritten werden, wenn man bei 500° weiter mit gleicher Reaktionsgeschwindigkeit arbeiten will.

Leitet man auf die aktive Kohle Luft und Wasserdampf, so verbraucht der Sauerstoff die aktiven Kohleteilchen und schmälert hierdurch den Umsatz des Wasserdampfes. Dieser beträgt bei unseren Versuchen etwa 30%, d. h. wenn man 5 l H₂O-Dampf + 5 l N₂ pro Stunde bei 500° durch 250 g entgaster Kohle im Aluminiumapparat von F. Fischer leitet, so werden 30% des zugeführten H₂O-Dampfes nach $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$ umgesetzt, 70% bleiben unverbraucht. Bei geringerer Strömungsgeschwindigkeit und größeren Koks-mengen steigt natürlich der Wasserdampfumsatz in entsprechendem Grade, desgleichen, wenn man den Wasserdampf nicht wie hier mit dem gleichen Volumen Luft oder Stickstoff, sondern unverdünnt mit 1 Atm. Druck wirken läßt.

Die Beimischung dieser Gase zum Wasserdampf bezweckte hier eine raschere und möglichst gleichmäßige Durchströmung, um Druckschwankungen und sekundäre Umsetzungen der primären Produkte zu vermeiden.

Für die Gasanalysen erwies sich die übliche Absorption von Kohlenoxyd durch saure oder ammoniakalische Kupferchlorürlösung als unbrauchbar, weil eine schon gebrauchte Füllung stets Kohlenoxyd abgibt, wodurch die CH₄-Werte gefälscht werden. Mit Sicherheit wird das Kohlenoxyd nur in der von K. A. Hofmann⁴⁾ beschriebenen Mercurichromatpipette oxydiert und dann

¹⁾ J. Lang, Ztschr. physikal. Chem. **2**, 161; Gwosdz, Ztschr. anorgan. u. allg. Chem. **31**, 137 [1918].

²⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges. **59**, 830 [1926].

³⁾ Siehe insbes. O. Ruff über aktive Kohle, Ztschr. angew. Chem. **38**, 1164 und Kolloid-Ztschr. **34**, 135 [1924].

⁴⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges. (mit G. Schmitt), **49**, 1650 [1916].

durch Lauge absorbiert. Die H_2 -Bestimmung wurde stets mit der Chloratpipette von K. A. Hofmann⁵⁾ ausgeführt, weil dabei Verluste an Methan leicht zu vermeiden sind. Das Methan wurde schließlich mit Sauerstoff in der Drehschmidtschen Capillare verbrannt und als Kohlensäure in Barytwasser titriert.

II. Die Einwirkung von Wasserdampf auf entschwelte Braunkohle bei 500°.

Zu den folgenden Versuchen diente ein Schwelapparat aus Aluminium für 250 g Kohle mit eingebautem Dampfüberhitzer nach F. Fischer. Der Hauptvorteil liegt hier in der vollkommen gleichmäßigen Temperaturhaltung, wodurch stellenweise Überhitzung ausgeschlossen wird.

200 g zerkleinerte Ilsebriketts wurden in 2,5 Stunden bis 500° erhitzt und hierbei 2 Stunden lang belassen, bis die Gasentwicklung beträchtlich nachließ. Im ganzen entstanden 23 l Schwelgas, 14 g Teer und 0,054 g NH_3 .

Zur weiteren Entgasung und Aktivierung wurden durch den Rückstand bei 500° in 2 Stunden 10 l Luft + 10 l H_2O -Dampf geleitet und hierbei 13,5 l Gas (ohne Wasserdampf), dessen Zusammensetzung aus Tabelle 1 unter Nr. 0 ersichtlich ist, sowie 0,057 g NH_3 erhalten.

Die gesamte NH_3 -Ausbeute aus der Schwelung und Entgasung war 0,110 g aus 200 g Ilsebriketts, der Kohlenrückstand 125 g.

Die chemische Zusammensetzung des Materials, Ilsebriketts, hatte sich dabei geändert:

A. Ilsebriketts Vakuum über P_2O_5 trocken:

Asche 5,8% C 54,5% H 5,25% N —% O —%.

B. Abgeschwelt und entgast über P_2O_5 trocken:

Asche 10,3% C 85,0% H 1,2% N 1,35% O 2,1%.

C. Nach weiterer Behandlung gemäß Tabelle:

Asche 10,6 C 85,5% H 1,3% N 0,95% O 1,7%.

Der Stickstoff mußte nach Dumas durch Verbrennen mit Bleichromat in bekannter Weise bestimmt werden, weil die Kjeldahl-Bestimmung hier stets zu niedrige Werte ergibt. Vgl. Lambris, Aachen, Ztschr. angew. Chem. 39, 1205 [1926].

Von den Rückständen B wurden 220 g im vorigen Apparat bei 500° je 2 Stunden mit 10 l Luft + 10 l Wasserdampf (1 mit 5 und 8) bzw. mit 10 l N_2 + 10 l Wasserdampf (6 und 7) behandelt.

Tabelle I.

Versuche mit 5 l Luft bzw. Stickstoff + 5 l Wasserdampf pro Std. bei 500°.

Füllung: 220 g Schwelrückstände aus Ilsebriketts.
Versuchsdauer: je 2 Stunden.

