

Vergleichende Studien an Aktivkohlen des Handels.

I. Elementaranalyse und Entfärbungsvermögen.

Von Dr.-Ing. L. W. JIRAK.

Lehrkanzel für Landw.-chem. Technologie an der Hochschule für Bodenkultur, Wien. (Eingeg. 10. April 1933.)

Unter Aktivkohlen versteht man mit *W. Mecklenburg* alle jene Stoffe, die im wesentlichen aus Kohlenstoff bestehen und durch ein besonderes Absorptionsvermögen gegenüber gelösten Stoffen und Gasen ausgezeichnet sind. Dabei handelt es sich bei dieser Art von Adsorbentien nur um pflanzliche Kohlen, die durch ganz verschiedene Verfahren überaus adsorptionskräftig gemacht werden.

Mecklenburg gruppiert die Verfahren zur Herstellung der aktiven Kohlen einerseits nach der Art des kohlenstoffhaltigen Rohmaterials, andererseits nach der Art des Aktivierungsmittels. Die kohlenstoffhaltigen Rohmaterialien kommen entweder in verkoktem oder nichtverkoktem Zustande zur Anwendung, während die Aktivierungsmittel für beide Ausgangsstoffe fest, flüssig oder gasförmig sein können. Technische Bedeutung haben von den sich ergebenden Kombinationen zwischen Rohstoff und Aktivierung nur drei gefunden.

1. Nicht verkoktes Holz, Torf oder Braunkohle wird entweder mit Kaliumcarbonat, Chlorzink oder Phosphorsäure getränkt und unter Luftabschluß bei 400—450° geglüht.
2. Nicht verkokte Braunkohle wird mit überhitztem Wasserdampf behandelt.
3. Verkoktes Material wie Braunkohlenkoks, Holzkohle oder Kokosnußkohle wird mit überhitztem Wasserdampf oder Kohlensäuregas bei 700—900° aktiviert.

Zu der ersten Gruppe der chemisch aktivierten Kohlen gehören die Carboraffine. Diese Type von Kohle kommt meist in Pulverform, sehr fein gemahlen in den Handel und zeichnet sich durch besondere Adsorptionskraft aus. Die durch den Glühprozeß des imprägnierten Holzes erhaltene Kohle wird von der Imprägnierung durch ein Wasch- und Auslaugverfahren wieder befreit. Gruppe II und III umfassen die bekannten gasaktivierten Kohlen, wie Norite, Supranorite, Eponite usw. Der Zerteilung nach sind sie unregelmäßig geformt, wenn als Ausgangsmaterial Holz verwendet wurde oder fein vermahlen oder aber künstlich geformt, indem indifferente Bindemittel mit den feinstgemahlenen Kohlen durch Strangpressen zu Formlingen von mehr oder weniger einheitlicher Größe gepreßt werden.

Die Einwirkung von Wasserdampf oder Kohlensäure auf das erhitzte Material ist mit einer gewissen Oxydation verbunden, bei der entweder Wassergas oder Kohlenmonoxyd gebildet wird, wodurch gleichzeitig die Kohlenstoffoberfläche eine Reinigung von adsorbierten hochmolekularen Verbindungen erfährt. Daneben wird nach *O. Ruff*¹⁾ und *U. Hofmann*²⁾ die Oberfläche der Kohle auch qualitativ verändert, indem die aktivierenden Gase den Kohlenstoffkristall an der Prismenfläche angreifen und diese gegenüber der Basisfläche vergrößern.

Wird die Oxydation mit überhitztem Wasserdampf und anderen überhitzten Gasen zu weit getrieben, so tritt Veraschung des bereits aktivierten Materials ein. Andererseits ist eine höhere Glühtemperatur als 1000° erfahrungsgemäß mit einer Umbildung der kristallinen Struktur des Kohlenstoffes verbunden, so zwar, daß der

Kohlenstoff mehr graphitisches Gefüge annimmt und dadurch seine Fähigkeit, Stoffe an der Oberfläche festzuhalten, weitgehend verliert.

Die Schwierigkeiten der Herstellung einer gut aktivierten Kohle sind also mannigfacher Art, und durch Überoxydation oder auch durch Überschreiten der Optimaltemperatur können bei unsachgemäßer Leitung des Aktivierungsprozesses gewaltige Verluste eintreten. Es ist demnach für den Technologen das Kernproblem, das Aktivierungsverfahren gut überwachen und mit einfachen analytischen Methoden die Aktivität der hergestellten Kohle beurteilen zu können.

Die Aktivität, d. i. die Intensität der Adsorptionskraft einer Kohle, hängt fast ausschließlich vom Kohlenstoffgehalt und von der Beschaffenheit des letzteren ab. Die äußere Form der Kohle läßt sich durch Mahlung und Sichtung nur innerhalb gewisser Grenzen verändern, wodurch eine Vergrößerung der Oberfläche auf mechanische Weise erreicht wird. Wieweit die Körnung auf die Größe der Aktivität Einfluß gewinnt, ist aus einer Arbeit von *Krczil*³⁾ zu ersehen. Jedenfalls ist sie für die Beurteilung und den Vergleich der Kohlen untereinander nicht unwesentlich, was hier besonders betont werden soll. Im allgemeinen wird einer Kohle ein um so höheres Adsorptionsvermögen zuzuschreiben sein, je größer der Kohlenstoffgehalt bei gleichen Aktivierungsbedingungen und gleicher Körnung des Materials ist. Sind diese Bedingungen jedoch verschieden, wobei wir der Vergleichbarkeit halber die Kohlen immer auf gleiche Mahlfeinheit bringen, so wird die Kohle, bei der die Aktivierung durchgreifender war, ein höheres Adsorptionsvermögen zeigen als eine andere mit hohem Kohlenstoffgehalt und nicht so weitgehender Aktivierung. Es soll daher in dieser Arbeit zum Vergleich von Handelsmustern ein Überblick über das Verhältnis Kohlenstoffgehalt und Entfärbungsvermögen als Maß für die Aktivität gegeben werden.

