

ner Plattenstärken gestattete dann, bestimmte Grenzen festzulegen und die gewünschten Vergleiche zu ziehen. Abb. 7 zeigt diesen Explosionskessel vor, Abb. 8 nach einem Versuch^{12).}

Der Inhalt des Kessels betrug 80 l. Für jedes Gasgemisch kamen der Reihe nach 2–5 mm starke Bleideckel zur Anwendung, und es wurde bestimmt, bei welcher Stärke der Deckel noch aufgerissen oder nur aufgebeult wurde^{13).} Die Versuche wurden stets doppelt aufgeführt.

Abb. 9–11 zeigen einige typische Beispiele: Abb. 9 z. B. die Explosionswirkung eines Ammoniak-Luft-Gemisches mit 22% NH₃ auf Bleiplatten von 2 mm Dicke. Bei 3 mm Plattenstärke (Abb. 10) reicht die Kraft der Explosion nicht mehr aus, um das Blei aufzureißen, der Deckel wird nur noch deformiert. Die gesuchte Grenze liegt also zwischen Wandstärken des Bleis von 2 und 3 mm.

Abb. 11 gibt die Wirkung einer Leuchtgas-Luft-Explosion (22% Leuchtgas) auf Bleiplatten von 3 mm Dicke wieder. Während bei Ammoniak-Luft-Gemischen der Bleideckel bei dieser Wandstärke nur deformiert ist, wird er durch die Explosion eines Leuchtgas-Luft-Gemisches vollkommen zerstört.

Nach dieser Methode wurde die Expansionswirkung bei Leuchtgas-Luft- und von Wasserstoff-Luft-Gemischen sehr ähnlich befunden. In beiden Fällen liegt die gesuchte Grenze nahe unterhalb 5 mm Bleidicke. Die Kraft der explosiven Verbrennung ist also bei Ammoniak wesentlich geringer als bei den anderen untersuchten Gasen.

12) Mit NH₃ und 2 mm Plattenstärke.

13) Im Falle einer Ausbeulung wurde der Deckel infolge des Vakuums, das sich durch die Kondensation des entstehenden Wassers ausbildete, stets nachträglich nach innen gezogen.

Zusammenfassung.

Ammoniak-Luft-Gemische lassen sich im Vergleich zu Leuchtgas- bzw. Wasserstoff-Luft-Gemischen nur verhältnismäßig schwer zur Entzündung bringen.

Die Explosionsgrenzen sind relativ eng und rücken mit steigendem Feuchtigkeitsgehalt des Gasgemisches noch weiter zusammen. Auch liegt die untere Grenze sehr hoch. Hieraus erklärt sich, daß explosive Verbrennungen von Ammoniak-Luft-Gemischen so selten beobachtet wurden.

Die unter gleichen Bedingungen gemessenen Explosionsgeschwindigkeiten sind bedeutend kleiner als bei den zum Vergleich herangezogenen Leuchtgas-Luft- und Wasserstoff-Luft-Gemischen, die Zeiten bis zur Erreichung des Maximaldruckes wesentlich größer als bei diesen Gasen.

Diese Versuche, die mit Gasmengen bis zu 2,5 m³ durchgeführt wurden, zeigen übereinstimmend, daß die Brisanz der Verpuffung von Ammoniak-Luft-Gemischen — auch bei großen Gasmengen — sehr viel kleiner ist als diejenige bei Leuchtgas- oder Wasserstoff-Luft-Explosionen.

Diese Resultate werden bestätigt durch die rechnerische Ermittlung von Explosionsdruck und Brisanz. Auch vergleichende Versuche über die Explosionswirkung der drei Gasgemische, die zum Teil in Glasballons ausgeführt wurden, zum Teil in einem eisernen Kessel mit einem Bleideckel, der durch die Explosion mehr oder weniger stark deformiert oder zerrissen wurde, zeigten dasselbe Ergebnis. Die Kraft der explosiven Verbrennung ist bei Ammoniak-Luft-Gemischen erheblich geringer als die einander sehr ähnlichen Explosionswirkungen von Leuchtgas- und Wasserstoff-Luft-Gemischen.