Gas	Versuch Nr.								
	0 Luft Proz.	1 Luft Proz.	2 Luft Proz.	3 Luft Proz.	4 Luft Proz.	5 Luft Proz.	6 N_2 Proz.	7 N_2 Proz.	8 Luft Proz.
CO_2	23,2	29,7	26,5	21,2	22,2	21,9	10,7	9,0	21,3
K. W.*)	1,2	0,0	0,6	0,0	0,3	0,2	0,9	0,6	0,4
CO	2,0	1,5	1,4	1,4	1,3	1,5	1,1	0,7	1,3
H_2	10,3	7,3	9,1	12,5	12,3	12,5	18,3	19,8	12,2
CH_4	0,4	0,3	0,3	0,27	0,25	0,29	0,52	0,41	0,24
N_2	62,9	61,2	62,1	64,6	63,6	63,6	68,5	69,5	64,6
W. D. Ums.	—	9,5	11,6	15,3	15,3	15,6	26,7	28,5	15,0
mg NH_3	—	87,0	74,1	65,2	56,6	51,4	22,1	19,2	32,5
mg NH_3 / g Kohle	—	34,8	33,7	37,9	31,3	28,4	20,0	21,6	19,7

Die Versuche 1 und 2 zeigen gegenüber dem zeitlich vorausgegangenen Versuch Nr. 0 ein starkes Ansteigen

⁵⁾ Ebenda (mit Helge Schibsted), 49, 1663 [1916].

^{*)} Unter K. W. sind hier und im folgenden die beim üblichen Verlauf der Gasanalyse durch Bromwasser absorbierten Kohlenwasserstoffe wie Äthylen und dgl. verstanden.

des CO_2 -Gehaltes und Sinken des H_2 -Gehaltes. Dies rührt her von der Sauerstoffaufnahme, die das Material während des Umfüllens an der Luft erfahren hat. Das entschwelte und entgaste Produkt B ist so reaktionsfähig gegen den Luftsauerstoff, daß es nach dem Herausnehmen aus dem Apparat sich in 10 Minuten von 22 auf 60° erwärmt und dabei deutlich an Gewicht zunimmt.

Erst wenn dieser Sauerstoff verbraucht ist, zeigen die gelieferten Gase konstante Zusammensetzung von Nr. 3 an. Das Material entwickelt von da an aus sich heraus keine beträchtlichen Gasmengen mehr und diese stammen fast nur aus der Umsetzung der Kohle mit dem zugeleiteten Wasserdampf bzw. mit diesem und dem Luftsauerstoff.

Versuch 3, 4, 5, 8 zeigen, daß dieser ganz von der Kohle verbraucht wird zur Reaktion:



In sehr untergeordnetem Grade entsteht auch Kohlenoxyd, und zwar fast nur durch die Umsetzung

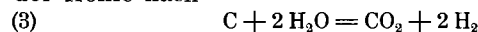


Denn nach Versuch 8 gab das Material bei 500° in 2 Stunden mit 10 l Kohlendioxyd, die mit Wasser von 20° angefeuchtet waren, ein Gas von der Zusammensetzung:

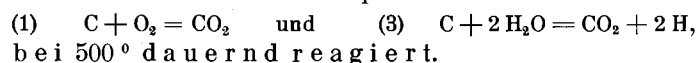
CO_2 92,1% K. W. 0,3% CO 4,5% H_2 0,3% CH_4 0,1% N_2 2,7%, worin $\frac{p_{CO_2}}{p_{[CO_2]}} = 455$ praktisch genügend mit der nach Boudouard für 500° geltenden Gleichgewichtskonstanten zu (2) übereinstimmt.

Zieht man von dem Mittel aus den Versuchen 3, 4, 5, 8 nämlich

CO_2 21,6% K. W. 0,2% CO 1,4% H_2 12,4% CH_4 0,26% N_2 64,0% die aus dem Luftsauerstoff stammende CO_2 -Menge = 16 ab, so bleibt CO_2 5,6 übrig, die durch Wasserdampf mit der Kohle nach



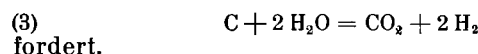
erzeugt sind. Die hieraus folgenden Vol. H_2 = 5,6 \times 2 = 11,2 stimmen mit den gefundenen H_2 12,4 genügend überein, um zu folgern, daß diese Kohle mit Luft-Wasserdampf nach



bei 500° dauernd reagiert.

Bei Versuch 6, 7 zeigt das Mittel

CO_2 9,9% K. W. 0,7% CO 0,9% H_2 19,1% CH_4 0,46% N_2 69,0%, daß CO_2 und H_2 im Verhältnis von 1 : 2 stehen, wie es die hier fast ausschließliche Reaktion



fordert.

Für unsere Aufgabe ist es nun wichtig, festzustellen, in welchem Ausmaße der zugeführte Wasserdampf mit der Kohle gemäß Gleichung (3) reagiert. Dies gelingt in folgender Weise. Der Stickstoffgehalt des Gases z. B. 64,6 ccm in 100 (s. Nr. 8) stammt aus 81,8 ccm Luft. Mit dieser wurde das gleiche Volumen H_2O -Gas = 81,8 ccm eingeführt. Diese hätten bei vollem Umsatz mit der Kohle gegeben 81,8 ccm H_2 auf 64,6 ccm N_2 , haben aber nur geliefert 12,2 ccm H_2 ; mithin beträgt der Umsatz des Wasserdampfes $12,2 : 100 : 81,8 = 15\%$ W. D. Ums.

Die Tabelle zeigt, daß W. D. Ums. bei Nr. 3 steigt auf 15,3% und dann für die folgende Luft + H_2O -Dampfversuche 4, 5, 8 konstant bleibt; d. h. die Oberfläche der Kohle wird aktiviert durch Anätzen und Lockerung von C-Atomen, die dadurch gegen H_2O -Dampf reaktionsfähiger werden. Hierfür genügt der H_2O -Dampf allein; denn nach 6 und 7, wo N_2 + H_2O zugeführt wurden, gibt 8 dasselbe Gas wie vorher 3, 4 und 5.

Ohne freien Sauerstoff (s. 6 und 7) ist W. D. Ums.

