

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

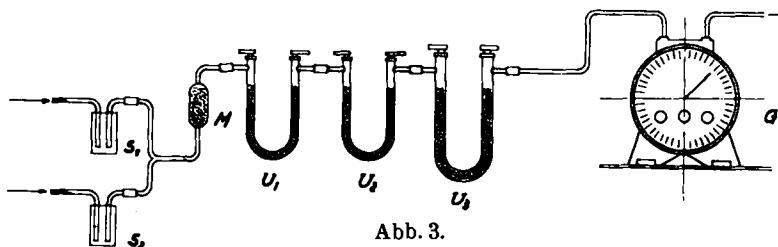


Abb. 3.

Sättigungsgefäß S<sub>1</sub> und S<sub>2</sub> gedrückt, die Äthylalkohol und Kresol enthielten. Die beiden Teilströme wurden in einer Mischkammer M vereinigt und in ein U-Rohr U<sub>1</sub> geführt, das 16 g der von den früheren Versuchen herrührenden Kohle enthielt. Dahinter wurde ein zweites U-Rohr U<sub>2</sub> mit 16 g frischer Kohle angeschlossen. Ein drittes, größeres Rohr U<sub>3</sub> enthielt 80 g frischer, trockener Kohle. Die Luftmenge wurde mit einem Experimentiergasmesser G gemessen, und ihr Gehalt an Alkohol und Kresol durch Wägung der Sättigungsgefäß 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 Weise<sup>12)</sup> mit Dampf ausgeblasen und der Alkohol im Destillat nach der Methode Nicloux<sup>13)</sup>, modifiziert von E. Widmark<sup>14)</sup>, bestimmt. Die wäßrige Lösung wurde zwecks Nachweis von Kresol mit Millons Reagens nach Bach<sup>15)</sup> 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

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

<sup>13)</sup> Compt. rend. Soc. Biologie 60, 1034 [1897].

<sup>14)</sup> Skand. Arch. Physiol. 35, 125 [1917].

<sup>15)</sup> 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 nun mehr 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 Versammlungsbücher 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,

um die Zersetzungprodukte abzuführen und voneinander zu trennen, und endlich Apparate, um das gebildete Gas seiner Menge und Art nach zu bestimmen.

Hochheizung örtliche Überhitzung zu vermeiden, habe ich einen Schutzmantel aus Ferrotherm 25 (Krupp) angebracht, der als Wärmespeicher und Puffer dient.



Abb. 1.

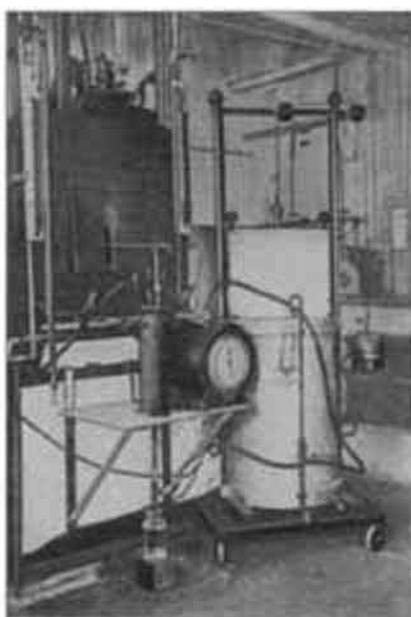


Abb. 2.

Ein Blick auf die Abbildung der Apparatur, welche Bunte und Schwarzkopf (5) bei ihren Entgasungsversuchen benutzt haben, zeigt, daß die Einrichtungen, welche der Erfassung von Teer und Ammoniak dienen, einen unverhältnismäßig großen Teil der Apparatur ausmachen. Der Verzicht auf die Bestimmung der Ausbeute an Teer und Ammoniak vereinfacht die Apparatur wesentlich.

Abb. 1 ist ein Lichtbild der Einrichtung, die ich zur Untersuchung von Kohlen benutze, die Anordnung nach Abb. 2 habe ich für die Entgasung von Stoffen, die wenig Gas geben, z. B. von Koksen, ausgebildet, Abb. 3 gibt eine Skizze der Apparatur.