[A. 7.]

Über die Adsorption von Kresol an aktiver Kohle.

Von Dr.-Ing. L. PIATTI und Dr. O. SPRECKELSEN, Berlin.

(Eingeg. 24. Januar 1930.)

Aktive Kohle besitzt ein großes Adsorptionsvermögen für Gase und Dämpfe sowie für Stoffe, die in Flüssigkeiten gelöst sind. Über diese Erscheinung wurde in zahlreichen Arbeiten berichtet^{1).}

Nach H e r b s t²⁾ beruht diese Adsorptionswirkung auf den Anziehungskräften der vorhandenen aktiven, frei zugänglich gelagerten und nicht abgesättigten Kohlenstoffmoleküle. Diese Kräfte hängen vom Schwingungszustand, dem atomaren Aufbau des Moleküls usw. ab. Auch O. R u f f³⁾ und E. H o h l f e l d⁴⁾ nehmen an, daß die Adsorption an aktiver Kohle ein Sonderfall der chemischen Molekülkomplexbildung ist, bei dem die aktive Gruppe der Oberfläche die Rolle eines Zentralmoleküls spielt.

Bei der Adsorption der Dämpfe flüssiger organischer Verbindungen kommen allerdings nicht nur die Attraktionskräfte der aktiven Kohlenstoffmoleküle zur Geltung, sondern es tritt auch in den zahlreichen feinen Capillaren, die die aktive Kohle durchziehen, Kondensation ein^{5).}

1) Eingehende Literaturangaben siehe O. Kausch, Die aktive Kohle, Halle 1928.

2) H. H e r b s t, Kolloid-Ztschr. 38, 314 [1926]; Biochem. Ztschr. 115, 204 [1921].

3) O. R u f f, Kolloid-Ztschr. 36, 23 [1925].

4) Dissertation, Breslau 1924.

5) Vgl. E. H ü c k e l, Adsorption u. Capillarkondensation, Leipzig 1928.

Die Adsorptionskonstante der aktiven Kohle wächst mit steigendem Molekulargewicht des Adsorptivs. Diese Gesetzmäßigkeit wird allerdings durch den Ultraporositätsabfall verdeckt. Letztere Erscheinung beruht darauf, daß bei dichten und wenig porösen Kohlen kleine Moleküle des Adsorptivs noch durch die feinen Poren zu den aktiven Kohlenstoffmolekülen gelangen können, während größere Moleküle mehr oder weniger zurückgehalten werden^{6).}

Die größere Aufnahmefähigkeit aktiver Kohle für die Dämpfe von Stoffen höheren Molekulargewichtes ist demnach sowohl eine Funktion der Größe der Restkraftfelder des Adsorbens und des Adsorptivs, als auch der starken Dampfdruckerniedrigung infolge der Capillarkräfte. Welchen Einfluß der Dampfdruck des adsorbierten Stoffes auf den Adsorptionsvorgang ausübt, zeigt der Vergleich der Beladungskurven der gleichen Kohle für verschiedene organische Flüssigkeiten. Beispielsweise nimmt die Gewichtseinheit aktiver Kohle entsprechend den Dampfdruckverhältnissen mehr Äthylalkohol als Äthyläther auf^{7).}

Je stärker jedoch ein Adsorptiv festgehalten wird, um so schwieriger ist es, den aufgenommenen Stoff wieder vom Adsorbens zu trennen. Um aktive Kohle

6) H. H e r b s t, l. c.