= 27,6 im Mittel, fast doppelt so groß als mit Luft + H_2O (s. 3, 4, 5, 8), d. h. der freie O_2 konkurriert mit dem H_2O -Dampf um die gegen H_2O reaktionsfähigen Kohleteilchen und verbraucht sie unter CO_2 -Bildung, ohne selbst neue nachzuschaffen, während dies der H_2O -Dampf vermag.

Wenn demnach die Kohle durch vereinte Sauerstoff- und Wasserwirkung von den lackartigen Rückständen aus der Schwelung befreit ist, dann wird die stationäre Aktivierung besser durch den Wasserdampf allein besorgt.

In Nr. 6 und 7 war der H_2O -Dampf mit dem gleichen Volumen Stickstoff verdünnt, um möglichst gleichmäßige Gasführung zu erreichen, und um mit den anderen Versuchen vergleichbare Bedingungen einzuhalten. Da aber Stickstoff sich nicht am Umsatz beteiligt, kann man ohne weiteres die Menge und Zusammensetzung des aus der aktivierten Kohle und H_2O -Dampf bei 500° dauernd erhältlichen Gases ableiten, indem man in 6 und 7 $\text{N}_2 = 0$ setzt. So folgt für 10 l H_2O -Dampf:

4,4 l Gas mit CO_2 29,5 % K. W. 2,0 % CO 2,3 % H_2 64,8 %
 CH_4 1,4 %

mithin nach Wegnahme des CO_2 ein 91 % H_2 -Gas.

Die Kohlenwasserstoffe und das besonders aufgeführte Methan stammen größtenteils aus einer Reaktion der Kohle mit dem nach $\text{C} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2$ nascenten Wasserstoff. Dies läßt sich hier schon daraus erkennen, daß ihre Menge in 3, 4, 5, 8 einerseits und 6, 7 andererseits merklich proportional den H_2 -Prozenten ist.

Noch viel deutlicher wird diese Bildung von Kohlenwasserstoffen, insbesondere von CH_4 , wenn man der Kohle Eisen, Nickel, Mangan, Kobalt zusetzt, wie die Versuche im Abschnitt III zeigen werden.

Die Ammoniakausbeute bei diesen Versuchen 1 mit 8 beträgt 0,408 g NH_3 aus ursprünglich 220 g entschwelter Ilsebriketts. Währenddem hat die Füllung nach voriger Elementaranalyse abgegeben 1,01 g N; obige 0,408 g NH_3 entsprechen 0,336 g N. Es sind somit als freier N_2 verloren gegangen 1,01—0,336 = 0,674 g N, d. h. es sind 67 % des von der Kohle abgegebenen Stickstoffs als Gas verloren und 33 % als NH_3 gewonnen worden.

Dieser Stickstoffverlust findet aber nur so lange statt, als aus der Kohle durch die Temperatur allein, mithin „pyrogen“ noch Stickstoff ausgetrieben wird. Dieser Vorgang wird von Nr. 6 an konstant und liefert dann, wie spätere Versuche zeigten, in 2 Stunden bei 500° aus obiger Kohlenmenge etwa 4 mg NH_3 , die in den für 1 g verbrauchte Kohle erhaltenen NH_4 -Mengen Nr. 6, 7, 8 mitenthalten sind.

Diese NH_3 -Mengen aus Nr. 6, 7, 8 sind proportional dem Kohleabbau und demgemäß für 1 g verbrauchte Kohle konstant = 20,3 mg NH_3 . Zieht man z. B. bei Nr. 6 von den 22,1 mg NH_3 , die pyrogenen 4 mg NH_3 ab, so bleiben 16,3 mg NH_3 , die bei dem Abbau von 1 g Kohle nach: $\text{C} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2$ gebildet werden. Nun kann aber 1 g Kohle mit 0,95 % N-Gehalt nur 12 mg NH_3 geben, wenn aller Stickstoff durch den nascenten Wasserstoff als NH_3 frei wird. Die Differenz von 4,3 mg NH_3 ist demnach aus N_2 und H_2 an den eisenhaltigen Ascheteilen der Kohle synthetisiert worden.

Daß der festgebundene Stickstoff nur durch Abbau der Kohle frei wird und in Gegenwart von nascentem Wasserstoff das Ammoniak in der konstanten Menge gibt, zeigt besonders auffällig Nr. 8, wo die Kohle gleichzeitig durch Luft und H_2O -Dampf abgebaut wird und doch für 1 g verbrauchte Kohle fast dieselbe NH_3 -Menge

geliefert wird wie bei 6 und 7, wo der Abbau nur durch den Wasserdampf erfolgt.

Wenn demnach die Braunkohle entgast ist, dann geht von dem restlichen fest gebundenen N nichts mehr verloren, und man erhält diesen durch Abbau der Kohle mit H_2O -Dampf, allenfalls auch durch diesen und Luft, vollständig als NH_3 , zuzüglich kleiner Mengen von synthetisiertem NH_3 .

III. Wirkung metallischer Zusätze auf die Reaktion entschwelter Braunkohle mit Wasserdampf bei 500° .

A. Mit Eisenoxyd. Wie schon unter II. angegeben wurde, enthalten die bei 500° entgasten Rückstände von Ilsebriketts 10,3 % Asche. Diese besteht zu 13,8 % aus SiO_2 , 28,0 % aus Fe_2O_3 , 11,2 % aus Al_2O_3 + wenig Mn_2O_3 , 26,5 % aus CaO , 12,6 % aus Alkali als Sulfat gewogen, die übrigen nebensächlichen Teile wurden nicht bestimmt.

Die Alkalität dieser Asche wurde ermittelt durch Auslaugen mit Wasser, Sättigen des Filtrates mit CO_2 , Erwärmen zur Abscheidung von CaCO_3 , Titrieren des Filtrates mit $\frac{1}{10}$ n-HCl gegen Methylorange. Hierbei erfordern 1 g Asche = 1,17 ccm $\frac{1}{10}$ n-HCl.

