

Produkt löste sich in Alkohol und Äther nach einigem Kochen, es bildete eine harzhähnliche, plastische und sehr zähe Masse.

Angewandte Substanz: 0,3006 g. Verbr. zur Neutralisation: 0,15 cm³ n/10-KOH. — Verbr. zur Verseifung: 10,76 cm³ n/10-KOH. S. Z.: 2,80; E. Z.: 200,82; V. Z.: 203,62.

4. Erhitzen auf 200°	Angewandte Substanz: 4,5788 g
nach Stunden	% abgespaltetes H ₂ O
5	5,86
5	2,95
5	0,62
15	9,43

Die abgespaltene Wassermenge betrug also 9,43%. Den Rückstand bildete eine faktisartige Masse, die in keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel wie Alkohol, Äther, Benzol, Aceton usw. löslich war. Eine Säurezahl konnte daher nicht bestimmt werden.

Angewandte Substanz: 0,3675.
Verbr. zur Verseifung: 12,95 cm³ n/10-KOH.
V. Z.: 198,67.

Darstellung der 10-Ketostearinsäure.

5 g 9,10-Dioxystearinsäure werden, wie oben beschrieben, im Ölbad im CO₂-Strom auf 300° erhitzt, und zwar derart, daß das Ölbad diese Temperatur im Verlaufe von etwa ½ Stunde erreicht. Diese Temperatur wird nun während 5—6 Stunden konstant gehalten. In der ersten halben Stunde nach Beginn des Erhitzens ist nur Wasserabspaltung wahrnehmbar. Gegen Ende der zweiten und Anfang der dritten Stunde beginnt ein Produkt überzudestillieren, das sehr bald im Destillierrohr kristallin erstarrt. Das Destillationsprodukt wird mit Äther aus dem Destillierrohr und der Vorlage herausgelöst, der Äther abdestilliert und der kristalline Rückstand aus Alkohol umkristallisiert. Die Ausbeute an dieser so erhaltenen Rohketostearinsäure beträgt durchschnittlich 2,5—3 g = 50—60% der Theorie. Der Schmelzpunkt liegt nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei 72 bis 73°. Die 10-Ketostearinsäure bildet blättchenförmige Kristalle, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Der Rückstand im Kolben besteht aus einer schwammartigen Masse, die in jedem Lösungsmittel unlöslich ist und weder von heißer Natronlauge noch von konz. Mineralsäure angegriffen wird.

Bestimmung der Säurezahl der 10-Ketostearinsäure.

Angewandte Substanz: 0,2765 g. Verbr. zur Neutralisation:

9,30 cm³ n/10-KOH = S. Z. = 188,7.

Daraus Molekulargewicht: 297,1.

Berechnet für C₁₈H₃₄O₃: S. Z. = 188,2; Mol.-Gew.: 298,0.

Elementaranalyse:

4,2520 mg Sbst.: 4,3800 mg H₂O; 11,2600 mg CO₂.

C₁₈H₃₄O₃. Ber.: H 11,41; C 72,48.

Gef.: H 11,53; C 72,21.

Darstellung der 10-Ketostearinsäure aus den Estoliden der 9,10-Dioxystearinsäure.

Eine bestimmte Menge 9,10-Dioxystearinsäure wurde in CO₂-Atmosphäre bei 200° so lange erhitzt, bis keine Wasserabspaltung mehr stattfand. Letztere wurde jeweils von 5 zu 5 Stunden durch Bestimmung des Gewichtsverlustes festgestellt.

Angewandte: 4,5788 g Dioxystearinsäure

nach Stunden	% abgespaltes H ₂ O
5	5,86
5	2,95
5	0,62
15	9,43

Die nach 15ständigem Erhitzen auf 200° erhaltene faktisartige Substanz, die in keinem der gebräuchlichen Lösungsmittel mehr löslich war, wurde nun 5 Stunden unter weiterer CO₂-Zuführung auf 310—320° erhitzt. Ungefähr ½ Stunde nach Beginn des Erhitzens ging die 10-Ketostearinsäure über und erstarrte im Destillierrohr und in der Vorlage. Die Ausbeute an Rohketostearinsäure betrug 59,1% der ursprünglich angewandten Menge Dioxystearinsäure oder 65,1% der nach 15ständigem Erhitzen auf 200° erhaltenen Estolide.

Darstellung der 10-Ketostearinsäure aus niedrigschmelzender Dioxystearinsäure.

3 g der niedrigschmelzenden 9,10-Dioxystearinsäure wurden auf dieselbe Weise wie die hochschmelzende Säure im CO₂-Strom auf 300—320° erhitzt. Nicht ganz eine Stunde nach Beginn des Erhitzens begann ein Produkt überzugehen, das im Destillierrohr und in der Vorlage kristallin erstarrte. Nach 4ständigem Erhitzen wurde das Destillat in Äther gelöst und der Äther abdestilliert. Die Ausbeute an Rohketostearinsäure betrug etwa 2,2 g = etwa 70% der angewandten Substanz. Nach mehrmaligem Umkristallisieren wurde ein Produkt von F. P. 71/72° erhalten.