Die Elementaranalyse der aktiven Kohlen.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes wurden sämtliche Muster nach *Dennstedt* analysiert. Die Kohlenproben wurden von der Lurgi-Gesellschaft (Abt. Carbo-Norit-Union), Frankfurt a. M., von den Chemischen Werken Carbon, Ratibor, vom Verein für Chemische und metallurgische Produktion, Repräsentanz Wien, von den Österr. Hiag-Werken und schließlich von der Allgemeinen Norit-Gesellschaft A.-G., Holland, zur Verfügung gestellt. Zur Untersuchung gelangten zwei fein gemahlene Medizinalkohlen, C.N.U. Für die Reinigung von Wässern und Abwässern sowie für den besonderen Zweck der Entphenolung von Kokereiabwässern werden Hydriffin E II und T II benutzt. Während Hydriffin E II in größere unregelmäßige Stücke gebrochen ist und daher ein sehr niedriges Litergewicht von nur 137,3 g hat, zeigt Hydriffin T II eine bedeutend geringere Korngröße und eine entsprechend niedrige Sperrigkeit (362,6 g/l).

Die Norite A und B sind Produkte der Chemischen Werke Carbon. Norit R 1,2 (508,6 g/l) dient für Gasmaskenfüllung und ist wie Norit R 2,5 (483,8 g/l) künstlich geformt. Letzteres wird hauptsächlich für die Adsorption von Gasen und Dämpfen gebraucht. Norit I und II waren Muster der allgemeinen Noritgesellschaft und gehören zu den feinstgemahlenen Entfärbungskohlen, die hauptsächlich in der Zuckerindustrie ihre Anwendung finden. Die verschiedenen Eponite II, ES, E 400,

¹⁾ *O. Ruff*, Chem.-Ztg. 109 [1925].

²⁾ *U. Hofmann*, diese Ztschr. 44, 841 [1931].

³⁾ *Fr. Krczil*, Kolloid-Ztschr. 55, 148 [1931].

Ö und EG wurden von der C.N.U. geliefert. Allen Proben ist eine große Mahlfineinheit gemeinsam. Diese Art von Kohlen finden besonders in der Entfärbungstechnik bei verschiedenen Flüssigkeiten ein breites Anwendungsgebiet. Wichtig ist Eponit EG für die Entfärbung chemischer und pharmazeutischer Produkte. Die drei untersuchten Carboraffinproben waren alle verschiedener Herkunft; Carboraffin, Werk Hruschau vom Verein für Chem. u. Metall. Prod., Carboraffin, Breslau C.N.U. und Carboraffin, IG. AG. aus dem Werk Leverkusen. Jede der drei Proben war durch höchste Mahlfineinheit gekennzeichnet. Diese Kohlen finden ihre Hauptverwendung ebenfalls bei der Reinigung von Zuckersäften. Esbit und Esbit-Spezial C.N.U. sind Kohlen für die Öl- und Fettreinigung und werden gleichfalls staubfein geliefert. AKT. IV Bayer (385,0 g/l) ist eine Spezialkohle der CNU. für die Adsorption von Dämpfen und Gasen, insbesondere für Lösemittelwiedergewinnung (Gasolin- und Benzolgewinnung). Die bekannte Gasmaskenkohle G 1000 (511,4 g/l) des Vereins für Chem. u. Metall. Prod., Aussig a. E., stellt einen gekörnten Typ von Kohle dar. Ein österr. Erzeugnis ist der Brilonit, eine staubfein gemahlene Entfärbungskohle, welche in der Önotechnik für die Behandlung kranker Weine mit Erfolg angewendet wird. Für Vergleichszwecke wurde auch eine inaktive Holzkohle (Lindenkohle) im feingepulverten Zustand bei den Untersuchungsreihen mitgeführt. Die nachstehenden Zahlen geben einen Einblick in die Zusammensetzung der lufttrockenen und getrockneten Kohle (Tabelle 1 und 2).

Tabelle 1.
Elementaranalysen von Aktivkohlen (Prozentzahlen).