Es ist wohl anzunehmen, daß diese Aschebestandteile die Reaktionsfähigkeit der Kohle mit dem Wasserdampf beeinflussen, indem der Umsatz W. D. Ums. (s. Abschnitt II) zumal durch Eisen erhöht wird; aber dieser Einfluß tritt weit zurück hinter dem der Vorbereitung der Kohle bei und nach dem Entschwelen.

Hierbei erweist sich als wirksam die Behandlung der im Apparat von F. Fischer (s. Abschnitt II) bei 500° größtenteils entgasten Braunkohle (Ilsebriketts) mit Wasserdampfstrom bei 500° während 3 Stunden. Vom Rückstand wurden 250 g mit 26 g FeCO_3 (pulvrig gefällt) gemischt und im Apparat 2 Stunden lang auf 500° erhitzt, um das Ferrocarbonat zu zersetzen.

Dieses Material enthielt im Vakuum über P_2O_5 konstant:

Asche 9,6 %, FeO 6,6 %, C 79,0 %, N 1,2 %, H 1,3 %, O 2,3 % nach den folgenden Versuchen:

Asche 9,6 %, FeO 6,6 %, C 79,4 %, N 0,98 %, H 1,3 %, O 2,1 %.

Tabelle II.

Versuche mit 250 g Schwelrückständen + 5 % Fe (FeCO_3).
 500° , 2 Stunden, 10 Liter N_2 , bzw. CO_2 , CO , mit Wasserdampf.

Gas	Versuch Nr.							
	1 Luft 1 : 1 Proz.	2 N_2 1 : 1 Proz.	3 N_2 1 : 1 Proz.	4 N_2 1 : 1 Proz.	5 N_2 1 : 1 Proz.	6 CO_2 wenig *) Proz.	7 CO wenig Proz.	8 CO 1 : 1 Proz.
Wasserdampf Erhaltenes Gas								
CO_2	22,7	11,0	11,1	11,1	10,7	91,1	46,3	43,0
K. W.	0,2	0,0	0,0	0,0	0,26	0,0	0,0	0,35
CO	1,25	0,6	0,6	0,6	0,71	4,86	47,0	19,4
H_2	11,3	15,3	16,1	17,1	16,5	0,6	1,9	31,6
CH_4	1,38	2,14	2,04	1,62	0,99	0,41	0,6	1,6
N_2	63,2	70,8	70,3	69,7	70,8	3,0	4,2	4,2
W. D. Ums. mg NH_3	16,9	27,2	28,0	28,6	25,4	—	—	48,5
mg NH_3 -g Kohle	145,0	53,2	33,4	20,1	16,3	7,02	4,8	14,9
mg NH_3 -g Kohle	74,3	44,1	27,6	17,1	15,1	—	—	—

Das entwickelte Ammoniak nimmt von Versuch 1—4 stark ab und wird bei 5 annähernd konstant, ähnlich wie bei den Versuchen unter II. Wie dort, so wird auch hier im stationären Zustand der größte Teil des Ammoniaks durch den Abbau der Kohle nach $\text{C} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2$ aus der Kohle frei gemacht, doch

*) Hier wurde das zugeführte Gas durch Wasser von 22° angefeuchtet.

entweicht auch, wie Nr. 6 und 7 lehren, etwas NH_3 , etwa 4 mg pyrogen aus den Bestandteilen der gesamten Kohle selbst. Zieht man dies ab, so geben Nr. 4, 5 und 8 etwa 12 mg NH_3 aus 1 g durch Wasserdampf abgebauter Kohle. Weil diese laut obiger Analyse 1% N-Gehalt aufweist, kann 1 g geben 12 mg NH_3 , wie auch gefunden wurde.

Eine Synthese von NH_3 aus dem zugeführten N_2 und dem entwickelten Wasserstoff findet hier nicht in nachweisbarem Grade statt. Sonst müßte auch der doppelten H_2 -Konzentration in Nr. 8 gegen Nr. 5 eine erhöhte NH_3 -Ausbeute entsprechen, was nicht der Fall ist.

Der Umsatz des mit dem N_2 zugeführten H_2O -Dampfes beträgt im Mittel aus 2 mit 5 = 27,3% W. D. Ums., für Luft-Wasserdampf nach 1 = 16,9%, mithin fast genau gleiche Werte wie bei den Versuchen unter I. ohne Eisenzusatz.

Auch die Zusammensetzung des Gases ist hier und dort so ähnlich, daß in beiden Fällen die Hauptreaktion durch: $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ wiedergegeben wird. Ein Vergleich der Mittelwerte aus II. Nr. 2 mit 5: CO_2 11,0%, K. W. 0,1%, CO 0,6%, H_2 16,2%, CH_4 1,7%, N_2 70,4%, mit I. Nr. 6 und 7:

CO_2 9,9%, K. W. 0,7%, CO 0,9%, H_2 19,1%, CH_4 0,46%, N_2 69,0% zeigt einen beträchtlichen Unterschied im Gehalt an den durch Bromwasser absorbierbaren Kohlenwasserstoffen und im Methan. Ersteres ist wohl auf die starke Vorbehandlung von II. mit Wasserdampf zurückzuführen, aber die Steigerung des CH_4 -Gehaltes durch den Eisenzusatz in II. ist durch die katalytische Wirkung des Eisens bedingt.

Dies folgt aus dem Verhältnis von H_2/CO_2 . Dieses ist bei I. = 2 : 1, bei II. aber = 1,5 : 1, d. h., bei I. wird der nach $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$ gebildete H_2 als solcher frei, abgesehen von den geringen, zur NH_3 -Bildung verbrauchten H-Mengen, bei II. aber wird dieser Wasserstoff teilweise gebunden, und zwar als CH_4 .