Art und Menge der Entgasungsprodukte einer Kohlensorte sind von der Entgasungstemperatur und von der Geschwindigkeit, mit der die Kohle auf die Entgasungstemperatur gebracht wird, in hohem Maße abhängig. Der Entgasungsofen muß daher imstande sein, die Wärme rasch nachzuliefern, die durch das Einschieben der kalten Retorte mit der Kohlenfüllung ver-

braucht wird. Ein von der Firma Siemens-Elektrowärme gelieferter und zweckentsprechend umgebauter Ofen entspricht dieser Forderung. Um bei der raschen

Die Temperatur des Ofens (Abb. 4) wird vermittels eines Thermoelementes gemessen, dessen Lötstelle ober-

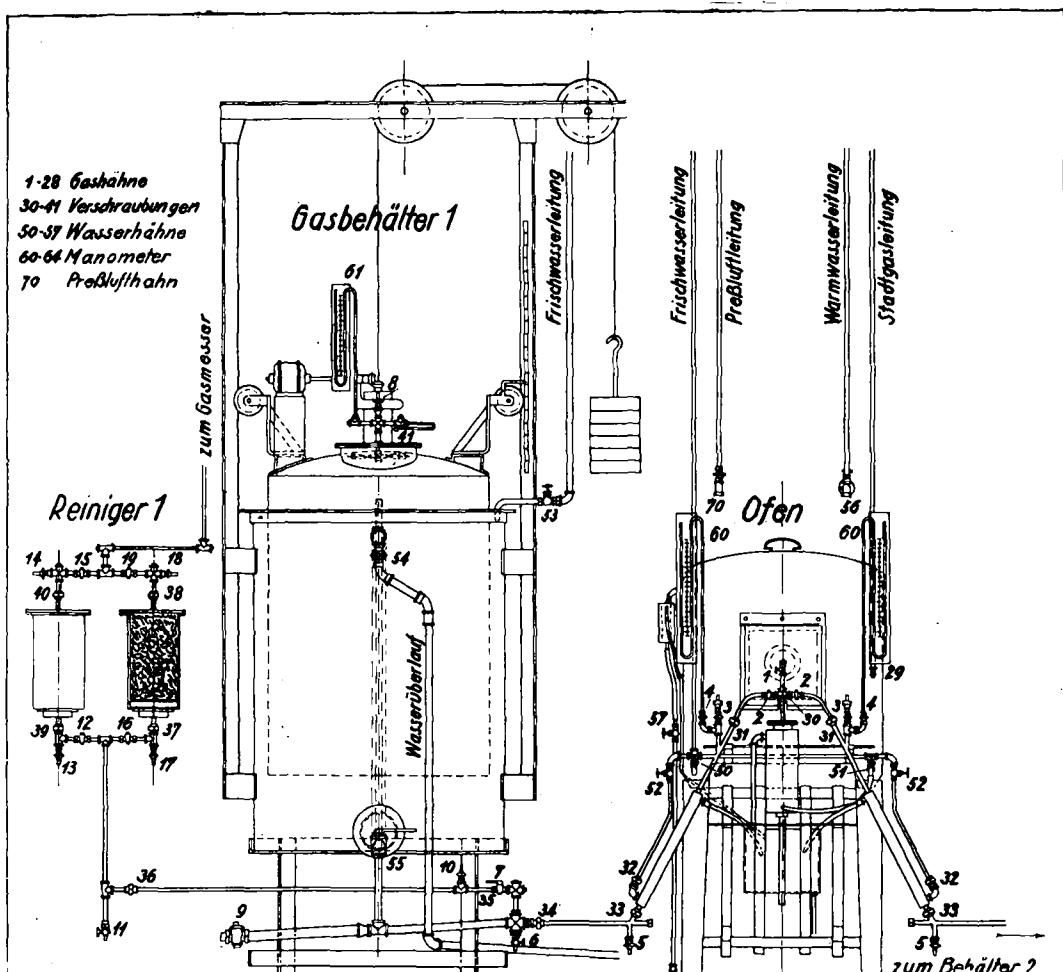


Abb. 3.

halb der Mitte des Schutzmantels fest angeordnet ist (= Ofentemperatur). Mit einem zweiten Thermoelement wird vor dem Einschieben der Retorte die Temperatur

in der Mitte des Schutzmantels festgestellt. Mit dem Versuch wird begonnen, wenn bei Wärmegleichgewicht des Ofens die Temperatur innerhalb des Schutzmantels gleich der Ofentemperatur geworden ist.