[A. 93.]

Zur Wertbestimmung aktiver Kohlen.

Von Prof. Dr. E. BERL und Dr. W. HERBERT,

Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 12. Juli 1930.)

Die Verwendung der technischen Adsorbentien, als deren Hauptvertreter die aktiven Kohlen und die Silicagel gelten können, zieht immer weitere Kreise. Um so empfindlicher macht sich der Mangel an einfachen Methoden zur Wertbestimmung dieser Stoffe bemerkbar.

Von vornherein sei festgestellt, daß der Gesamtwert eines aktiven Stoffes, z. B. von A-Kohle, nie durch eine „Methode“ im analytischen Sinne feststellbar ist. Es muß auf Filtrierbarkeit, Regenerierbarkeit, Gehalt an schädlichen Stoffen, bei Gaskohlen auf Körnung, Festigkeit und Schüttgewicht und auf den Preis Rücksicht genommen werden. Es ist klar, daß eine Einzeluntersuchung alle Eigenschaften eines aktiven Stoffes nicht feststellen läßt. Hierzu ist ein ordnungsgemäßer Be-

triebsversuch erforderlich. Trotz allem wird die Industrie die Laboratoriumsmethoden nicht entbehren können.

Für die beiden Haupttypen der technischen Adsorbentien Aktivkohle und Silicagel kann es keine gleich brauchbare Methode geben. Aktive Kohle ist hydrophob; sie stößt Wasser ab, ist demnach für Entfärbungszwecke aus wässrigen Lösungen ganz besonders gut brauchbar, daneben allgemein für die Adsorption hydrophober Stoffe auch aus Gasen. Die Kieselgele, Bleicherden, kolloidalen Metallhydroxyde usw. sind hydrophil, sie adsorbieren Wasser bevorzugt, so daß andere Stoffe in wässriger Lösung benachteiligt werden. Sie sind also

besonders anzuwenden für Adsorptionen aus nichtwässerigen Lösungen, daneben allgemein für die Adsorption hydrophiler Stoffe, z. B. für Lufttrocknung¹⁾.

Eine allgemeine Methode zur Wertbestimmung wird demnach dem grundsätzlich verschiedenen Verhalten der Hauptvertreter unter den technischen Adsorbentien Rechnung tragen müssen. Bei Aktivkohlen wird man die Entfärbungskraft gegenüber in Wasser gelösten Stoffen feststellen, während Silicagele, Bleicherden usw. nach der entfärbenden Wirkung in nichtwässerigen Lösungsmitteln beurteilt werden müssen.

Im folgenden sei nur von aktiven Kohlen die Rede, während Methoden zur Wertbestimmung der Kieselgele in einer späteren Mitteilung gebracht werden sollen.

Eine Schwierigkeit liegt in der Uneinheitlichkeit der technischen Aktivkohlen. Sie bestehen nicht aus reinem Kohlenstoff, enthalten oft erhebliche Anteile an Aschebestandteilen und sind oft zu einem großen Teil aus hochmolekularen organischen Säuren und Kohlenwasserstoffstümpfen zusammengesetzt²⁾. Der dadurch bedingte individuelle Charakter der verschiedenen aktiven Kohlen läßt keine genaue Beurteilung auf Grund einer Normalmethode zu. Es ist z. B. nicht angängig, eine Entfärbungskohle nach der Benzoladsorption zu beurteilen; und umgekehrt braucht sich eine hervorragende Gas Kohle noch nicht für Entfärbungszwecke in gleicher Weise zu eignen.

Gase und Dämpfe werden um so besser adsorbiert, je höher ihr Molekulargewicht und Siedepunkt liegen, während beider Adsorption aus Lösung die chemische Struktur der Kohle und die Natur ihrer Verunreinigungen den Vorgang in noch nicht erforschter Weise wesentlich beeinflußt. Es ist in jedem Falle erforderlich, bei der Auswahl unter den Handelskohlen die gleichen Bedingungen zur Prüfung zu wählen, wie sie im normalen Betriebe vorhanden sind³⁾, d. h. man wird in mehreren Versuchen diejenige Menge Kohle bestimmen, die zur Erreichung des gewünschten Entfärbungsgrades einer gegebenen Lösung unter Betriebsbedingungen erforderlich ist. Oder man benutzt solche Mengen Kohle zur Adsorption, die gleichen Preiseinheiten entsprechen, und zieht diejenige vor, die die größere Totaladsorption ergibt.

Es wird sich aber nicht immer ermöglichen lassen, diese zeitraubende Untersuchung bei jeder neuen Sendung zu wiederholen. Man wird in diesem Falle zur Kontrolle einer an sich bewährten Kohle mit einer schnelleren Methode auszukommen suchen.

Im folgenden werden die häufiger angewandten Methoden kritisch besprochen, und es wird dann die neue Methylenblau methode von Berl und Burkhardt mitgeteilt.

Man wiegt stets ungetrocknete Kohlen ein und korrigiert die Einwaage auf Grund einer besonderen Feuchtigkeitsbestimmung (etwa 4 Stunden trocknen bei 130°), also z. B. bei 20% Feuchtigkeit statt 0,1 g 0,125 g.