Dieser Aufbau von Methan aus der Kohle und dem nascenten Wasserstoff wird noch deutlicher bei den folgenden Versuchen mit Nickel und Mangan als Katalysatoren.

Hier folgt noch aus Nr. 5 und 8 einerseits, 6 und 7 andererseits, daß die CH_4 -Bildung mit der H_2 -Entwicklung parallel geht, wie dies der Aufbau des Methans erfordert. Das Kohlenoxyd beteiligt sich hier nicht an der CH_4 -Bildung; denn sonst müßte Nr. 8 sehr viel mehr CH_4 geben als Nr. 1 mit 5. Das Methan stammt vielmehr aus der Reaktion des Wasserstoffs mit der Kohle selbst bzw. mit den Eisen-Kohleverbindungen.

Wie bei I. ist die Kohle genügend reaktionsfähig, um sich mit dem durchströmenden, schwach feuchten CO_2 ins Gleichgewicht: $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$ zu setzen; denn aus Nr. 6 folgt $\frac{p_{\text{CO}_2}}{[p_{\text{CO}}]^2} = 370$ für 500°, was mit dem Gleichgewichtswert 322 gut übereinstimmt.

Würde man den Wasserdampf nicht mit N_2 zu gleichen Teilen gemischt, sondern für sich allein bei 500° wirken lassen, so müßte man gemäß Nr. 4 mit 10 l H_2O -Dampf, in 2 Stunden über 250 g unserer Kohlemischung geleitet, erhalten 4,4 l Gas von der Zusammensetzung:

CO_2 36,6%, CO 2,0%, H_2 56,2%, CH_4 5,2%, und nach Wegnahme des CO_2 ein sehr hochwertiges H_2 - CH_4 -Gas.

B. Mit Nickeloxyd. Wie unter III., A. wurden Schwelrückstände (500°) aus Ilsebriketts mit Wasserdampf bei 500° nachbehandelt, hiervon 250 g mit 25 g

basischem Nickelcarbonat gemischt und dieses im Apparat von F. Fischer 2 Stunden lang auf 500° erhitzt. Dieses Material enthielt im Vakuum über P_2O_5 konstant: Asche 9,8%, Ni 5,0%, C 80,1%, N 1,3%, H 1,3%, O 2,5%, nach den folgenden Versuchen:

Asche 9,8%, Ni 5,0%, C 80,7%, N 1,0%, H 1,4%, O 2,1%.

Bei Durchströmen mit 10 l Luft + 10 l H_2O -Dampf bei 500° wurden 0,174 g NH_3 erhalten bei einem Kohleverbrauch von 2,1 g. Darauf folgen die Versuche der Tabelle III mit N_2 + H_2O -Dampf.

Tabelle III.

Versuche mit 250 g Schwelrückständen + 5% Ni (NiCO_3). 500°, 2 Stunden, 10 l Stickstoff + 10 l Wasserdampf.

	Versuch Nr.			
	1 Proz.	2 Proz.	3 Proz.	4 Proz.
CO_2	10,8	10,0	10,1	8,7
CO	0,61	0,5	0,55	0,65
H_2	13,9	10,4	11,7	10,4
CH_4	2,69	3,04	3,04	2,78
N_2	72,1	76,0	74,5	77,3
W. D. Umsatz	26,2	21,0	23,2	20,1
CH_4 Bildung*)	26,4	34,9	32,1	32,6
mg NH_3	62,6	43,8	32,8	21,25
mg NH_3 -g Kohle	52,6	40,3	29,4	22,3

Der Wasserdampfumsatz (W. D. Ums.) im Mittel aus Nr. 2 mit 4 = 21,4, ist etwas geringer als bei I. (ohne Zusatz) und II. (mit FeO -Zusatz); aber dies rührt wohl mehr von dem zufällig etwas geringeren Auflockerungsgrad der Kohle aus der Vorbehandlung her als von einem besonderen Einfluß des Nickelzusatzes. Wie das Verhältnis CO_2 : CO zeigt, besteht hier wie bei I. und II. der Umsatz fast ausschließlich in der Reaktion: $\text{C} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$; aber das Verhältnis H_2/CO_2 wurde nicht wie bei I. (ohne Zusatz) zu 2 : 1, sondern zu 1,17 : 1 gefunden, d. h., von dem entwickelten Wasserstoff wird ein erheblicher Teil verbraucht zur Methanbildung aus dem Kohlenstoff, und zwar etwa 30% gegenüber 15% bei den Versuchen II. mit Eisenzusatz. Der CH_4 -Gehalt ist hier im Mittel aus 1 mit 4 bedeutend höher als bei I. und auch bei II., nämlich 2,9 ccm auf 100 ccm Gas.

Das Nickel begünstigt demnach den Aufbau von Methan aus Kohle und nascentem Wasserstoff doppelt so stark als das Eisen, und dieses wieder besser als die natürlichen Aschebestandteile der Braunkohle.

Eine Methanbildung aus CO und 3H_2 kommt hier nicht in erheblichen Betracht, wie die bei I., II. und III. fast gleichbleibenden niederen CO -Prozente erweisen.

Ohne Beimengung von N_2 würden hier 10 l H_2O -Dampf in 2 Stunden bei 500° aus 250 g Kohle-Nickel liefern 3,9 l eines Gases mit 38,4% CO_2 , 2,3% CO , 49,7% H_2 , 9,6% CH_4 , mithin nach Wegnahme von CO_2 ein sehr gutes Heiz- und Kraftgas.