Als Entgasungsretorte dient ein Mannesmannsiede-rohr (Dmr. 89 mm, Wandstärke 7 mm, Länge 450 mm).

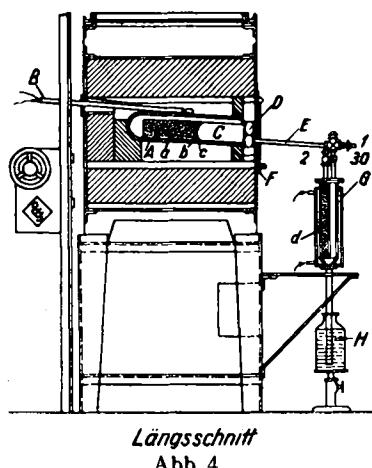


Abb. 4.

A Schutzmantel      G Teerscheider      E Ableitungsrohr      c Drahtnetz  
 B Thermoelement    b Halterung      d Steine      F Ofentür  
 D Retortenkopf      C Retorte      H Wasservorlage

Der Retortenkopf, an den das Ableitungsrohr geschweißt ist, wird auf die Retorte aufgeschraubt.

Kurve B Abb. 5 zeigt das Fallen und Wiederansteigen der Ofentemperatur bei einer Entgasung. Die Tem-

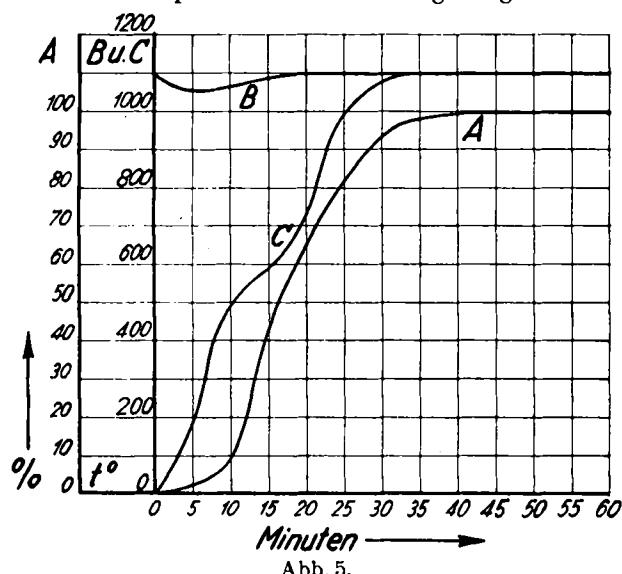


Abb. 5.

peratur fällt um etwa 50°, etwa 20 Minuten nach dem Einschieben der Retorte ist die ursprüngliche Ofentemperatur wieder erreicht.

Über die Temperaturverteilung innerhalb des Schutzmantels bei verschiedenen Ofentemperaturen geben die Kurven in Abb. 6 Aufschluß. Sie zeigen die Mittelwerte der Temperaturen, welche im Innern des Schutzmantels, an seiner oberen, unteren, rechten und linken Seite sowie in der Mitte im angegebenen Abstand von der Mantelöffnung gemessen wurden. Erst bei etwa 1100° ist die Temperaturverteilung innerhalb des Schutzmantels so, daß die in der Retorte befindliche Kohlenschicht gleichmäßig erhitzt wird. Entgasungsversuche bei niedrigeren Temperaturen ergeben deshalb keine einwandfreien Werte.

