

Die Kohlenoxydreinigung (Entgiftung) des Stadtgases.

Von Dr.-Ing. HARALD KEMMER, Berlin.

(Eingeg. 23. September 1935.)

Das Problem der Reinigung des Stadtgases von dem giftigen Kohlenoxyd ist für die Gasindustrie eine denkbar wichtige Aufgabe geworden.

Die Zahl der tödlichen Gasunglücksfälle wird zwar immer überschätzt und ist keinesfalls besorgniserregend. Im Hinblick auf die allgemeine Verbreitung des Gases in allen Bevölkerungsschichten (Jahresverbrauch 1933 3,92 Milliarden m³) und die große Zahl der Hausanschlüsse, die schätzungsweise etwa 15 Millionen beträgt, ist sie klein, besonders gegenüber den zahlreichen Opfern des öffentlichen Verkehrs. Von 22734 tödlichen Unglücksfällen, die sich im Jahre 1932 nach der amtlichen Unfallstatistik ereignet haben, entfallen nur 588 gleich 2,6% auf Gas, dagegen 7252 gleich 32% auf Verkehrsunfälle. Von den gemeldeten Gasunfällen sind allein 84% durch Selbstmorde verursacht worden, während nur 16% auf menschliche Unzuverlässigkeit oder zufällige Unzulänglichkeiten des Materials zurückzuführen sind. Von der Gesamtzahl der Selbstmorde — 18934 im Jahre 1932 — sind 3019 gleich 16% auf Gas zurückzuführen.

Die Technik trifft deshalb keine Schuld. Sie hat immer Opfer gefordert und wird sie auch künftig fordern. Ihre hohe Aufgabe ist es aber, den Kaufpreis für die Segnungen, die sie durch ihren Fortschritt der Menschheit zuteil werden läßt, so niedrig wie möglich zu gestalten. *Helmholtz* sagt: „Wer das Gesetz der Phänomene kennt, gewinnt dadurch nicht nur Kenntnisse, sondern auch die Macht, bei geeigneter Gelegenheit in den Lauf der Natur einzugreifen und sie nach seinem Willen und zu seinem Nutzen weiterarbeiten zu lassen. Er gewinnt die Einsicht in den zukünftigen Verlauf dieser Phänomene. Er gewinnt in Wahrheit Fähigkeiten, wie sie abergläubische Zeiten einst bei Propheten und Magiern suchten.“ Der Technik fällt die Aufgabe zu, durch systematische Forschung die Naturkräfte beherrschen und sie dem Menschen dienstbar machen zu lernen.

Im Sinne der kulturellen und hygienischen Aufgaben und Bestrebungen der Technik ist die Gasindustrie im Bewußtsein ihrer Verantwortung für die Allgemeinheit und mit Rücksicht auf die höhere Werbekraft eines ungiftigen Gases an die Prüfung aller mit der Kohlenoxydreinigung verbundenen technischen und wirtschaftlichen Fragen herangetreten. *Mezger* hat auf der letzten Hauptversammlung des Deutschen Vereins von Gas- und Wasserfachmännern den heutigen Stand des Problems in hervorragender Weise behandelt¹⁾.

Die Frage der Entgiftung des Gases ist keinesfalls neu, sie ist vielmehr schon in den ersten Jahren der Gaserzeugung aufgeworfen worden und seitdem immer wieder Gegenstand der Erörterung gewesen (1). Es stand bisher jedoch noch kein Verfahren zur Verfügung, das man technisch als eine zufriedenstellende Lösung hätte bezeichnen können und das zugleich wirtschaftlich zu verantworten gewesen wäre.

Aus der chemischen Technologie sind zahlreiche Methoden zur Kohlenoxydentfernung aus Gasen bekanntgeworden. Man kann die **wichtigeren Verfahren** in folgende Gruppen einteilen (2):

1. Absorptionsverfahren mit Kupferlösungen (3),
2. Verfahren der Tiefkühlung (4),

3. biologische Verfahren (5),

4. Verfahren zur katalytischen Umsetzung des Kohlenoxyds.

Die unter 1—3 genannten Verfahren kommen für die Durchführung der Kohlenoxydreinigung des Leuchtgases nicht in Frage, weil sie betriebstechnisch zu kompliziert oder zu teuer sind oder bestimmte gastechnische Anforderungen nicht erfüllen (6). Ich kann mich deshalb im Rahmen dieser Arbeit mit dem Hinweis auf die Literatur begnügen. Die katalytischen Verfahren dagegen können für die praktische Lösung des Problems nach den heute vorliegenden Erfahrungen durchaus Anwendung finden.