7) Siehe z. B. E. Berl u. K. Andreß, Ztschr. angew. Chem. 34, 369 u. 377 [1921].

weitgehend von adsorbierten Substanzen zu befreien, ist im allgemeinen die Anwendung recht hoher Temperaturen erforderlich⁸). Da in der Technik jedoch manchmal aus aktiver Kohle aufgenommene hochsiedende Stoffe wieder zu entfernen sind, wurden schon verschiedentlich Versuche darüber angestellt, wobei festgestellt wurde, daß hierzu Wasserdampf nur wenig geeignet ist. Beispielsweise wird deshalb mit dem D. R. P. 393 865 ein Verfahren zur Gewinnung hochsiedender organischer Stoffe (wie z. B. Campher) vorgeschlagen, das auf der Extraktion der aufgenommenen Stoffe mit organischen Lösemitteln beruht.

Zahlenmäßige Angaben über die Abtrennung solcher Körper von aktiver Kohle mit Wasserdampf, durch Erhitzen usw., lagen jedoch bisher nicht vor. Aus diesem Grunde wurde das Verhalten aktiver Kohle, die mit Kresol beladen war, studiert.

Die Adsorption von Phenol an aktiver Kohle aus einer Lösung wird häufig dazu verwendet, die Aktivität einer Kohlensorte zu ermitteln. Es wird dabei aber nur die Änderung der Konzentration der Lösung, und nicht der Gehalt der Kohle an Phenol bestimmt. Gustavson⁹) fand unter Verwendung von „carbo animalis purissimus“, daß sich innerhalb eines geschlossenen Gefäßes, in welchem sich aktive Kohle und Phenoldämpfe befinden, das Gleichgewicht erst nach einem Jahr einstellte. Angaben über die Trennung der beiden Stoffe wurden auch hier nicht gemacht.

Die nachstehend beschriebenen Versuche wurden mit Kondensationskohle des Handels vorgenommen, die folgende Kennzeichen besaß:

1. Tatsächliche Dichte der Kohle 1,78
2. Die Dichte des einzelnen Kohlekorns unter Ausschluß der Räume zwischen den einzelnen Körnern im Mittel 0,545
3. Schüttgewicht 0,355

Diese Kohle wurde in üblicher Weise¹⁰) durch Erhitzen im Vakuum getrocknet. Das verwendete Kresol enthielt 36% ortho-, 40% meta-, 24% para-Verbindung.

Die getrocknete Kohle wurde nun unter gutem Rühren tropfenweise mit Kresol versetzt. Die Flüssigkeit wird dabei von der Kohle restlos aufgenommen, wobei sich eine gleichmäßige Beladung durch den Ausgleich des Dampfdruckes und der Oberflächenspannung ergibt. Auf diese Weise wurde nun eine Reihe von Proben hergestellt, deren Beladung mit Kresol verschieden war. Durch je 80 g dieser Proben (trockener Kohle) wurden 400 g Wasserdampf geleitet, die auf 200° überhitzen waren. Es wurde jeweils solange destilliert, bis 400 cm³ Wasser als Destillat angefallen waren. Die dabei übergehenden Kresolmengen wurden in der Weise gemessen, daß das ausgeschiedene Kresol vom Wasser abgetrennt, getrocknet und gewogen, sowie das im Wasser gelöste Kresol mit Millons Reagens nach Bach¹¹) colorimetrisch bestimmt wurde.

Auf der Abszissenachse in Abb. 1 ist die Beladung der aktiven Kohle mit Kresol in Gewichtsprozenten eingezeichnet, während auf der Ordinatenachse diejenige Kresolmenge abzulesen ist, welche bei einer bestimmten Beladung unter Verwendung von 400 g auf 200° überhitzen Wasserdampfes abgetrieben werden kann.

Um nun festzustellen, welche Kresolmengen je 100 g Wasserdampf von 200° bei höherer Beladung der Kohle mitführen, wurden 100 g aktiver Kohle mit 144% ihres Gewichtes mit Kresol beladen, und hierauf Wasserdampf

eingeleitet. Je 100 cm³ überdestillierten Wassers wurden als Fraktion genommen, und darin das Kresol in der oben angegebenen Weise bestimmt. Abb. 2 veranschaulicht die Ergebnisse.