1. Bestimmung des Sättigungswertes der Beladung der Kohle aus einem gesättigten Luft-Dampf-Gemisch. (Früher angewendet für sog. Gaskohlen, die für die Lösungsmittelrückgewinnung gebraucht werden.)

Ein mit Lösungsmitteldampf (beispielsweise Chloroform) gesättigter Luftstrom wird bei 20° über eine gewogene Menge

¹⁾ S. hierzu Berl u. Wachendorff, Ztschr. angew. Chem. 39, 745—764 [1924].

²⁾ Vgl. die teilweise Löslichkeit des Carboraffins in kochendem Alkali.

³⁾ Vgl. Mecklenburg, Koll.-chem. Technologie von Liesegang, S. 973 ff.

der A-Kohle bis zu deren Gewichtskonstanz gesaugt. Die Beladung in Gewichtsprozenten der angewandten Kohle dient als Maß für die Adsorptionskraft.

Die Methode ist in dieser Form zu verwerfen; denn durch die hohe, den wirklichen Betriebsverhältnissen in keiner Weise Rechnung tragende Chloroformkonzentration (1120 g/cbm bei 20°. Praktisch kommen nur Chloroformkonzentrationen von 1—30 g/cbm in Betracht) tritt selbst in den ganz groben Hohlräumen der Kohle Capillarkondensation ein, wodurch zu hohe Werte vorgetauscht werden. Außerdem besteht immer die Gefahr, daß bei geringen Schwankungen der Temperatur eine Kondensation des Chloroforms in der Kohle durch Unterschreiten des Taupunktes statthat, weshalb Berl und Andress⁴⁾ 1922 vorschlugen, mit ungesättigtem Dampf zu arbeiten. Geringwertige Aktivkohlen werden wegen der größeren Steilheit der Adsorptionsisotherme bei hohen, praktisch aber nicht vorkommenden Endkonzentrationen viel zu günstig beurteilt. Auch aus diesem Grunde ist die Methode zu verwerfen. Man arbeitet deshalb heute meist mit beladenen Verdunngsgasen, welche ein Zehntel der Konzentration an gesättigtem Dampf enthalten.

2. Die beste Charakteristik einer Gaskohle stellt unzweifelhaft die Adsorptionsisotherme für den betreffenden Lösungsmitteldampf dar, von der die Methode 1 nur einen, meist sehr ungünstig liegenden Punkt liefert.

Die Aufnahme der Adsorptionsisotherme ist nach der Methode von Berl und Andress weder sehr zeitraubend noch schwierig.

Die Kohle wird jeweils mit gewogenen Mengen des flüssigen Adsorbens beladen, und der nach dem Durchmischen sich einstellende Dampfdruck wird interferometrisch gemessen. Durch Einzeichnen der verschiedenen aufgenommenen Punkte in ein doppellogarithmisches Koordinatensystem (Abszissenwerte: Dampfdrücke in mm Hg-Säule oder g/cbm, Ordinatenwerte: Gewichts- oder Volumprozente an Dampf in der aktiven Substanz) erhält man eine annähernde Gerade, die Adsorptionsisotherme, die die Abhängigkeit der Beladung von Dampfdruck zeigt (siehe Berl und Andress, l. c.). In manchen Fällen, wo eine größere Genauigkeit nicht erforderlich oder ein Interferometer nicht zugänglich ist, begnügt man sich damit, die beim Durchleiten eines Gases mit 0,1%, 1% und 10% des maximalen Dampfgehaltes bis zur Gewichtskonstanz auftretende Beladung festzustellen und aus diesen drei Punkten die Isotherme zu konstruieren.

Gute Gaskohlen geben eine hochliegende, flache Isotherme, d. h. die Beladung ist nur wenig abhängig von der vorhandenen Konzentration des Lösungsmitteldampfes.

Bei geringeren A-Kohle-Sorten verläuft die Isotherme wesentlich steiler, so daß es möglich ist, daß eine schlechte Kohle bei sehr hohen Dampfkonzentrationen eine verhältnismäßig viel günstigere Wirkung aufweist als bei niederen Dampfkonzentrationen (s. o.).

3. Oft wird auch als einfache Methode die Bestimmung des Durchbruchpunktes benutzt, d. h. man schickt ein gegebenes Dampf-Luft-Gemisch durch ein mit Kohle gefülltes Rohr und bestimmt die Beladung bei dem Punkt, wo eben nicht mehr quantitative Adsorption stattfindet, wo der Dampf durchbricht⁵⁾.

⁴⁾ Berl u. Andress, Ztschr. angew. Chem. 34, 369, 377 [1921]; s. a. Berl u. Burkhardt, Diss. Darmstadt 1927.

⁵⁾ Über die hierbei auftretenden Besonderheiten vgl. Berl u. Wachendorff, Ztschr. angew. Chem. 37, 747 [1924], ferner Lowry u. Hulett, Journ. Amer. chem. Soc. 42, 1393 [1920].