Kohlenmuster	Lufttrockene Kohle					Kohle-Trocken-subst.	
	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff + Stickstoff	Hydr. Wasser	Oxyd. Asche	Kohlenstoff	Oxyd. Asche
Medizinalkohle I	90,18	0,75	4,48	1,05	3,54	91,13 ¹	3,57
Medizinalkohle II	89,20	0,99	6,48	1,04	2,38	90,13	2,41
Hydraffin E II	89,20	1,44	3,40	2,66	3,30	91,63	3,39
Hydraffin T II	86,54	1,42	6,15	1,72	4,17	88,05	4,24
A. Norit Breslau	85,95	1,01	5,86	6,84	1,44	92,26	1,54
B. Norit Breslau	85,25	1,28	4,96	6,91	1,60	91,57	1,71
Norit R 1,2 Ø	82,12	0,54	3,12	3,41	10,81	85,01	11,19
Norit R 2,5 Ø	78,57	0,32	4,40	5,25	11,46	82,92	12,09
Norit I Holland	82,45	0,57	6,25	9,18	1,51	90,78	1,66
Norit II Holland	77,35	0,49	6,45	13,18	2,53	89,09	2,91
Eponit II 22, XII	85,67	0,88	5,93	4,07	3,45	89,30	3,59
Eponit ES 300/289	79,17	1,00	5,13	12,72	1,98	90,70	2,26
Eponit E 400/297	84,74	0,96	7,33	4,59	4,59	88,81	4,81
Eponit EG 250/299	78,89	1,13	6,78	11,51	2,09	89,15	2,36
Eponit Ø 18, XII	86,32	0,96	4,90	3,91	3,91	89,83	4,06
Carboraffin Werk Hruschau	74,31	1,40	8,75	11,90	3,64	84,34	4,13
Carboraffin Breslau	81,48	2,78	6,44	6,38	2,92	87,03	3,11
Carboraffin I.G. A.G.	84,35	1,73	7,62	3,78	2,52	87,66	2,61
Esbit Spezial	77,24	1,04	8,39	7,77	5,56	83,74	6,02
Esbit, C.N.U.	64,53	0,26	8,04	18,18	8,99	78,86	10,98
Akt IV Bayer I.G. A.G.	83,67	1,50	5,55	4,29	4,99	87,42	5,21
G-Kohle 1000 Werk Hruschau	76,77	0,60	10,65	9,11	2,87	84,46	3,15
Lindenkohle, gepulvert	70,77	3,00	15,98	5,42	4,83	74,82	5,10
Brilonit Öst. Hiag-Werke	88,83	1,12	2,10	8,13	0,82	96,69	0,89

Den höchsten Kohlenstoffgehalt haben die mittels Wasserdampf aktivierten Kohlen, er bewegt sich in engen Grenzen von 90,5—95,8%. Der ermittelte Wasser-

Tabelle 2. Elementaranalysen von Aktivkohlen.
Prozentzahlen, bezogen auf asche- und wasserfreie Reinkohle.

Kohlenmuster	Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff + Stickstoff
Medizinalkohle I	94,52	0,79	4,69
Medizinalkohle II	92,36	1,03	6,71
Hydraffin E II	94,85	1,53	3,62
Hydraffin T II	91,96	1,51	6,53
A. Norit Breslau	93,71	1,10	6,39
B. Norit Breslau	93,18	1,40	5,42
Norit R 1,2 Ø	95,73	0,63	3,64
Norit R 2,5 Ø	94,34	0,38	5,28
Norit Holland I	92,32	0,64	7,04
Norit Holland II	91,77	0,58	7,65
Eponit II 22, XII	92,64	0,95	6,41
Eponit ES 300/289	92,81	1,17	6,02
Eponit E 400/297	91,09	1,03	7,88
Eponit E. G. 250/299	90,84	1,31	7,85
Eponit Ø 18, XII	93,64	1,04	5,32
Carboraffin W. H.	87,98	1,66	10,36
Carboraffin Breslau	89,83	3,07	7,10
Carboraffin I.G. A.G.	90,02	1,85	8,13
Esbit Spezial	89,12	1,20	9,68
Esbit Carbo-Norit-U.	88,60	0,36	11,04
Akt IV Bayer I.G. A.G.	92,23	1,65	6,12
G-Kohle 1000 W. Hr.	87,22	0,68	12,10
Lindenkohle gepulvert	78,85	3,34	17,81
Brilonit, Hiag-Werke	95,69	1,25	3,06

stoffgehalt ist verhältnismäßig niedrig und schwankt um 1%. Die Carboraffine und Esbite liegen in bezug auf Kohlenstoff alle unter 90,5%. Auffallend hoch ist der Wasserstoffgehalt, was auf Kohlenwasserstoffreste schließen läßt. Den niedersten Kohlenstoffgehalt hat erwartungsgemäß die inaktiv gepulverte Holzkohle mit rund 79%. Dieselbe Kohle zeigt auch eine höhere Wasserstoffzahl, welche einen deutlichen Hinweis auf die geringere Freilegung der Kohlenstoffoberfläche und auf das Vorhandensein von unzerlegten Kohlenwasserstoffen gibt. Durch die Verkohlung von Holz, Torf und anderen Rohstoffen wird der Aschegehalt im Fertigprodukt gesteigert. Das Holz weist im Durchschnitt einen solchen von 0,5—0,8% auf; derselbe steigt je nach Führung des Aktivierungsprozesses bis 4 und 5%, bei Überoxydation sogar auf 6% und darüber. Bei Torf ist der Gehalt an Mineralbestandteilen großen Schwankungen ausgesetzt, je nachdem, ob es sich um mehr versandete oder um mehr bitumhaltige Torfe handelt, dementsprechend werden auch die Aschengehalte der aus ihnen hergestellten Kohlen stärkere Abweichungen aufweisen, sofern nicht die fertig aktivierte Kohle einem Entaschungsverfahren mit Säuren unterworfen wurde. Die geformten Kohlen Norit R 1,2 und R 2,5, haben den höchsten Aschengehalt (bis 12%), auf Trockenkohle bezogen. Der hohe Aschengehalt des Esbits scheint auf Fehlen der nachträglichen Auslaugung in der fertig aktivierten Kohle zurückzuführen sein. Verhältnismäßig wenig Asche besitzen die Carboraffine (2,6—2,1%, bezogen auf Trockenkohle). Hier wurde die nach der Aktivierung anschließende Auslaugung ziemlich gut durchgeführt. Inaktive Holzkohle mit 5% Asche zeigt, wie energisch die trockene Destillation war, und in welchem Ausmaße sich der Aschengehalt der resultierenden Kohle erhöht hat.

Die Prüfung der Kohlen auf ihr Entfärbungsvermögen.