Nach Durchleiten von 600 g überheizten Wasserdampfes wurde die Destillation abgebrochen, und die so

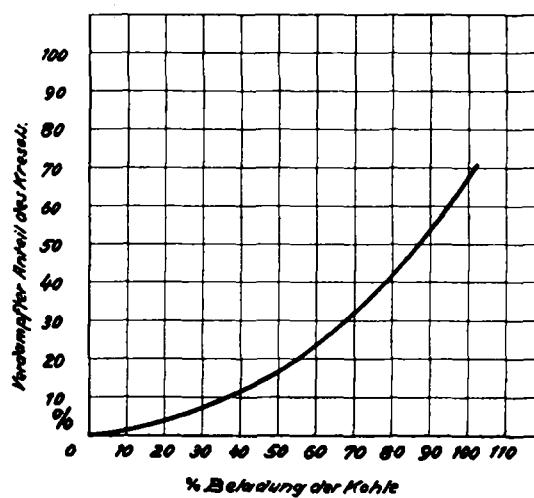


Abb. 1.

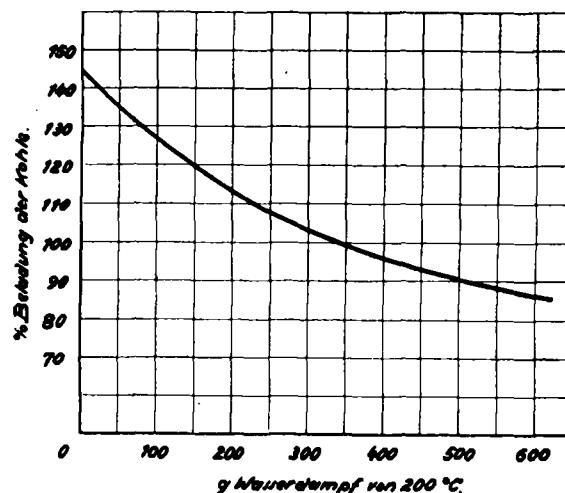


Abb. 2.

behandelte Kohle nun in einem Glaskolben erhitzt. Es gingen dabei zuerst reines Wasser, und hierauf Wasser und Kresol zusammen über. Die Temperatur stieg danach rasch und die Kohle kam zum Glühen. Die übergehenden Dämpfe hatten eine Temperatur von etwa 370°. Schließlich trat Zersetzung ein, und das Destillat war stark gelb gefärbt. Bei Ende des Erhitzen waren von dem vorher in der Kohle enthaltenen Kresol nur 25% übergegangen, während der Rest zum kleinen Teil zerstellt, zum größeren in der Kohle verblieben war. Nach dem Erkalten wurde die Kohle wieder mit 25 g Kresol vermischt und hierauf neuerdings erhitzt. Es gingen dabei 22,8 g über, so daß also für diese Bedingungen ein Grenzwert erreicht zu sein schien.

Das Aussehen der Kohle hatte sich durch diese Behandlung nicht verändert. Es lag aber die Vermutung nahe, daß dabei die Absorptionsfähigkeit verändert wurde. Deshalb wurde zur Überprüfung des Aufnahmevermögens durch die in der beschriebenen Weise behandelte Kohle ein Luftstrom geleitet, der Kresoldampf und den Dampf einer niedrigsiedenden Flüssigkeit, Äthylalkohol, enthielt. Zur Feststellung der aufgenommenen Mengen wurde die Luft danach durch frische

⁸) E. Hückel, I. c. S. 9.

⁹) B. Gustavson, Ztschr. physikal. Chem. 91, 385 [1916].

¹⁰) E. Berlin. K. Andreeß, I. c.

¹¹) H. Bach, Ztschr. analyt. Chem. 50, 736 [1911].