Bei Gasmaskenkohlen bestimmt man nach gleicher Methode die Resistenzzeit, d. h. die Zeitdauer, während der die Maske bei normaler Belastung durch Dämpfe noch quantitativ adsorbiert.

Diese beiden Methoden sind sehr gut brauchbar, wenn dabei die gleichen Bedingungen eingehalten werden, wie sie bei dem späteren Gebrauch vorliegen (insbesondere Schichthöhe und Korngröße der Kohle, Gasgeschwindigkeit, Temperatur, Konzentration des Dampfes im Verdünnungsgas).

4. Als Schnellmethode nicht allzu großer Genauigkeit leistet die Benzolprobe von Berl und Andress⁶⁾ gute Dienste.

Man gibt in ein durch Watte gegen Abkühlung geschütztes Reagenzglas von 2,5 cm Durchmesser 10 cm³ Benzol und 1,5 g der sorgfältig getrockneten Kohle (bei 120° erreicht man nach 3 bis 4 Stunden Gewichtskonstanz). Man bestimmt die maximale Temperaturdifferenz, die der integralen Benetzungswärme⁷⁾ parallel geht und die bei sehr guten Kohlen bis zu 16° beträgt.

Da die Benetzungswärme bei vorhandener Feuchtigkeit viel geringer ist, ist auf die Trocknung besonderer Wert zu legen. Selbst die kleinen Mengen Wasser, die in verschlossener Flasche von frisch getrockneten Kohlen innerhalb eines Tages aufgenommen werden, verändern den Benzolwert. Es ist zweckmäßig, für die öfter untersuchten Kohlesorten Korrektionskurven aufzustellen, die den Benzolwert auf entsprechende Adsorptionswerte zurückführt.

5. Bestimmung der Phenoladsorption (Ruff⁸⁾):

0,1 g Kohle werden mit 100 cm³ einer 2%igen Phenollösung geschüttelt. Das Nichtadsorbierte wird nach dem Abfiltrieren interferometrisch bestimmt.

Es können hier durch Wechselwirkung des Phenols mit den Aschebestandteilen leicht Fehler entstehen, wodurch infolge Fälschung der Interferometeranzeigen zu niedrige Adsorptionswerte erhalten werden. Ein weiterer Nachteil, die nicht lineare Vergleichbarkeit der Ergebnisse, ist durch die Schwankungen der Endkonzentrationen bedingt, die auftreten, je nachdem eine gute oder schlechte Kohle untersucht wurde, bedeutet aber in der Praxis keinen allzu großen Fehler.

In der Form der sog. Gleicheistungsmethode⁹⁾ ist diese Arbeitsweise von Aktivkohlen, die zur Gewinnung von Phenol aus Kokereiabwässern benutzt werden, noch in Anwendung.

Man bestimmt in mehreren Versuchen und rechnerischer Interpolation diejenige Kohlenmenge, die zur Erreichung eines gewünschten Entphenolungsgrades notwendig ist.

6. Die Melassemethode. Diese Methode ist zur Prüfung von Kohlen für die Zuckerentfärbung sehr vorteilhaft, weil sie den Betriebsbedingungen weit-

⁶⁾ Berl u. Andress, Ztschr. physikal. Chem. 122, 81 [1926].

⁷⁾ Die integrale Benetzungswärme stellt die Wärmemenge dar, die je 1 cm² Oberfläche entwickelt wird, wenn die Kohle ohne Leistung äußerer Arbeit mit dem Adsorptiv gesättigt wird. Ist die Größe der Oberfläche nicht genau definiert, so gibt man die integrale Adsorptionswärme je 1 g des Adsorbens an.

⁸⁾ Ruff, Ebert u. Luft, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 170, 49 [1928].

⁹⁾ Man kann zur vergleichenden Beurteilung der Qualität verschiedener Kohlen den Effekt gleicher Mengen bestimmen (Gleichemengemethode) oder die Kohlenmenge, die zur Erreichung gleicher Adsorptionsleistungen erforderlich ist (Gleicheleistungsmethode).

gehend gerecht wird. Trotzdem ist sie nur als Näherung zu werten, denn gerade bei der Klärung von Zuckerslösungen kommt es oft mehr darauf an, daß die Kristallisation hindernden Kolloidstoffe entfernt werden, also daß eine vollkommene Entfärbung eintritt. Außerdem wird der in der Praxis auftretende Einfluß der meist hohen Zuckerkonzentrationen nicht erfaßt. Schließlich ist der Ausfall der Melasseprüfung stark von dem Säure- bzw. Alkal Gehalt der Kohle abhängig, in dem Sinne, daß saure Kohlen (auch künstlich mit Säure versetzte) bessere Entfärbungsresultate ergeben, als neutrale oder alkalische, allerdings auch, was weniger erwünscht ist, eine mit dem Säuregrad steigende Invertierung der behandelten Zuckerslösungen.