Die NH_3 -Ausbeuten für 1 g Kohleverbrauch werden hier nicht wie bei I. und II. konstant, weshalb hier ein Vergleich mit dem N-Gehalt der durch H_2O -Dampf verzehrten Kohle nicht sicher geführt werden kann. Aber diese NH_3 -Ausbeuten liegen erheblich höher als bei I. und besonders bei II., so daß neben der von Nr. 3 ab sicher geringen pyrogenen NH_3 -Entwicklung aus der Gesamtkohle und der erheblichen NH_3 -Bildung aus dem

*) Die Prozente geben an, wieviel von dem gesamten aus der Wasserdampfzersetzung kommenden H zur CH_4 -Bildung verbraucht wurde.

N-Gehalt der verzehrten Kohle mit dem nascenten Wasserstoff wohl auch eine Synthese aus zugeführtem N_2 und entwickeltem H_2 stattfindet.

Nimmt man an, daß von den 2,9 ccm CH_4 wie bei II. etwa 0,3 ccm pyrogen aus der Gesamtkohle stammen, so sind 2,6 ccm CH_4 auf Kosten des nascenten Wasserstoffs entstanden und hierbei 5,2 ccm H_2 verbraucht worden. Addiert man diese zu dem Mittelwert an freiem H_2 in Nr. 1 mit 4, nämlich 11,6 ccm H_2 , so folgen 16,8 ccm H_2 bei einem Mittelwert von 9,9 ccm CO_2 , denen 19,8 ccm H_2 entsprechen würden. Die Differenz $19,8 - 16,8 = 3$ ccm H_2 ist vom Material gebunden worden, wie unter D. weiter besprochen werden soll.

C. Mit Mangancarbonat. Wie bei III., A. und B., wurden Schwelrückstände (500°) aus Ilsebricketts mit Wasserdampf bei 500° nachbehandelt und hiervon 250 g mit 26 g Mangancarbonat gemischt und im bekannten Apparat 2 Stunden lang auf 500° erhitzt. Dieses Material enthielt im Vakuum über P_2O_5 konstant: Asche 9,6%, MnO 6,5%, C 79,0%, N 1,2%, H 1,3%, O 2,4%, nach den folgenden Versuchen:

Asche 9,6%, MnO 6,5%, C 79,5%, N 1,0%, H 1,6%, O 1,8%.

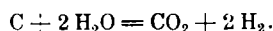
Bei Durchströmen mit 10 l Luft + 10 l H_2O -Dampf bei 500° wurden 0,113 g NH_3 erhalten mit einem Kohleverbrauch von 2,6 g. Darauf folgen die in Tabelle IV verzeichneten Versuche.

Tabelle IV.

Versuche mit 250 g Schwelrückständen + 5% Mn ($MnCO_3$).
 500° , 2 Stunden, 10 l N_2 , CO_2 .

Gas W. D.	Versuch Nr.				
	1 N_2 1 : 1 Proz.	2 N_2 1 : 1 Proz.	3 N_2 1 : 1 Proz.	4 CO_2 wenig Proz.	5 CO_2 1 : 1,3 Proz.
CO_2	13,6	10,0	13,8	88,2	85,2
K. W.	—	—	—	0,55	0,40
CO	0,75	0,71	0,81	5,12	2,3
H_2	13,4	11,1	13,0	0,35	7,4
CH_4	6,61	3,57	6,43	0,80	1,63
N_2	65,3	75,1	65,9	5,0	3,1
W. D. Umsatz	40,9	23,1	38,6	—	12,5
CH_4 -Bildung*)	48,0	38,5	48,8	—	—
mg NH_3	50,25	26,8	38,6	5,11	8,0
mg NH_3 -g Kohle	24,0	21,5	18,5	16,0	12,9

Der Wasserdampfumsatz (W. D. Ums.) ist hier bei Nr. 1 mit 3 beträchtlich höher als bei den vorausgehenden Versuchen, was vielleicht teilweise auf den MnO-Zusatz zurückzuführen ist, größtenteils aber wohl auf die hier besonders gute Vorbereitung der Kohle mit Wasserdampf. Das Verhältnis CO_2/CO ist ziemlich dasselbe wie bei Tabelle 1, 2, 3 und die Hauptreaktion ist auch hier:



Aber das Verhältnis H_2/CO_2 ist nicht $= 2 : 1$, sondern $= 1 : 1$ und von dem nascenten Wasserstoff wird ein viel größerer Teil als bisher, nämlich rund 45% zur Methanbildung aus der Kohle verbraucht, wie der auffallend große CH_4 -Gehalt $= 5,5$ ccm im Mittel aus 1 mit 3 zeigt.

Der Vergleich mit III A und B lehrt, daß äquivalente Mengen Fe, Ni, Mn den Methanaufbau aus Kohle und Wasserstoff im Verhältnis $Fe : Ni : Mn = 1 : 2 : 3$ befördern. Das Kohlenoxyd betätigt sich auch hier nur in ganz untergeordnetem Grade an der CH_4 -Bildung, siehe hierzu unter B.

*) Prozente des zur CH_4 -Bildung verwendeten H.

Unter schwach feuchtem CO_2 (bei 20° durch Wasser geleitet) sinkt die CH_4 -Ausbeute auf den 8. Teil herab, siehe Nr. 4, aber sie ist im Verhältnis zum $H_2 = 0,35\%$ viel zu hoch und auch noch doppelt so hoch als auf pyrogenem Wege aus der Gesamtkohle entstanden sein könnte (etwa 0,4% CH_4). Auch ist die Ausbeute an Kohlenwasserstoff $= 0,55\%$ auffallend hoch. Wie die folgenden Versuche mit Mn + Co-Zusatz zeigen, wird die Kohle hierdurch befähigt, Wasserstoff aufzunehmen, und sie gibt diesen allmählich als CH_4 und höhere Kohlenwasserstoffe ab. Die betreffenden Ausbeuten in Nr. 4 sind demnach abhängig von der Wasserstoffbildung des vorausgehenden Versuches Nr. 3.