In der Voraussetzung, daß es unter den vielen vorgeschlagenen Methoden keine gibt, die in jeder Richtung ein klares Bild entwirft, wurde für eine rasche Orientierung eine $\frac{1}{10}$ Jodjodkaliumlösung mit wechselnden Kohlenmengen jeder einzelnen Probe versetzt, geschüttelt und filtriert und der verbleibende Jodgehalt des Filtrates zurücktitriert. Für die praktische Verwendung der verschiedenen Typen von Kohlen in der Entfärbungstechnik, Gasadsorption und für medizinische Zwecke ist eine

weitgehende Individualisierung des Prüfungsverfahrens wegen des betont spezifischen Charakters der Kohle unbedingt notwendig. Für die technische Verwendbarkeit tritt daher auch der Gesamtwert der Kohle in den Vordergrund. Unter diesem Sammelbegriff wollen wir mit *E. Berl* und *W. Herbert* eine Reihe physikalischer und zum Teil auch chemischer Eigenschaften verstehen, welche für jede Kohle bestimmte Größen sind, die in ihrer Erfassung erst mit Hinzuziehung einer wirtschaftlichen Kalkulation ein Bild über den Gesamtwert der Kohle geben. Solche wertbildende Eigenschaften sind: der Filtrationswiderstand und damit die Körnung und das Schüttgewicht der Kohle, die Regenerierbarkeit, der Gehalt an Nebenbestandteilen, die Festigkeit der Kohle usw. Die Gegenüberstellung wertbildende Eigenschaften und Preis der Kohle gibt endlich den letzten Prüfstein für die technische Verwendbarkeit des Adsorptionsmittels.

Wenn es sich aber darum handelt, die Aktivität des Kohlenstoffes zu prüfen, so kann man einfach und zweckmäßig eine Entfärbungsmethode heranziehen. Über andere gebräuchliche Wertbestimmungsmethoden bei A-Kohlen geben *Fr. Krczil*⁴⁾ und *E. Berl* und *W. Herbert*⁵⁾ übersichtlich Auskunft.

Die Entfärbungsversuche mit $\frac{1}{10}$ Jodjodkaliumlösung.

Für die Wahl einer Jodjodkaliumlösung zur Durchführung vergleichender Adsorptionsversuche war vor allem die Tatsache maßgebend, daß nach eingetretenem Adsorptionsgleichgewicht der noch vorhandene Jodgehalt auch bei sehr kleinen Mengen (nahe der Totaladsorption) mit aller analytischer Schärfe nachgewiesen werden kann. Wir finden daher in der Literatur eine große Zahl von Angaben über Jodtiter und Adsorptionswerte von A-Kohlen, jedoch sind die Ziffern unter sehr verschiedenen Bedingungen gewonnen und kaum vergleichbar. In den eigenen Versuchen wurden die Kohlen im lufttrockenen Einlieferungszustande verwendet und die adsorbierte Jodmenge auf Gramm Trockenkohle umgerechnet. Zur Einstellung des Gleichgewichtes wurden die untersuchten Probemuster im Kölbchen (100 cm³) mit eingeschlipfem Stopfen nach der Einwaage der Probe mit 50 cm³ $\frac{1}{10}$ Jodlösung versetzt und 10 min intensiv geschüttelt (Schüttelwerk). Hierauf wurde rasch über einheitliche Filter filtriert, der erste Anteil verworfen und 25 cm³ des Filtrates rücktitriert. Mit jeder Kohle wurden parallel mehrere Entfärbungsversuche mit variierenden Kohlenmengen durchgeführt, während die Konzentration der Jodlösung und ebenso ihr Volumen unverändert blieben (Tabelle 3).

Tabelle 3.

Adsorption von Jod aus einer $\frac{1}{10}$ Jodjodkaliumlösung.
 $t = 20^\circ \text{C}$, $v = 50 \text{ cm}^3$, $y = \text{Anfangskonzentration in } 50 \text{ cm}^3$.

Kohlenmuster	Kohle Tr.-Sub. in Gramm	Adsor- biertes Jod in Gramm x	$(y-x)$ 50	Adsorption in % der Aus- gangs- lösung	λ - Werte
Medizinalkohle I C.N.U.	0,1182	0,2099	0,4178	33,39	172,0
	0,2352	0,3683	0,2594	58,59	187,7
	0,2451	0,3828	0,2449	60,91	191,8
	0,4057	0,5422	0,0855	86,26	245,5
	0,4683	0,5757	0,0520	91,59	265,7
Medizinalkohle II C.N.U.	1,1331	0,6153	0,0124	97,89	173,0
	0,1013	0,1919	0,4358	30,53	179,8
	0,2973	0,4292	0,1985	68,28	193,4
	0,4908	0,5874	0,0403	93,46	279,4

⁴⁾ *Fr. Krczil*, Die Untersuchung und Bewertung technischer Adsorptionsstoffe, 1931.

⁵⁾ *E. Berl* u. *W. Herbert*, Ztschr. angew. Chem. 43, 904 [1930].