Die Entgasung breche ich 60 Minuten nach dem Einschieben der Retorte in den Ofen ab. Es wird zwar immer noch etwas Gas entwickelt, doch ist die Menge so gering, daß ihre Vernachlässigung keine wesentlichen

Fehler bedingt. Früher (1) wurde die Gleichheit von Retorteninnentemperatur und Ofentemperatur als Endpunkt der Entgasung angenommen. Dies ist jedoch nicht angegangig, wie aus den Kurven der Abb. 5 hervorgeht. Bei dem dort dargestellten Versuch war nach 33 Minuten die Retorteninnentemperatur (Kurve C) gleich

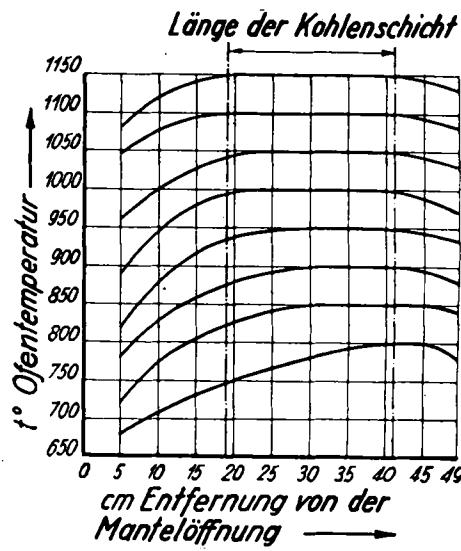


Abb. 6.

der Ofentemperatur (Kurve B). Die Entgasung war aber noch nicht zu Ende, da sich, die nach einstündiger Erhitzungsdauer entwickelte Gasmenge = 100 gesetzt, noch 3% Gas gewinnen ließen (Kurve A).

Der Teerscheider (Abb. 4) ist ein wichtiger Teil der Apparatur. Ich habe ihn mit einem absteigenden Ast und einem mit etwa walnußgroßen Steinstücken gefüllten aufsteigenden Ast versehen, ein Kühlgefäß umschließt beide Teile. Teer und Wasser laufen in ein mit Wasser gefülltes Gefäß, das als Sicherheitsvorlage dient. Nach jedem Versuch wird der absteigende Ast des Teerscheiders zur Reinigung mit einem glühenden Eisenstab durchstoßen. Nach etwa 20 Entgasungen wird der Teerscheider vollkommen mit Trichloräthylen gereinigt. Die Konstruktion des Teerscheiders hat sich bei allen Steinkohlensorten bewährt, bei jungen Kohlen können Verstopfungen auftreten.

Das Gas geht vom Teerscheider durch einen Kühler in den Behälter und wird dann gemessen.

Die Aufgabe der Gasmessung bei Kleinentgasung wurde auf mehrfache Weise zu lösen versucht. Constant und Schläpfer (6) messen das gereinigte Gas in einem geeichten Gasbehälter. Ebenso verfährt Schumann, der im Laboratorium der Städtischen Gaswerke München viele Entgasungen mit einer Einwaage von 100 g durchführte (7). Bunte und Schwarzkopf (5) reinigen das Gas, messen es mit einem Gasmesser und sammeln es dann in einem Behälter.

Durch die von mir gewählte Anordnung, das Gas in einem Behälter ohne Zwischenschaltung eines Reinigers und eines Gasmessers zu sammeln, läßt sich die Entgasung ohne Druckstörung durchführen. Das Gas wird gemischt und geht, in einem Trockenreiniger gereinigt, mit konstantem Druck durch einen Gasmesser über Dach. Eine Abzweigleitung führt es zu den Apparaten, mit denen die gewünschten Untersuchungen durchgeführt werden.

Für eine Bestimmung ergibt sich folgende Arbeitsweise: 700 g der passend zerkleinerten Kohlenprobe werden abgewogen und in die Retorte gefüllt. Auf die Kohle wird ein Ring gelegt, welcher durch ein in die