Ausführung der Methode:

Man löst käufliche Melasse in Wasser, bis eine Färbung von 20° Stammer¹⁰⁾ erreicht ist, wozu meist 55 g/l erforderlich sind. Man schüttelt mit dieser Lösung verschiedene Mengen A-Kohle je 20 min bei 80°, bestimmt colorimetrisch den Entfärbungsgrad und extrapoliert rechnerisch diejenige Kohlenmenge, die in 100 cm³ eine 60%ige Entfärbung hervorruft. Die erforderliche Kohlenmenge in Gramm ist dann der sog. „Melassefaktor“ (bei Carboraffin etwa = 1). Oft benutzt man auch zum Vergleich die sog. Aussiger Standardkohle vom Melassefaktor = 1 (auf Trockensubstanz bezogen) oder eine Sekundärstandardkohle von bekanntem Melassefaktor.

7. Die D. A. B.- (Deutsches Arznei-Buch-) Vorschriften für medizinische Kohlen¹¹⁾:

a) Die HgCl₂-Adsorption.

0,2 g der bei 120° getrockneten und feingesiebten Kohle werden mit 200 cm³ einer 1 pro Mille HgCl₂-Lösung 5 min lang geschüttelt. In einem aliquoten Teil der abfiltrierten Lösung wird das nicht adsorbierte Quecksilberchlorid mit Natriumarsenit und Jodlösung oder auch interferometrisch bestimmt. Das DAB fordert eine 80%ige Sublimatadsorption, bezogen auf das Kohlegewicht.

Diese Methode ist zu verwerfen; auch Ruff, der sie lange Zeit benutzte, hat sie nach eingehenden Versuchen aufgegeben. Die aktive Kohle reduziert das HgCl₂ zu Kalomel, namentlich wenn sie, wie z. B. die Chlorzinkkohlen, noch größere Mengen reaktiver organischer Bestandteile enthält.

Die erhaltenen Werte hängen nicht nur von der tatsächlichen Güte der Kohle, sondern auch von der Natur der Verunreinigungen ab.

So wurden erhalten: bei einer Säureteerkohle¹²⁾ von 1025 m²/g Oberfläche eine HgCl₂-Adsorption von 92%, bei Sorboid von 633 m²/g Oberfläche eine HgCl₂-Adsorption von 44%, bei Carboraffin von 639 m²/g Oberfläche eine HgCl₂-Adsorption von 88%.

Diese ganz undiskutabile Methode sollte aus dem D. A. B. verschwinden, da sie in keiner Weise den tatsächlichen Verhältnissen Rechnung trägt.

b) Methylenblauprobe des D. A. B. VI¹³⁾:

0,1 g der gesiebten und bei 120° getrockneten Kohle werden mit 25 cm³ einer 0,1%igen Methylenblaulösung bis zur Entfärbung geschüttelt. Man gibt dann schrittweise weiterhin je 5 cm³ Farbstofflösung hinzu, schüttelt und wiederholt Zugeben

¹⁰⁾ Die Stammer'sche Farbskala besteht aus einer Reihe von abgestuften Braungläsern.

¹¹⁾ Vgl. auch Koenig, Pharmaz. Zentralhalle 64, 205 [1923] und Merck, Pharmaz. Ztg. 69, 523 [1924].

¹²⁾ Hergestellt nach dem Verfahren von Berl (D. R. P. 484 056).

¹³⁾ Chamberlin u. Buckley (Chem. Ztrbl. 1925, I, 2478) arbeiten auf ähnliche Weise durch Bestimmung der Jodadsorption. Doch bietet das Verfahren keine Vorteile vor der Methylenblaumethode.

und Schütteln bis zum Auftreten eines blauen Farbtone. Die Ergebnisse sind sehr verschieden, da die Blaufärbung allmählich auftritt, wie sich auch bei Betrachtung der auf gewöhnlichem Koordinatenpapier aufgetragenen Adsorptionsisotherme ergibt. Denn in der Nähe des Nullpunktes ist die Kurve sehr steil, d. h. mit wachsender Farbstoffzugabe wächst die Endkonzentration nur sehr allmählich.

Die Vorschrift fordert für die Durchführung eine maximale Schüttelzeit von 5 min, während gerade die höchstaktiven Kohlen eine längere Zeit zur Sättigung verlangen und dadurch den geringwertigeren gegenüber ins Hintertreffen geraten. Auch die Korngröße spielt bei der kurzen Einwirkungsdauer eine wesentliche Rolle. Für die Methode spricht die Tatsache, daß wirklich eine vollkommene Entfärbung verlangt wird, was ja den Bedingungen der Praxis sehr nahe kommt. Sie ist immerhin besser brauchbar als die Sublimatmethode.

8. Die Mängel der eben beschriebenen Arbeitsweise vermeidet zum großen Teil die Methylenblau-methode von Berl und Burkhardt (Diss. Burkhardt, Darmstadt 1927).