Kohlenmuster	Kohle Tr.-Sub. in Gramm	Adsor- biertes Jod in Gramm x	$(y-x)$ 50	Adsorption in % der Aus- gangs- lösung	λ - Werte
Hydrazin E II C.N.U.	0,2973	0,2269	0,4008	36,10	75,4
	0,5659	0,3340	0,2937	53,14	67,0
	0,9660	0,5275	0,1002	83,92	94,8
Hydrazin T II Lurgi Ges.	0,1324	0,0969	0,5308	15,41	63,1
	0,5803	0,3490	0,2787	55,52	69,9
	0,6185	0,5511	0,0766	87,68	83,1
A. Norit, Breslau C.N.U.	0,0734	0,0706	0,5571	11,23	80,8
	0,2733	0,2322	0,3355	36,94	84,4
	0,5863	0,4467	0,1810	71,07	106,0
B. Norit, Breslau C.N.U.	0,2590	0,2005	0,4272	31,94	74,2
	0,3093	0,2342	0,3935	37,31	75,4
	0,6163	0,4193	0,2084	66,79	89,3
Norit R 1,2 Ø C.N.U.	0,3048	0,2177	0,4100	34,68	69,7
	0,4915	0,3318	0,2959	52,85	76,4
	0,9445	0,5092	0,1185	81,12	88,1
Norit R 2,5 Ø C.N.U.	0,3644	0,1855	0,4428	29,55	48,0
	0,7028	0,3406	0,2871	54,26	55,6
	1,1046	0,4904	0,1373	78,12	68,6
Norit I, Holland Allg. Norit-Ges.	0,1825	0,1886	0,4391	30,04	79,7
	0,3835	0,3643	0,2634	58,03	113,1
	0,6464	0,5320	0,0957	84,75	145,3
Norit II, Holland Allg. Norit-Ges.	0,1883	0,1833	0,4444	29,20	93,2
	0,3335	0,3180	0,3246	49,48	102,3
	0,6531	0,5374	0,1052	83,62	138,3
Eponit II, 22, XII C.N.U.	0,2337	0,2203	0,4223	34,28	89,7
	0,4656	0,4068	0,2358	63,30	107,5
	0,6387	0,5188	0,1238	80,73	128,7
Eponit ES, 300/289 C.N.U.	0,2322	0,2094	0,4332	32,58	84,8
	0,4440	0,3743	0,2683	58,24	98,3
	0,8646	0,5843	0,0683	90,92	129,5
Eponit E, 400/297 C.N.U.	0,2702	0,2475	0,3951	38,51	89,9
	0,4469	0,3900	0,2526	60,68	104,3
	0,8098	0,6043	0,0383	94,03	173,9
Eponit E. G. 250/299 C.N.U.	0,0982	0,0920	0,5506	14,31	78,6
	0,3843	0,3279	0,3147	51,02	92,7
	0,7075	0,4779	0,1647	74,36	96,0
Eponit Ø, 18, XII C.N.U.	0,2601	0,2444	0,3982	38,03	91,8
	0,5763	0,4846	0,1580	75,41	121,6
	1,0548	0,6279	0,0147	97,70	179,0
Carboraffin W. H. Verein f. chemi- sche u. metallur- gische Produktion	0,2339	0,2881	0,3545	44,83	127,0
	0,6027	0,5402	0,1024	84,06	152,2
	0,6611	0,5567	0,0859	86,62	152,0
Carboraffin Breslau, C.N.U.	0,2637	0,3104	0,3322	48,30	125,0
	0,5087	0,4879	0,1547	75,92	139,7
	0,7844	0,5929	0,0497	92,26	162,9
Carboraffin I.G. A.G. Werk Leverkusen	0,3034	0,3618	0,2808	56,30	136,3
	0,6161	0,5552	0,0925	85,71	157,7
	0,8232	0,6185	0,0292	95,48	188,0
Esbit Spezial C.N.U.	0,3363	0,2383	0,4094	36,74	57,8
	0,6524	0,4118	0,2359	63,57	77,3
	0,9979	0,5493	0,0984	84,80	94,3
Esbit C.N.U.	0,3632	0,2089	0,4388	32,25	53,5
	0,5880	0,3130	0,3347	48,32	56,1
	0,7880	0,4017	0,2460	62,01	61,3
Akt IV Bayer I.G. A.G.	0,2673	0,0826	0,5651	12,75	25,4
	0,6134	0,1832	0,4645	28,28	27,0
	0,9521	0,2503	0,3974	38,64	25,6
G-Kohle 1000, Verein f. chemi- sche u. metallur- gische Produktion	0,3235	0,2223	0,4254	34,31	65,8
	0,6558	0,4423	0,2054	68,28	87,4
	0,9113	0,4902	0,1575	75,67	77,4
Lindenkohle, gepulvert inaktiv	1,4103	0,0504	0,5973	7,78	2,8
	1,9689	0,0681	0,5796	10,51	2,8
	2,6452	0,0795	0,5682	12,27	2,4
Brilonit, Öst. Hiag-Werke	0,1735	0,2447	0,4030	37,76	136,6
	0,3801	0,4960	0,1517	76,57	190,8
	0,8167	0,6401	0,0076	98,81	271,9

Zur Vergleichbarkeit des Adsorptionsvermögens jeder Kohle eignet sich am besten die graphische Darstellung, wobei auf der Abszisse die Kohlenmengen in Gramm und auf der Ordinate die Adsorption in Prozenten der Ausgangslösung aufgetragen werden. Ein sicherer

Schluß auf die Aktivität des Kohlenstoffes kann aus dem Entfärbungsvermögen allein noch nicht vorgenommen werden, hierzu sind die Daten der Elementaranalyse eine wichtige Ergänzung. Vergleicht man das Adsorptionsvermögen mit dem auf Trockensubstanz bezogenen Kohlenstoffgehalt der Kohle, so ergibt sich bei gleicher Adsorptionsintensität zweier Proben ein relatives Maß der Aktivität. Für die mathematische Fassung der Adsorption aus den gefundenen Zahlen wurde die λ -Formel von *Freundlich*⁶⁾ benutzt, weil sie bekanntlich nur eine Konstante liefert, was für die Auswertung von erhöhter Bedeutung ist. Die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dm} = \lambda \cdot \frac{(y-x)}{v}$$

gibt integriert und nach λ aufgelöst nachstehenden Ausdruck:

$$\lambda = \frac{v}{m} \cdot \ln \frac{y}{(y-x)}$$

wobei in dieser Gleichung bedeuten:

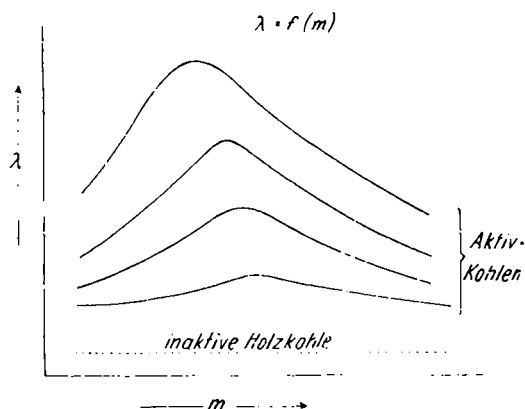
y = Anfangskonzentration (gemessen in Gramm Substanz oder Millimolen, im Volumen V gelöst),

x = die adsorbierte Menge (ausgedrückt in Gramm oder Millimolen),

m = die Menge des Adsorbens (ausgedrückt in Gramm),

λ = die Verteilungskonstante zwischen fester und flüssiger Phase.

Es würde hier zu weit führen, den Zusammenhang der Gleichung der *Freundlich*schen Adsorptionsisotherme mit der λ -Formel darzutun und nachzuweisen, daß erstere einen Spezialfall der letzteren darstellt. Es sei diesbezüglich auf die Literatur bei *Freundlich* und auf die Arbeit von *G. Lockemann* und *M. Pauke*⁷⁾ hingewiesen. Die λ -Formel auf unsere experimentellen Daten angewendet, ergibt für λ in vielen Fällen bemerkenswerterweise keine befriedigende Konstanz, sondern zeigt unverkennbar eine Abhängigkeit des λ von der Kohlenmenge m , und zwar treten diese Abweichungen um so mehr hervor, je adsorptionskräftiger (aktiver) die Kohlen sind; für inaktive Kohlen stimmen die λ -Werte sehr gut. Die Abweichungen der Verteilungskonstante zeigen auch einen bestimmten Gang, sie steigen zunächst mit vergrößerter Kohlenmenge sehr rasch an, und zwar um so rascher, je aktiver die Kohle ist, erreichen ein Maximum und fallen mit weiter zunehmender Kohlenmenge wieder ab und nähern sich mit eintretender Totaladsorption ihrem niedersten Werte. Stellen wir λ als Funktion von m dar, so finden wir schematisch folgenden Kurvenverlauf (Schaubild). Ich glaube im Zusammenhang mit der



λ -Formel die Angaben von *E. Berl* und *W. Herbert*, betreffend die Methylenblautitration verschiedener Kohlen, deuten zu können. Denn die λ -Formel nach *Freundlich* zeigt eine Abhängigkeit der Verteilungskonstante vom Volumen v . Wenn daher *Berl* und *Herbert* sagen, „tät-

sächlich erwies sich die Adsorption bei näherem Studium als abhängig von der Menge Wasser in der Suspension“, so zwar, daß bei Hinzugeben einer gewissen Menge Wasser nach eingetretenem Gleichgewicht (Verschwinden der Blaufärbung) die blaue Farbe wieder auftrat, so findet dies in der Verteilung des Methylenblaus zwischen flüssiger und fester Phase in einfacher Weise die Erklärung. Daß es sich außerdem tatsächlich um Verteilungsgleichgewichte zwischen flüssiger und fester Phase handelt, geht daraus hervor, daß beim Eindampfen die Farbe verschwindet und sich durch Veränderung von v im positiven oder negativen Sinne beliebig oft der Endpunkt der Titration verschieben läßt.

Für die praktische Beurteilung der aktiven Kohlen ergibt sich daraus, wie unzulässig es ist, Kohlen, deren λ -Werte mit verschiedenen Einwaagen festgestellt wurden, zu vergleichen. Eine volle Berechtigung scheint dagegen für die Beurteilung der Kohlen nach dem „Gleichmengenprinzip“ gegeben zu sein. Es sind alle Vergleichswerte von A-Kohlen in der Literatur, z. B. von *E. Merck*⁸⁾ u. a., die sich auf 0,1 g bzw. 0,2 g oder, allgemein gesprochen, auf gleiche Einwaagen beziehen und die adsorbierte Menge entweder in Kubikzentimeter total adsorbierter Lösung oder in Gramm bzw. Millimole pro Gramm Kohle angeben, theoretisch einwandfrei und bei identischen Versuchsbedingungen vergleichbar. Fehlresultate müssen entstehen, wenn man Adsorptionswerte auf 0,1 bzw. 0,2 g Einwaage umrechnet, während man die adsorbierten Mengen mit anderen Einwaagen ermittelt hat.

Scheinbare Aktivität — wahre Aktivität in bezug auf Jodjodkaliumlösung.

Zum Schluß wollen wir noch den Begriff Aktivität etwas schärfer fassen und für die praktische Verwendung und technologische Bewertung von Aktivkohlen zurechtlegen. Wir wollen dabei unter „scheinbarer Aktivität“ das Adsorptionsvermögen in bezug auf $\frac{1}{10}$ Jodjodkaliumlösung von 0,1 g Trockenkohle schlechthin verstehen, wobei wir die adsorbierte Menge zweckmäßig in Prozenten der Ausgangslösung ausdrücken wollen.