Retorte geprefstes Drahtnetz in seiner Lage festgehalten wird (Abb. 4). Der mit einem Brei von Wasser und Graphit gedichtete Retortenkopf wird aufgeschraubt und die Retorte unter Wasser auf Dichtigkeit geprüft. Durch Hahn 3 (Abb. 3) wird Leitung und Behälter mit Stadtgas ausgespült, das durch Hahn 8 entweicht. Dann wird Hahn 8 geschlossen, Hahn 2 geöffnet und der Teerscheider mit Gas gefüllt. Wenn die Temperatur des Ofens und die Temperatur innerhalb des Schutzmantels gleichgeworden sind, wird die Retorte eingeschoben und das Ableitungsrohr vermittels der Konusverschraubung 30 mit dem Teerscheider verbunden. Nach kurzer Zeit setzt die Entgasung ein. Der Druck an der Retorte wird auf  $\pm 0$  eingestellt. Nach einer Stunde wird Hahn 2 geschlossen, die Verschraubung 30 gelöst und die Retorte aus dem Ofen genommen. Das im Behälter gesammelte Gas wird gemischt, unter Druck gesetzt und gemessen.

Abgesehen von der Einstellung des Druckes bei Beginn der Entgasung bedarf nur die Ofentemperatur einer Überwachung. Durch Einbau eines selbsttätigen Temperaturreglers wird auch diese überflüssig.

Zusammenfassung: Eine Kleinentgasungsanlage für Kohlen wird beschrieben. Die Apparatur ist in der Weise ausgestaltet, daß jeder Entgasungsversuch unter gleichen Bedingungen vorgenommen werden kann.

[A. 186.]

## Literatur:

1. Ztschr. Österr. Ver. Gas-Wasserfachmänner 1925, 81.
2. W. Bertelsmann, Gas- u. Wasserfach 1929, 965.
3. R. Geipert, ebenda 1926, 861, 1927, 15.
4. K. Bunte u. W. Zwieg, ebenda 1928, 629.
5. K. Bunte u. F. Schwarzkopf, ebenda 1922, 322 ff.
6. E. J. Constan u. P. Schläpfer, Journ. f. Gasbel. u. Wasserv. 1906, 741 ff.
7. Unveröffentlichte Versuche in den Jahren 1918 bis 1921.

**Zur Analyse der Rohphosphate.**

Von Dr. A. SUCHIER, Aussig.

Verein für chemische und metallurgische Produktion, Aussig.

(Eingeg. 17. März 1930.)

In der Zeitschrift für Pflanzenernährung und Düngung<sup>1)</sup> wurde die Zahl der Verfahren zur Bestimmung von  $P_2O_5$  in Phosphaten festgestellt. Das Ergebnis waren 28 Möglichkeiten. Diese kritischen Angaben veranlaßten den Verfasser, an Hand der in der Literatur erschienenen Veröffentlichungen, eine geeignete Methode auszuarbeiten. Im ganzen erschienen in den letzten 30 Jahren etwa 40 Arbeiten über Bestimmung von  $P_2O_5$  mit Ammonmolybdat und weitere 20 Arbeiten, welche  $P_2O_5$  mit Magnesialösung bestimmen.

In einer sehr großen Anzahl von Versuchen, welche bis 1924 zurückreichen, wurden durch Erweiterung der zugrunde liegenden Erfahrungen, die in den wichtigsten Arbeiten von Neubauer, Jørgensen, Järvinen, Schmitz und Balarew niedergelegt sind, diejenigen Bedingungen festgestellt, welche es gestatten, dem wahren Gehalte an  $P_2O_5$  am nächsten zu kommen. Strenggenommen kann der absolut richtige Wert für  $P_2O_5$  überhaupt nicht festgestellt werden, da zur Zeit keine genauere Methode zur Gegenkontrolle existiert.

Die folgende Ausführungsform ist das Resultat der Analysen von etwa 20 Rohphosphaten verschiedener Herkunft (Gafsa, Constantine, Pebble) und hat sich in der Praxis fünf Jahre hindurch bestens bewährt.