0,1 g der getrockneten, pulverisierten Kohle werden in einen mit Glasstopfen versehenen Schüttelrohr von etwa 100 cm³ Inhalt, 20 mm Durchmesser, 300 mm Länge, mit 60 cm³ einer 0,15%igen Methylenblaulösung 2 h bei Zimmertemperatur geschüttelt. Dann saugt man die Lösung durch eine Nutsche aus gesintertem Glas ab, verwirft den ersten Teil und bestimmt in einer beliebigen Menge des Restes colorimetrisch die Endkonzentration an Methylenblau. Die Oberfläche wird in m²/g ausgedrückt, wobei jedem Quadratmeter eine Methylenblau-adsorption von 1 mg der Kohle entspricht¹⁴⁾.

Die vorstehend beschriebene Methode hat einen Nachteil, der im Wesen der Adsorptionsisotherme begründet ist, der aber zur Zeit der Entstehung der Methode bei den damaligen mittelwertigen Kohlen keine Rolle gespielt hat.

Früher beeinflußten die Schwankungen der Endkonzentration das Ergebnis kaum. Selbst bei den damals besten Kohlen war nach der Adsorption bei den gewählten Bedingungen noch immer mindestens ein Drittel der Anfangskonzentration an Methylenblau vorhanden. Von einer hochwertigen Säureteerkohle dagegen werden 99,7% des Methylenblaues weggemommen. Die Endkonzentration sinkt derart, daß das Ergebnis quantitativ viel zu niedrig wird. Aus diesem Grunde kann die Methode den neueren hochaktiven Kohlen nicht mehr zahlenmäßig gerecht werden. Könnte man bei konstanter Endkonzentration arbeiten, unabhängig von der Qualität der analysierten Kohle, so wäre damit eine einwandfreie Methode geschaffen.

Der einfachste Weg schien der, bei der Endkonzentration Null zu arbeiten, d. h. eine Suspension der eingewogenen Kohle in Wasser mit Methylenblaulösung bis zum Auftreten einer blauen Färbung zu titrieren.

Zum besseren Erkennen des Umschlagpunktes wurde mit einem von außen scharf beleuchteten

Porzellanspachtel gerührt. In der Kälte war der Farbumschlag zu undeutlich und die Übereinstimmung von Parallelversuchen schlecht. Deshalb wurde in der Siedehitze gearbeitet. Der Farbumschlag war besser, aber die Übereinstimmung der Einzelversuche war noch schlechter. Es mußte also irgendeine Komplikation vorliegen. Tatsächlich erwies sich die Adsorption bei näherem Studium als abhängig von der Menge Wasser in der Suspension. Verdünnte man eine in der Siedehitze gerade austitrierte Suspension von A-Kohle in wenig Wasser mit kochendem Wasser, so trat die blaue Farbe wieder sehr stark auf, um beim Eindampfen auf das Anfangsvolumen wieder zu verschwinden. Diese merkwürdige Erscheinung läßt sich an der gleichen Suspension beliebig oft wiederholen.

Modifikation der Methylenblau-methode:

Die vorangegangenen Versuche haben gelehrt, daß es nicht ohne größere Komplikationen möglich ist, aktive Kohle mit Methylenblau einfach zu titrieren. Deshalb wurde das Augenmerk wieder auf die Schüttelmethode (s. o.) gerichtet. Es wurde schon erwähnt, daß bei den Handelskohlen das Verhältnis Endkonzentration zu Anfangskonzentration im ungünstigsten Falle 1 : 3 beträgt, gegenüber 1 : 300 bei den besten Säureteerkohlen.

Erhöht man die Anfangskonzentration von 1,5 g/l auf 3 g/l, so ist schon viel gewonnen; dann betragen die entsprechenden Verhältnisse 1 : 1,3 und 1 : 4. Aus praktischen Gründen erschien es zweckmäßig, nicht mit 60, sondern mit 50 cm³ Methylenblaulösung zu schütteln.

Vollkommen einwandfreie Ergebnisse würde man erzielen, wenn man in mehreren Versuchen die zugegebene Menge Methylenblau derart variierte, daß schließlich immer die gleiche gewünschte Endkonzentration, z. B. 1 g Methylenblau im Liter vorhanden ist. Ein derartiges Verfahren ist praktisch zu schwierig auszuführen. Gelingt es jedoch, experimentell für eine große Zahl von Aktivkohlen verschiedenster Qualität die Korrektion festzustellen, um die sich der bei beliebiger Methylenblau-Endkonzentration gemessene Oberflächenwert von dem bei der konstanten Endkonzentration = 1 g/l ermittelten unterscheiden, so wäre damit ein einfaches Mittel gegeben, vergleichbare Oberflächenwerte zu erhalten. Es braucht dann nur zu der jeweils gefundenen Oberfläche die entsprechende Korrektion hinzugefügt zu werden.

Diese Korrektion wurde an einer größeren Reihe von A-Kohlen experimentell festgestellt, sowohl in bezug auf die Bestimmung nach der alten Methode (60 cm³ einer 1,5%igen Methylenblaulösung je 0,1 g Kohle), als auch mit Bezug auf die Verwendung der stärkeren Methylenblaulösung (50 cm³ einer 3%igen Methylenblaulösung je 0,1 g Kohle). Dadurch ist es möglich, die älteren in der Literatur vorhandenen Oberflächenwerte in Beziehung zu setzen zu den nach den nunmehr festgestellten Bedingungen erhaltenen.