Das Verhältnis CO_2/CO in Nr. 4 gibt die Gleichgewichtskonstante $K_p = 330$, was sehr gut mit dem nach Boudouard für 500° gültigen Wert $= 322$ übereinstimmt. Diese Kohle reagiert demnach mit dem CO_2 so schnell, daß sich auch bei 5 l/Stunde-Strömung das Gleichgewicht: $CO_2 + C \rightleftharpoons 2 CO$ einstellt.

Wird der CO_2 -Strom mit dem gleichen oder 1,3fachen Volumen H_2O -Dampf beladen (siehe Nr. 5), so steigt infolge der H_2 -Entwicklung die CH_4 -Ausbeute, aber der Wasserdampfumsatz: $C + 2 H_2O = CO_2 + 2 H_2$ wird durch die hohe $[CO_2]$ stark herabgedrückt.

Ohne Beimischung von N_2 würden nach Nr. 1 liefern 10 l H_2O -Dampf in 2 Stunden bei 500° mit 250 g durch Mangan aktivierter Kohle 5,45 l eines Gases mit 39,1% CO_2 , 2,2% CO, 39,8% H_2 , 18,9% CH_4 oder nach Wegnahme des CO_2 ein Gas mit 3,6% CO, 65,3% H_2 , 31% CH_4 .

Die stationären NH_3 -Ausbeuten für 1 g verbrauchte Kohle $=$ etwa 19 mg, gleichen den zu Tabelle I gehörigen Werten, und es hat wohl auch hier eine NH_3 -Synthese aus dem zugeführten N_2 und dem nascenten H stattgefunden, aber nur in bescheidenem Maße; denn laut obiger Analyse enthält der Rückstand 1% N, mithin wird aus diesem für 1 g verbrauchte Kohle zu erwarten sein 12 mg NH_3 , so daß 7 mg NH_3 synthetisiert sein können.

D. Mit Mangancarbonat und Kobaltcarbonat. Die manganhaltigen Kohlerückstände aus den vorigen Versuchen wurden mit so viel $CoCO_3$ vermischt, daß neben 6,2% MnO noch 5% Co nach erfolgter Reduktion vorhanden waren.

Beim Erhitzen im $N_2 + H_2O$ (gleiche Volumina)-Strom auf 500° im Apparat von F. Fischer wurden leicht nachweisbare Mengen von flüssigen und festen Kohlenwasserstoffen abgegeben. Das nach 14 Stunden entnommene Gas hatte fast dieselbe Zusammensetzung wie bei Tabelle IV:

1. Nr. 1 mit 3, nämlich 13,4% CO_2 , 0,0% KWf., 1,0% CO, 11,9% H_2 , 3,7% CH_4 , 69,8% N_2 , nur ist der CH_4 -Gehalt beträchtlich niedriger als dort. Der Wasserdampfumsatz $= 20\%$, entspricht einer mittleren Reaktionsfähigkeit der Kohle.

Auffallend ist das starke Zurückbleiben der H_2 -Ausbeute hinter der nach: $C + 2 H_2O = CO_2 + 2 H_2$ berechneten. Auch wenn man die pyrogene CO_2 -Bildung und die vom N_2 -Strom eingebrachten geringen O_2 -Mengen berücksichtigt, so müssen doch mindestens 12,4 ccm CO_2 in 100 ccm aus obiger Reaktion stammen und daher liefern 24,8 ccm H_2 . Es wurden aber nur 11,9 ccm H_2 gefunden neben 3,7 ccm CH_4 , von denen 0,3 ccm pyrogen gebildet sein mögen und 3,4 ccm aus C und nascentem H aufgebaut sind. Die Summe von $11,9 + 2 \times 3,4 = 18,7$ ccm H_2 bleibt um 6,1 ccm hinter der oben berechneten zurück. Da innerhalb 11 Stunden

neben dem Wasserdampf 55 l N_2 durchgeleitet sind, folgt ein H_2 -Defizit von etwa 4,5 l in dieser Zeit.

Dieses Defizit kann nicht von der NH_3 -Bildung herühren; denn die in den letzten 11 Stunden erhaltene NH_3 -Menge beträgt nur 0,111 g, die in 14 Stunden insgesamt erhaltene 0,142 g NH_3 , wozu bloß 0,22 bzw. 0,28 l H_2 verbraucht sein können. Dabei ist hier die für 1 g verbrauchte Kohle gebildete NH_3 -Menge = 11,5 mg genau so groß als sie aus dem N-Gehalt des Materials von 0,95 % folgt, wenn aller gebundene N vom nascenten H zu NH_3 hydriert wird.

2. Gemäß der Annahme, daß der im Gas fehlende Wasserstoff vom Kohlematerial zurückbehalten sei, wurde diese vermutliche Hydrierung verstärkt durch 5 stündiges Erhitzen im schwach feuchten H_2 -Strom bei 500°, wobei beträchtlich mehr flüssige und feste Kohlenwasserstoffe entstanden.

3. Dieses so mit Wasserstoff beladene Material gab nun im scharf getrockneten N_2 -Strom von 5 l/Stunde bei 500° anfangs noch erhebliche Mengen Kohlenwasserstoff und auch nach 1 Stunde noch viel CH_4 : 0,4 % CO , 0,8 % H_2 , 2,5 % CH_4 neben N_2 .

Hieraus folgt, daß der vorhin im Gas vermißte Wasserstoff vom Material gebunden worden ist und bei 500° allmählich in Form von festen, flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen wieder abgegeben wird.

Nach 7 stündigem Erhitzen im scharf getrockneten N_2 -Strom bei 500° wurde die Zusammensetzung des Gases konstant mit 0,4 % CO , 0,3 % H_2 , 0,3 % CH_4 neben N_2 .