Zur Erzeugung eines giftfreien Gases müssen an die Verfahren folgende **Anforderungen** gestellt werden können:

1. Die betriebstechnischen Eigenschaften des Gases dürfen mit Rücksicht auf die vorhandenen Gasgeräte nicht oder nur innerhalb enger Grenzen geändert werden (7). (Wieweit hierbei die alte Form der in den Jahren 1921 und 1925 in Krummhübel und Köln aufgestellten Richtlinien für die Gasbeschaffenheit abgeändert werden kann, ist heute noch nicht entschieden.)

2. Die Erzeugungskosten eines kohlenoxydfreien Gases dürfen nur unwesentlich höher werden als die des normalen Stadtgases.

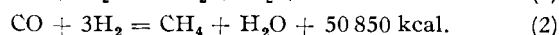
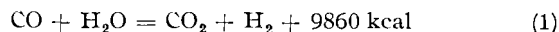
3. Die Kohlenoxydreinigung muß so weit durchgeführt werden können, daß sie die DIN-Vornorm DVGW 3231 August 1934 erfüllt, nach der der Kohlenoxydgehalt des luftfreien Abgases von Gasgeräten 0,1% nicht überschreiten darf. Sinngemäß muß eine für Abgas geschaffene Norm auch für entgiftetes Stadtgas Geltung haben.

4. Die Kohlenoxydreinigung muß in kleinen Einheiten auch für kleine Werke wirtschaftlich tragbar sein.

5. Das Gas muß auch nach der Kohlenoxydumwandlung einen wahrnehmbaren Geruch besitzen.

Durch meine Studienarbeiten (8) aus den Jahren 1922/23 angeregt, leitete ich 1925 bei den Berliner Gaswerken die Entwicklung der **katalytischen Verfahren zur Kohlenoxydumwandlung** ein. Auch an anderen Stellen wurde das Problem der katalytischen Kohlenoxydreinigung in Angriff genommen (9).

Die Katalyse des Kohlenoxyds ist nach den bekannten Gleichungen durchführbar:



Die Verbrennung des Kohlenoxyds nach Gleichung 1 ist schon sehr alt. *Jacquelin* (10) erhielt schon im Jahre 1854 ein Patent zur Verbrennung des Kohlenoxyds in einer zweiten Kammer. Besonders wichtig aber ist, daß diese Reaktion von der I. G. Farbenindustrie schon seit Jahren großtechnisch angewandt wird (11). Aus einem Gemisch von Wassergas und Generatorgas wird das Kohlenoxyd mit Wasserdampf über aktiviertem chromoxydhaltigen Eisen als Katalysator bei 450 bis 500° in Kohlensäure und Wasserstoff umgesetzt, und nach Auswaschung der Kohlensäure das zur Ammoniaksynthese nach *Haber-Bosch* erforderliche Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch hergestellt.

Technisch und wirtschaftlich ist das Verfahren u. a. insbesondere durch die Auffindung geeigneter Kontaktstoffe, Aktivatoren und Trägersubstanzen verbessert worden.

¹⁾ Referat vgl. diese Ztschr. 48, 579 [1935].

Auch die Reaktion nach Gleichung 2 ist schon vielfach Gegenstand eingehenden Studiums vieler Forscher gewesen und hat eine praktische Bedeutung durch die Ausbildung der Methanolsynthese und des Syntholverfahrens nach *Franz Fischer* erlangt (2), (8).

Für die Entgiftung des Gases ist die Hydrierung nach Gleichung 2 praktisch nicht anwendbar, da bei einem mittleren Kohlenoxydgehalt des heutigen Stadtgases von 15% der erforderliche Wasserstoffgehalt gar nicht vorhanden wäre und eine fremde Wasserstoffquelle verwendet werden müßte. Vor allem aber würde ein Gas mit völlig veränderten Brenneigenschaften erzeugt werden, das durch seinen hohen Methangehalt ebensowenig wie reines Methan oder Faulschlammgas in den üblichen Gasgeräten wirtschaftlich und hygienisch zu verbrennen wäre.