Der experimentelle Weg zur Ermittlung der vorstehend erwähnten Korrektion war verhältnismäßig einfach. Es wurden Endkonzentration und Oberfläche nach obigen beiden Ausführungsarten (1,5 g/l und 3 g/l Methylenblau-Anfangskonzentration) bestimmt. Durch diese beiden Punkte ist die Adsorptionsisotherme der betreffenden Kohle festgelegt. Mit ihrer Hilfe gelingt es leicht zu ermitteln, welche Adsorption sich bei der Endkonzentration 1 g/l ergeben würde. Mit den ermittelten Mengen Methylenblau wurde dann der Kontrollversuch

¹⁴⁾ Übernommen aus Ergebnissen von Paneth und Radu (Ber. Dtsch. chem. Ges. 57, 1221 [1924]), die festgestellt haben, daß Diamant 1 mg Methylenblau je 1 m² ausgemessener Oberfläche adsorbiert. Wenn auch diese Kennzeichnung nach m² Oberfläche sicher nicht korrekt ist, so ist sie doch sehr bequem und aus diesem Grunde beibehalten worden. Überdies konnte festgestellt werden, daß die mittels der Methylenblau-adsorption festgestellte Oberfläche nahe übereinstimmt mit der aus den Argonisothermen (vgl. Kälberer, Mark und Schuster, Ztschr. Elektrochem. 35, 600 [1929]) berechneten.

ausgeführt, der die Rechnung jedesmal vorzüglich bestätigte. Die gewünschte Korrektion ist dann einfach der Unterschied zwischen dem dritten Oberflächenwert und den beiden ersten.

Abb. 1 zeigt einige der so erhaltenen Methylenblauisothermen in logarithmischen Koordinaten.

In Abb. 2 ist die zu jeder gemessenen Oberfläche erforderliche Korrektion ersichtlich. Während das aus

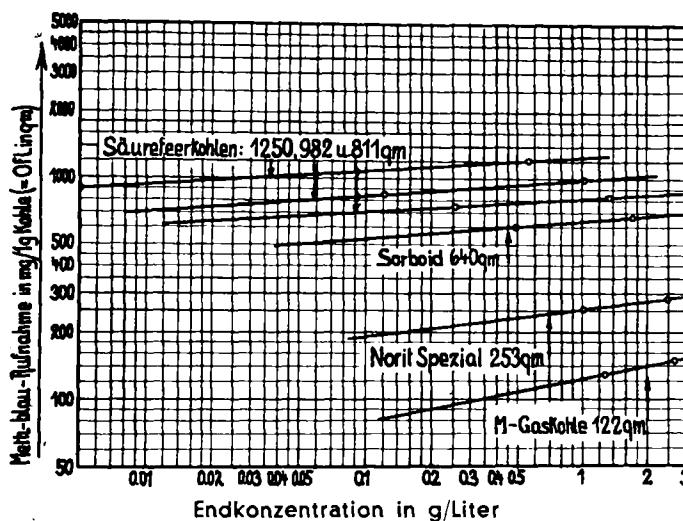


Abb. 1. Methylenblauisothermen verschiedener Aktivkohlen.

Gründen der Anschaulichkeit hinzugenommene Kurvenbild (links) den Einfluß der Endkonzentration auf die gemessenen Oberflächenwerte graphisch zeigt, dient das Nomogramm zur Ablesung der auf die konstante Endkonzentration von 1 g/l bezogenen Oberflächenwerte, wenn der auf die gewohnte Weise festgestellte Oberflächenwert bekannt ist.

Beispiel: Die Oberfläche einer Kohle ist nach der auf S. 907 gegebenen älteren Vorschrift (1,5 g/l) zu $875 \text{ m}^2/\text{g}$ ermittelt worden. Die linke Doppelleiter ergibt, daß die effektive Oberfläche $1073 \text{ m}^2/\text{g}$ beträgt. Die gleiche Kohle hätte beim Arbeiten nach der neuen Vorschrift (mit einer Methylenblaulösung von 3 g/l) $1064 \text{ m}^2/\text{g}$ ergeben. Oder umgekehrt: Wurden nach der neuen Methode z. B. $850 \text{ m}^2/\text{g}$ gefunden, so ergibt die rechte Doppelleiter $836 \text{ m}^2/\text{g}$ für die effektive Oberfläche.

Es empfiehlt sich aus Genauigkeitsrücksichten, beim Colorimetrieren bei einer zu erwartenden Oberfläche bis $600 \text{ m}^2/\text{g}$ nach der alten Methode, natürlich mit Korrektion, zu arbeiten, darüber hinaus nach der neuen.

Es sei bei dieser Gelegenheit darauf aufmerksam gemacht, daß die verbreiteten Duboscq-Colorimeter Anlaß zu großen Fehlern beim Colorimetrieren geben können, weil der optische Strahlengang Komplikationen erfährt, die bei der Konstruktion dieser Instrumente oft nicht berücksichtigt sind.