Kohle geführt. Zu diesem, bei einer Temperatur von 35° durchgeführten Versuch fand folgende Anordnung Verwendung.

Der mit Hilfe eines Kompressors erzeugte und dann getrocknete Luftstrom wurde erwärmt und durch die beiden

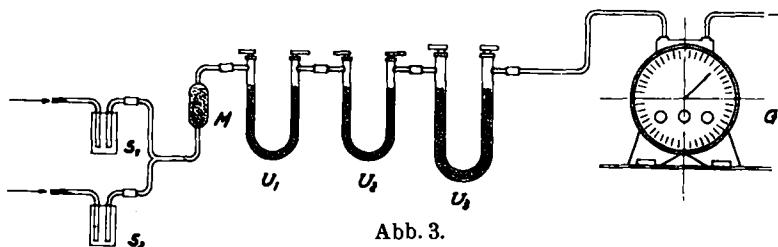


Abb. 3.

Sättigungsgefäße S_1 und S_2 gedrückt, die Äthylalkohol und Kresol enthielten. Die beiden Teilströme wurden in einer Mischkammer M vereinigt und in ein U-Rohr U_1 geführt, das 16 g der von den früheren Versuchen herrührenden Kohle enthielt. Dahinter wurde ein zweites U-Rohr U_2 mit 16 g frischer Kohle angeschlossen. Ein drittes, größeres Rohr U_3 enthielt 80 g frischer, trockener Kohle. Die Luftmenge wurde mit einem Experimentiergasmesser G gemessen, und ihr Gehalt an Alkohol und Kresol durch Wägung der Sättigungsgefäße vor und nach dem Versuch bestimmt.

Innerhalb 4 h wurden 1000 l Luft durch die Apparatur gedrückt und dabei 10,1 g Alkohol und 2,1 g Kresol verdampft. Nach Beendigung des Durchleitens wurden die Kohlerohre in üblicher Weise¹²⁾ mit Dampf ausgeblasen und der Alkohol im Destillat nach der Methode Nicloux¹³⁾, modifiziert von E. Widmark¹⁴⁾, bestimmt. Die wäßrige Lösung wurde zwecks Nachweis von Kresol mit Millons Reagens nach Bach¹⁵⁾ überprüft. Das Destillat aus dem ersten Rohr enthielt reichliche Mengen von Kresol, während in dem des zweiten Rohres nur Spuren nachzuweisen waren. Aus dem dritten U-Rohr war überhaupt kein Kresol in das Destillat übergegangen.

Die drei Rohre enthielten folgende Alkoholmengen:

U-Rohr 1	1,7 g
U-Rohr 2	1,8 g
U-Rohr 3	6,6 g

¹²⁾ E. Berl, K. Andreß u. Müller, Ztschr. angew. Chem. 34, 125 [1921].

¹³⁾ Compt. rend. Soc. Biologie 60, 1034 [1897].

¹⁴⁾ Skand. Arch. Physiol. 35, 125 [1917].

¹⁵⁾ H. Bach, l. c.

Aus diesen Zahlen geht hervor, daß trotz der Vorbehandlung der Kohle ihre Adsorptionsfähigkeit nicht abgenommen hatte. Trotz hoher Gasgeschwindigkeit und erhöhter Temperatur betrug die Beladung der vorbehandelten Kohle 10,6 Gew.-% Alkohol und war damit fast gleich derjenigen der frischen Kohle. Der Dampf der niedrigsiedenden Flüssigkeit war also leicht aufgenommen worden. Es handelte sich nunmehr darum, festzustellen, ob auch der Kresoldampf entsprechend adsorbiert worden war. Wie aus den oben beschriebenen Versuchen hervorgeht, kann nun das Kresol aus der Kohle weder durch Ausblasen mit Dampf, noch durch Erhitzen quantitativ entfernt werden. Es wurde daher versucht, Kresol aus aktiver Kohle auf dem Wege der Extraktion vollständig zu entfernen.