Für die Beurteilung der Kohle in bezug auf alle Aktivierungsmaßnahmen ist aber der Begriff „wahre Aktivität“ wichtiger. Unter „wahrer Aktivität“ soll hier das Adsorptionsvermögen auf 0,1 g Kohlenstoff der trockenen Kohle bezogen verstanden werden. Es wird dabei die Voraussetzung gemacht, daß die Größe der Aktivität nur vom Kohlenstoff in seiner jeweiligen Verteilungsform allein abhängt. Dies wird von verschiedenen Forschern bestritten, hat aber für die praktische Beurteilung der Kohlen an sich weniger Bedeutung. Man kritisiert beispielsweise die Aschenbestandteile und glaubt ihnen großen Wert beimessen zu müssen. Eine Ionenabgabe sollte die physikalische Wirkung der Adsorption überlagern und eine spezifische Art von Aktivität hervorrufen. Nach *O. Ruff* und *S. Mugdan*⁹⁾ beeinflussen Stickstoff- und Sauerstoffgehalt die Adsorption. *E. Hohlfeld* und *F. R. Feigl*¹⁰⁾ und ferner *K. Umetsu*¹¹⁾ fanden wieder, daß vollkommen aschefreie Kohle dieselbe Adsorptionskraft zeigt wie aschereiche.

Zum besseren Vergleich der Kohlen untereinander wurde schließlich eine Kohle als Standard herausgegriffen und der Wert der übrigen Kohlenmuster in Prozenten des Standards ausgedrückt. Als Standard

⁸⁾ *E. Merck*, Reagenzienbuch, 3. Aufl., S. 349 [1922].

⁹⁾ *O. Ruff* u. *S. Mugdan*, Kolloid-Ztschr. 32, 225 [1923].

¹⁰⁾ *E. Hohlfeld* u. *F. R. Feigl*, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 305, 1919 [1921].

¹¹⁾ *K. Umetsu*, Biochem. Ztschr. 135, 474 [1923].

⁶⁾ *Freundlich*, Ztschr. physikal. Chem. 75, 3085 [1907].

⁷⁾ *G. Lockemann* u. *M. Pauke*, Kolloid-Ztschr. 8, 273 [1911].

Tabelle 4. Scheinbare und wahre Aktivität in bezug auf Jodjodkaliumlösung und Vergleich mit einer Standardkohle.

Kohlenmuster	Scheinbare Jodaktivität in % der Ausgangslsg.	Wahre Jodaktivität in % der Ausgangslsg.	Wahre Jodaktivität in % des Standards
Medizinalkohle I . .	28,2	30,9	183,0
Medizinalkohle II . .	31,1	34,5	204
A. Norit Breslau (Standard)	15,6	16,9	100
B. Norit Breslau . .	13,5	14,7	87
Norit R 1,2 Ø . . .	12,2	14,3	85
Norit R 2,5 Ø . . .	9,3	11,2	66
Norit I Holland . . .	17,5	19,2	114
Norit II Holland . .	15,9	17,8	105
Eponit II 22, XII. . .	15,7	17,5	104
Eponit ES 300/289 . .	14,7	16,2	96
Eponit E 400/297 . .	15,1	17,0	101
Eponit E.G. 250/299 .	14,4	16,1	95
Eponit Ø 18, XII . .	15,3	17,0	101
Karboraffin			
Werk Hruschau . .	21,7	25,7	152
Karboraffin Breslau .	21,3	24,4	144
Karboraffin I.G. A.G.	22,5	25,6	151
Esbit Spezial	11,2	13,3	79
Esbit C.N.U.	9,4	11,9	70
Akt IV Bayer I.G. A.G.	5,1	5,8	34
G-Kohle 1000,			
Werk Hruschau . .	10,7	12,6	74
Lindenkohle, gepulv.			
inaktiv	0,8	1,16	6
Brilonit			
Öst. Hiag-Werke . .	24,1	24,9	147

Zur Kenntnis der Dithizon-Reaktionen.

Bemerkungen zu der obigen Arbeit von H. Wölbling und B. Steiger¹⁾.

Von Dr. Hellmut Fischer, Berlin-Siemensstadt.

Zu den Ausführungen von Wölbling und Steiger in der obengenannten Arbeit möchte ich mir einige Bemerkungen erlauben:

1. Es wurde nicht erwähnt, daß oxydierende Stoffe mit Dithizonreagens eine der Quecksilberreaktion unter Umständen sehr ähnliche Orangefärbung ergeben. Auf die dadurch bedingte Möglichkeit von Täuschungen habe ich in meinem Vortrag auf der diesjährigen Hauptversammlung in Würzburg hingewiesen²⁾. Oxydierende Stoffe sind also möglichst vorher zu entfernen. Es besteht jedoch die Möglichkeit einer nachträglichen Unterscheidung der Hg-Färbung von einer durch Oxydation hervorgerufenen Färbung durch Behandlung der Färbung mit 1%iger KCN-Lösung (vgl. die Angaben in meinem Vortrag³⁾).