**Bestimmung von  $P_2O_5$  in Rohphosphaten.**

Gesamt-Phosphorsäure. 5 g der bei 105° getrockneten Substanz werden im 500-cm<sup>3</sup>-Meßkolben mit 50 cm<sup>3</sup> Königswasser übergossen und annähernd zu Syrupdicke eingedampft<sup>2)</sup> zwecks Abscheidung der Kieselsäure. Der Rückstand, der nach dem Erkalten fast erstarrt sein soll, wird mit 10 cm<sup>3</sup> Salpetersäure (spez. Gew. 1,2 etwa 32%ig) und 50 cm<sup>3</sup> dest. Wasser aufgenommen und etwa 1 min aufgekocht. Nach dem Erkalten wird mit dest. Wasser auf 500 cm<sup>3</sup> aufgefüllt, umgeschüttelt und durch ein trockenes Filter gegossen. 50 cm<sup>3</sup> des klaren Filtrates (= 0,5 g) werden mit etwa 250 cm<sup>3</sup> Molybdänlösung versetzt (mindestens 100 cm<sup>3</sup> für je 0,1 g  $P_2O_5$ ; bei höherem Gehalte nehme man entsprechend mehr) und auf dem Wasserbade drei Stunden hindurch auf 60°

bis 65° erwärmt. Nach etwa zehnständigem Stehen wird durch ein kleines Filter gegossen. Bei afrikanischen und amerikanischen Phosphaten genügen im allgemeinen drei Stunden auf schwach gehendem Wasserbade und Stehen bei Zimmertemperatur über Nacht, um das Phosphat quantitativ zur Abscheidung zu bringen. Bei Phosphaten, deren  $P_2O_5$ -Gehalt höher als 35% ist, wird das Filtrat (ohne Waschlösigkeit) zweckmäßig durch erneutes Erwärmen auf etwa 60–65°, Zusatz von etwa 100 cm<sup>3</sup> Molybdänlösung und dreistündiges Stehen auf die Vollständigkeit der Ausfällung geprüft. Man wäscht den Niederschlag durch fünf- bis sechsmaliges Dekantieren mit je 20 cm<sup>3</sup> einer Lösung von salpetersäurehaltigem Ammoniumnitrat (vgl. Anhang!) so lange aus, bis die Kalkreaktion verschwunden ist. (Prüfung auf CaO erfolgt durch Versetzen von 1 cm<sup>3</sup> Waschwasser mit etwa 0,5 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30%ig, und 2 cm<sup>3</sup> Alkohol, wobei keine Trübung entstehen darf.) Der Rückstand wird im Becherglase mit etwa 80–100 cm<sup>3</sup> 2,5%igem Ammoniak gelöst und hierauf durch dasselbe Filter gegossen. Sollten sich kleinere Anteile des gelben Niederschlags nicht lösen, so gibt man zweckmäßig aus einem kleinen Meßzylinder tropfenweise 10%iges Ammoniak hinzu, bis die gelbe Farbe auf dem Filter verschwunden ist. Als dann wäscht man mit heißem dest. Wasser so lange nach, bis das Volumen der Flüssigkeit 200–250 cm<sup>3</sup> beträgt. Nun versetzt man die Phosphatlösung unter gleichzeitigem Erwärmen auf etwa 80° und nach Hinzufügen von drei Tropfen einer Lösung Methylrot<sup>3)</sup> (0,2 g : 100 cm<sup>3</sup> Alkohol) als Indikator unter gutem Umrühren zunächst mit etwa 10 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure (36%ig), um die Hauptmenge des überschüssigen Ammoniaks zu neutralisieren, gibt vorsichtig 10%ige Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion (deutliche Rotfärbung), ferner etwa 2 g festes reinstes Ammoniumchlorid sowie 25 cm<sup>3</sup> schwach saure Magnesiamischung (vgl. Anhang) hinzu und erhitzt bis zum beginnenden Sieden. Sollte sich beim Ansäuern mit Salzsäure ein gelber Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat

<sup>1)</sup> Bd. III A 1924, S. 205 (Original: Amer. Fertilizer 57, Nr. 6, 1922).

<sup>2)</sup> Anfangs Flamme, gegen Ende Sandbad.

<sup>3)</sup> Statt Methylrot kann man auch Lakmuspapier verwenden, da beide Indikatoren annähernd das gleiche Umstoffs-Intervall besitzen.

Methylrot: pH 4,2–6,3; Lakmoid: pH 4,4–6,4.