Man kann ein Instrument leicht daraufhin prüfen, indem man ohne jegliche Füllung beim Nullpunkt beider Eintauchstäbe mit Hilfe des Beleuchtungsspiegels Helligkeitsgleichheit der beiden Hälften des Okularblickfeldes einstellt und dann einen Stab anhebt; dann sollte sich im Okularblick nichts ändern. Man wird aber meist finden, daß die eine Hälfte stark dunkler wird. Für die praktische Messung bedeutet das: Das Colorimeter arbeitet nur genau, wenn $h_1 = h_2$, d. h. wenn die Schichthöhe von Versuchs- und Vergleichslösung gleich oder sehr nahe gleich sind. Bei den Schichthöhen 40 und 20 z. B. konnten Fehler von 15% festgestellt werden (40 und 17,5) und bei noch größeren Differenzen entsprechend mehr. Wenn man auf genauen Arbeiten Wert legt, muß man sich eine Korrektionsstabelle anlegen, in der die Angaben des Instrumentes mit den durch eine Anzahl Vergleichslösungen bekannten Gehalten festgestellten theoretischen Anzeigen verglichen und korrigiert werden können.

Zusammenfassung.

1. Die Methoden zur Wertbestimmung aktiver Kohlen werden kritisch beleuchtet.
2. Die Methylenblauamethode von Berl und Burkhardt wird derart modifiziert, daß ohne Erschwerung des Analysenganges die Schwankungen der Endkonzentrationen an Methylenblau eliminiert werden, wodurch ein zahlenmäßiger Vergleich verschiedener Kohlequalitäten ermöglicht wird.
3. Es wird auf Fehlerquellen beim Arbeiten mit Duboscq-Colorimeter hingewiesen, und Möglichkeiten zur Korrektion werden angegeben. [A. 101.]

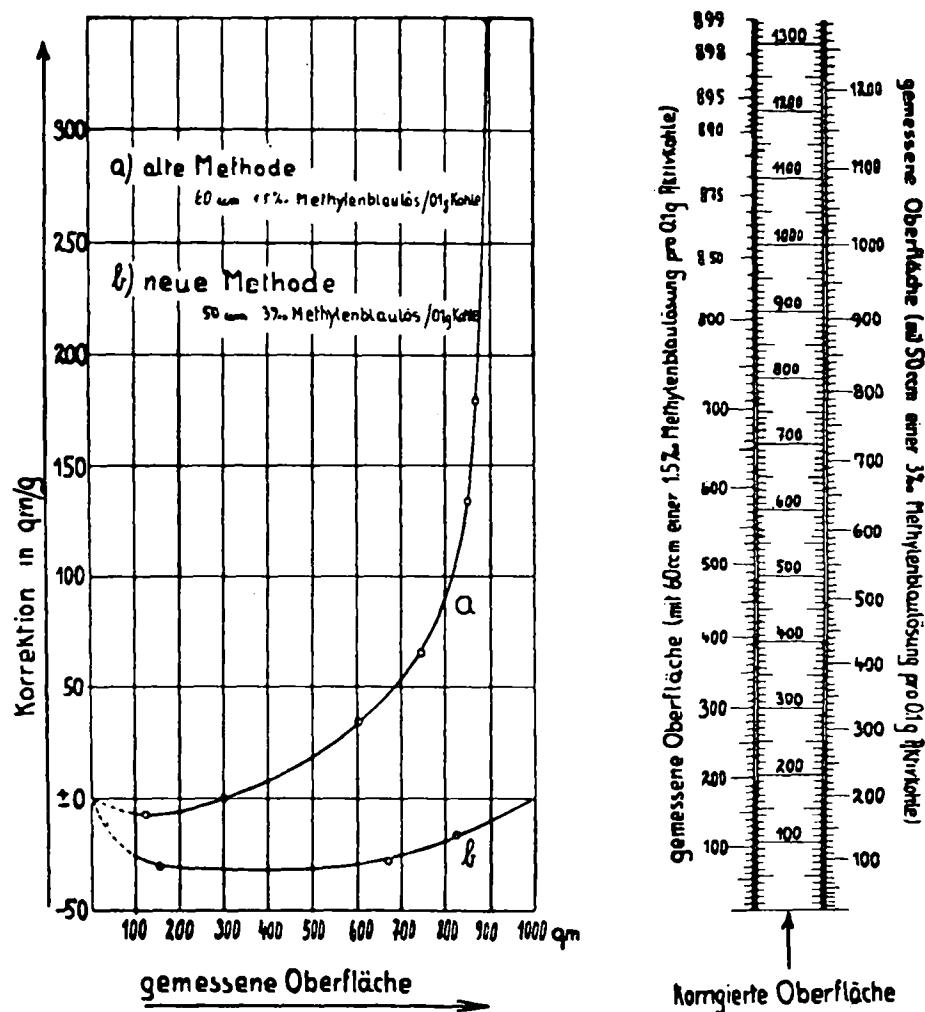


Abb. 2. Korrektionsnomogramm zur Überführung der bei beliebiger Endkonzentration gemessenen Oberflächenwerte auf die Werte bei der Endkonzentration 1 g/l.