Diese Mengen sind bei den Berechnungen als pyrogen entstandene bisher schon zugrunde gelegt worden.

4. Wird das so praktisch vollkommen entgaste Material bei 500° mit trockenem H_2 , 5 l/Stunde gesättigt, so treten alsbald wieder flüssige und feste Kohlenwasserstoffe auf und das Gas erreicht nach 3 Stunden die Zusammensetzung:

0,05 % CO_2 , 0,35 % K. W., 0,8 % CO , 85,5 % H_2 , 6,0 % CH_4 , 7,2 % N_2

Es kann somit dieses Material statt wie bei II, III, A, B, C durch naszierenden Wasserstoff, hier durch zugeführten molekularen H_2 weitgehend hydriert werden.

Eine mittelbare Hydrierung des Kohlenstoffs über CO hinweg ist hier ausgeschlossen; dagegen ist bei dem großen und spezifischen Einfluß der zugesetzten Metalle die intermediäre Bildung von Carbiden anzunehmen, wie dies auch F. Fischer⁶⁾ und H. Tropsch für die Bildung von Benzin aus CO und H_2 -Gas an metallischen Katalysatoren angenommen haben.

5. Um beide Arten von Wasserstoff wirken zu lassen, wurden bei 500° $H_2 + H_2O$ -Dampf (gleiche Vol.) mit 5 l H_2 /Stunde drei Stunden lang übergeleitet. Hierbei entstanden 0,05 g feste, 0,2 g flüssige Kondensate und ein Gas von: 3,5 % CO_2 , 2,3 % CO , 85,8 % H_2 , 4,0 % CH_4 , 4,4 % N_2 . Die Verminderung der CH_4 -Ausbeute gegenüber (4) erklärt sich aus dem nur halb so großen Partialdruck der zugeführten H_2 , weil dieser bei (5) während der Reaktion mit dem gleichen Volumen H_2O -Dampf verdünnt ist, bei (4) aber während der Reaktion fast denselben hohen Partialdruck hat, wie ihn die Gasanalyse des abgekühlten Gases ergibt.

⁶⁾ Ber. Dtsch. Chem. Ges. 59, 830 [1926].

Der nach $C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$ naszierende H kann hier wenig zur Kohlehydrierung beitragen, weil diese Reaktion durch die Gegenwirkung von $[H_2]$ stark zurückgedrängt wird. Vergleiche hiermit die Ergebnisse von Tabelle II, III, IV wie oben von 1.

Das Hauptergebnis dieses Abschnittes D, nämlich den Nachweis, daß die mit Mangan und Kobalt aktivierte Kohle bei 500° den molekularen H_2 binden und allmählich in Form von Kohlenwasserstoffen wieder abgeben kann, haben wir schließlich noch durch die Elementaranalyse bestätigt.

Während die Beschickung anfangs auf 100 Teile C enthielt 2 Teile H und 1,27 Teile N, wurden am Schluß dieser Versuche gefunden auf 100 Teile C \rightarrow 3,73 Teile H und 1,27 Teile N. Der Gehalt an N relativ zu C ist somit konstant geblieben, weil in der vorher mit Wasserdampf entgasten Braunkohle der Stickstoffrest fest in der Kohle gebunden ist und nur nach Maßgabe des Abbaues der Kohle durch Wasserdampf als Ammoniak frei wird. Dagegen wurde der H-Gehalt relativ zu C gesteigert durch die Beladung mit H_2 in den letzten Versuchen 4 und 5.

[A. 326.]

Über die Abnutzung der kupfernen Vorwärmerrohre in den Laugenvorwärmern der Kaliwerke und den Nachweis kleiner Kupfermengen in konzentrierten Alkalichloridlaugen

von GERHART JANDER, Göttingen, und HANS BANTHIEN, Reyershausen.

(Eingeg. 21. Oktober 1926.)

Ein in der Kaliindustrie viel benutzter Apparat ist der Vorwärmer. Er dient zur Erwärmung der zum Lösen des Chlorkaliums erforderlichen Sole und ist von jeher eine Quelle vieler Reparaturen und Betriebsstörungen gewesen, weil das Material der wärmeübertragenden Flächen rascher Zerstörung ausgesetzt ist. Obwohl es auch eine Reihe von Konstruktionen gibt, die zur Wärmeübertragung gußeiserne Wandungen benutzt, ist doch heute noch auf den meisten Werken die Verwendung von Kupferrohren bzw. Rohren aus hochkupferhaltigen Legierungen üblich. Die Rohre sind in Rohrböden eingewalzt und werden in der Regel von der zu erwärmenden Sole durchströmt und von Dampf umströmt. Die Haltbarkeit der Rohre, welche einen bedeutenden Wert darstellen, ist nicht sehr befriedigend. Auch die Einführung elektrischer Schutzverfahren hat hier nur teilweise eine Verbesserung herbeigeführt. Dabei liegen die Verhältnisse in verschiedenen Betrieben sehr verschieden. Auf manchen Werken konnte durch die Anwendung des Elektro-Schutzverfahrens eine mehrjährige Haltbarkeit erzielt werden, auf anderen Werken aber halten die Rohre nur einige Monate bis zu ihrer vollständigen Zerstörung.

In der Chlorkaliumfabrik der Bergwerksgesellschaft Königshall-Hindenburg lagen die Verhältnisse in dieser Hinsicht besonders ungünstig, und es wurde infolgedessen versucht, den Ursachen der Zerstörung nachzugehen. Eine Überschlagsrechnung ergab, daß die den Vorwärmer verlassende angewärmte Sole im Liter 3–5 mg Kupfer enthalten könnte. Die unmittelbar hinter dem Vorwärmer entnommene Flüssigkeit, deren