Versuche, die zu diesem Zwecke mit verschiedenen Proben angestellt wurden, zeigten, daß bei genügender Extraktion das in aktiver Kohle enthaltene Kresol quantitativ herausgelöst werden kann.

Beispiel: 25 g mit Alkohol gewaschener und dann getrockneter Kohle wurden mit 10,53 g Kresol vermischt. Nach dreistündiger guter Extraktion mit 96%igem Äthylalkohol im Soxhlet und nachfolgenden Abdestillieren des Alkohols mit Hilfe eines geeigneten Aufsatzes wurden 10,52 g Kresol zurückgewogen.

Die Kohle aus den U-Rohren 2 und 3 wurde nun in der beschriebenen Weise mit Alkohol ausgezogen. Dabei zeigte sich, daß die Kohle aus dem Rohr 2 nur Spuren Kresol enthielt, während in das Rohr 3 überhaupt kein Kresol gelangt war. Demnach war die Kohle in keiner Weise in ihrer Adsorptionsfähigkeit wesentlich verändert worden.

Diese Untersuchungen zeigen, wie die Abtrennung von Kresol aus aktiver Kohle vor sich geht. Um Adsorptionskohle von aufgenommenem Kresol weitgehend zu befreien, ist ein großer Dampfaufwand erforderlich, dessen Menge sich aus den vorgenommenen Messungen ergibt. Zur vollständigen Entfernung des Kresols aus aktiver Kohle ist technisch nur die Extraktion mit organischen Lösemitteln brauchbar.

[A. 16.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Eine Methode zur Feststellung der Gasausbeute aus Kohle.

Von Dr. HERMANN KOELSCHE, München.

(Eingeg. 19. Dezember 1929.)

In einem Vortrag auf der gemeinsamen Tagung des österreichischen und bayerischen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern am 18. bis 20. Mai 1925 in München habe ich über eine Methode zur Bestimmung der Gasausbeute aus Kohle berichtet (1) und sie einem Teil der Versammlungsbesucher vorgeführt. Die Methode wurde in der Zwischenzeit weiter ausgestaltet, verschiedene Laboratorien arbeiten nach ihr, andere wollen sie einführen (2).

Für die laboratoriumsmäßige Bestimmung der Gasausbeute aus Kohle gibt es noch kein allgemein anerkanntes Verfahren. Da sich aus der Elementaranalyse einer Kohlensorte kein Schluß ziehen läßt auf das durch Erhitzen unter Luftabschluß aus ihr gewinnbare Gas, ist man gezwungen, nach Methoden zu arbeiten, welche die betriebsmäßige Entgasung im kleinen nachahmen. In letzter Zeit wurde das Verfahren von Geipert (3), welches mit wenigen Grammen arbeitet, bekannt und ge-

prüft (4). Je kleiner die Kohlenmenge, desto größer ist der Einfluß der Art der Entgasung auf das Ergebnis. Eine ausschlaggebende Rolle spielt dann die Erfahrung und, man kann sagen, die Kunstfertigkeit des Analytikers. Bei Verwendung von größeren Kohlenmengen läßt sich durch geeignete Einrichtungen das persönliche Moment weitgehend ausschalten, so daß dann auch Hilfskräfte die Bestimmung ausführen können. Andererseits darf die Kohlenmenge nicht zu groß sein, da sich sonst die Entgasung schwer beherrschen läßt. Es hat sich gezeigt, daß eine Einwaage von 700 g günstige Verhältnisse schafft.

Für eine Methode, welche im kleinen das Verfahren des Großbetriebes nachahmen will, sind die zu verwendenden Apparate gegeben. Notwendig ist ein Ofen, der auf die gewünschte Temperatur gebracht und bei ihr gehalten werden kann, dann ein Gefäß, in dem die Kohle unter Luftabschluß erhitzt wird, Einrichtungen,