2. Die Angabe von Wölbling und Steiger, daß eine Reaktion des Silbers bereits in Gegenwart sehr geringer Säuremengen nicht mehr eintritt, trifft nicht zu. Unter diesen Bedingungen reagiert das Silber zwar nicht mehr unter Ausbildung der violetten Flocken⁴⁾, es tritt jedoch ein Farbumschlag der grünen Reagenslösung nach Gelb ein, der von mir ebenfalls zum Nachweis von Silberspuren benutzt worden ist⁵⁾. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Quecksilber und Silber tritt zwar die Hg-Reaktion auch neben einem Ag-Überschuß bevorzugt ein, doch ist bei Anwendung sehr verdünnter Reagenslösung eine Verwechselung der beiden Färbungen möglich, so daß z. B. durch die Silberreaktion eine Anwesenheit von Quecksilber vorgetäuscht werden kann. Nach bisher unveröffentlichten Untersuchungen des Verfassers gelingt es in Zweifelsfällen, in folgender Weise zu entscheiden, ob eine Gelbfärbung von Silber oder Quecksilber herrührt: Man führt die Reaktion mit etwa 0,5 bis 1 cm³ Reagenslösung im Reagensglas durch, trennt die gelb-

wurde willkürlich ein Norit von mittlerer Aktivität gewählt (Tabelle 4).

Zusammenfassung.

1. Es wurden eine Reihe von verschiedenen Aktivkohlen des Handels, Entfärbungs- (E), Medizinal- (M), Adsorptions- (A) und Gasmasken- (G) Kohlen der Verbrennung nach *Dennstedt* unterworfen und auf ihren Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff- und Aschegehalt untersucht und in bezug auf die Aktivierungsmaßnahmen diskutiert. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Analysenzahlen auf aschefreie Trockenkohle (Reinkohle) umgerechnet.

2. Mit den gleichen Probemustern wurden Entfärbungsversuche an $\frac{1}{10}$ Jodjodkaliumlösung bei konstantem Volumen (50 cm³), aber mit variierenden Kohlenmengen, gleicher Schüttelzeit (10 min) durchgeführt.

3. Die Resultate der Entfärbungsversuche wurden mit der *Freundlich*schen λ -Formel in Beziehung gebracht. Dabei wurden für verschiedene Kohleneinwaagen um so größere gesetzmäßige Abweichungen der λ -Werte festgestellt, je höher die Aktivität der Kohle war.

4. Die Entfärbungsversuche wurden weiter auf Grund der Veränderlichkeit der Verteilungskonstanten mit der jeweiligen Kohlenmenge auf eine normalisierte Einwaage 0,1 g durch graphische Ausmessung bezogen und auf diese einfache Weise für den Gebrauch der Praxis ausgewertet. [A. 43.]

gefärbte CCl₄-Lösung ab, wäscht sie zweimal mit verdünnter H₂SO₄ (1%) aus und schüttelt dann mit schwach angesäuerter 1%iger Kalium-Rhodanid-Lösung gut durch. Die Gelbfärbung bleibt im Falle des Quecksilbers bestehen, während sie im Falle des Silbers sich sofort in Grün verwandelt. Bei Verwendung dieses Unterscheidungsmittels konnte nachgewiesen werden, daß erst beim Verhältnis Hg : Ag = etwa 1 : 9000 neben der Hg-Reaktion gleichzeitig die Ag-Reaktion auftritt.

3. Im Gegensatz zu den Angaben von W. und St. wurde gefunden, daß Hg auch in saurer Lösung neben Platin nachweisbar ist. Bei Ausführung der Reaktion im Probierröhrchen tritt die Orangefärbung des Quecksilbers z. B. noch bei dem etwa 500fachen Platinüberschuß auf.

4. Die erwähnten Autoren geben an, daß durch KCN-Zusatz die Kupferreaktion mit Dithizon nicht genügend maskiert wird. Dies trifft nicht zu, wenn die Reaktion wie vorgeschrieben⁶⁾ in neutraler (oder schwach alkalischer) Lösung ausgeführt und eine ausreichende KCN-Menge verwendet wird. Die Maskierung ist so weitgehend, daß man z. B. noch Hundertstel- bis Tausendstel-Prozente Blei in Kupfer quantitativ (colorimetrisch) mit Dithizon bestimmen kann⁷⁾.

Wenn Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff, wie W. und St. angeben, beim bloßen Schütteln in KCN-Lösung eine rotbraune Färbung annimmt, so ist entweder das verwendete Kaliumcyanid oder das Reagens selbst unrein⁸⁾.

Bei Anwendung reiner Präparate muß die CCl₄-Lösung durch KCN entfärbt werden. Da Quecksilber in neutraler (bzw. schwach alkalischer) Lösung ebenso vollständig wie Kupfer durch KCN maskiert wird⁹⁾, erübrigt sich von vornherein eine Diskussion über die Anwendbarkeit dieses Verfahrens zur Erhöhung der Spezifität des Quecksilbernachweises. In saurer Lösung tritt die Hg-Färbung bei KCN-Zusatz ebenso auf wie die Cu-Färbung, so daß hier ebenfalls kein Unterschied besteht.

⁶⁾ H. Fischer, Wissenschaftl. Veröffentl. Siemens-Konzern 4, II, 165 [1926].

⁷⁾ H. Fischer, G. Leopoldi, Wissenschaftl. Veröffentl. Siemens-Konzern 12, I, 52 [1933].

⁸⁾ Vgl. H. Fischer, diese Ztschr., loc. cit.

⁹⁾ H. Fischer, G. Leopoldi, loc. cit. H. Fischer, Wissenschaftl. Veröffentl. Siemens-Konzern, loc. cit.

¹⁾ H. Wölbling u. B. Steiger, diese Ztschr. 46, 279 [1933].

²⁾ H. Fischer, diese Ztschr. 46, 442 [1933].

³⁾ H. Fischer, loc. cit.

⁴⁾ H. Fischer, Mikrochemie 8, 325 [1930].

⁵⁾ H. Fischer, diese Ztschr., loc. cit.