Die Wassergasreaktion (Gleichung 1) ist für die Kohlenoxydreinigung schon besser anwendbar; tatsächlich beruhen zahlreiche Versuche zur Entgiftung des Gases auf der Durchführung dieser Reaktion. Die *Gaswerke Wien* arbeiteten in einer kleinen Versuchsanlage nach dem Verfahren von *W. J. Müller* (9), (12) und erhielten ein Reaktionsgas mit 3–4% Kohlenoxyd, das aber nicht als entgiftet zu bezeichnen ist. Die *Gesellschaft für Gasentgiftung* errichtete in Hameln²⁾ unter Leitung von *Gerdes* eine Anlage für 10000 m³ Tagesleistung (13). Durch Anwendung eines neuen Ausgangsgases mit nur 13% Kohlenoxyd an Stelle des früher erzeugten Gases mit etwa 21% Kohlenoxyd wurde ein Endgehalt von etwa 1% Kohlenoxyd erreicht. Auch in Hamburg arbeitete eine kleinere Versuchsanlage in ähnlicher Weise. Die Anwendung dieser Wassergasreaktion führt nicht zu einem kohlenoxydfreien und deshalb entgifteten, sondern nur zu einem kohlenoxydarmen Gas, bei dem der Kohlenoxydgehalt durchschnittlich immer etwas über 1% liegt. Auf die wichtige Frage des zulässigen Kohlenoxydgehaltes komme ich unten noch zu sprechen.

Zur Erreichung einer weitgehenden Umwandlung des Kohlenoxydes nach der Wassergasreaktion bestehen drei Möglichkeiten:

1. Erniedrigung der Reaktionstemperatur,
2. Steigerung des Wasserdampfzusatzes,
3. Entfernung der gebildeten Kohlensäure, z. B. nach dem Verfahren der Gesellschaft für Kohlentchnik (9).

Der Erniedrigung der Reaktionstemperatur unter 450° ist mit Rücksicht auf die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch eine Grenze gesetzt, die Steigerung des Wasserdampfzusatzes und die Entfernung der Kohlensäure erhöhen aber die Unkosten.

Als wirtschaftliches Moment kommt ferner noch hinzu, daß man von einem Gas mit einem wesentlich geringeren Wassergas- und infolgedessen geringeren Kohlenoxydgehalt ausgehen muß, um die sonst unvermeidbare Kohlensäurewäsche zu erübrigen. Diese Arbeitsweise führt aber, wie in Hameln (14), zu einem sehr viel höheren Koksanfall, der zwar in manchen Fällen wirtschaftlich vorteilhaft sein kann, in den meisten Fällen aber, besonders in den größeren Städten, sich gegenteilig auswirken wird.

Diese Fragen seien später behandelt, hier interessiert zunächst nur mehr das Verfahrenstechnische in seinem unmittelbaren Einfluß auf ein gegebenes Stadtgas. Zur Erzielung eines kohlenoxydfreien Leuchtgases unter den erläuterten Gesichtspunkten habe ich ein zweistufiges Kontaktverfahren angegeben, über das ich schon früher im einzelnen berichtete (15). Inzwischen sind auf das Verfahren die deutschen Patente D. R. P. 617565 und D. R. P. 574871 erteilt worden.

Die Ansprüche nach D. R. P. 617565 lauten:

1. Verfahren zur Herstellung eines kohlenoxydfreien Stadtgases aus kohlenoxydhaltigen Brenngasen durch aufeinanderfolgende Oxydation mit Wasserdampf und Reduktion mit Wasserstoff, dadurch gekennzeichnet, daß zwecks Erhaltung der wesentlichen brenntechnischen Eigenschaften der Kohlenoxydgehalt des Stadtgases in der Oxydationsstufe bis zu einem Gehalt von 4 bis 5% herabgesetzt und in der Reduktionsstufe unter Mitverwendung des in der ersten Stufe gebildeten Wasserstoffs von dem restlichen Kohlenoxyd befreit wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Kontaktstoff in der ersten Verfahrensstufe oxydierende Substanzen, beispielsweise chromoxydhaltiges Eisen, in Verbindung mit oberflächenreichen, gleichzeitig als Träger wirkenden Stoffen wie aktive Kohle, und als Kontaktstoff in der zweiten Verfahrensstufe hydrierende Substanzen, z. B. Nickel, in Verbindung mit oberflächenreichen Stoffen wie Thoriumoxyd und Trägern, beispielsweise aktive Kohle, verwendet werden.

In dem älteren Patent 574871 ist eine Ausführungsweise dieses Verfahrens in Verbindung mit einer weitgehenden Vorreinigung des Gases durch fraktionierte Tiefkühlung des Rohgases bis etwa –10° geschützt (16).

Bei diesem Verfahren kommen die oben genannten Reaktionsgleichungen derart zur Anwendung, daß in der ersten Stufe der größere Teil des Kohlenoxyds bei etwa 450° nur bis auf etwa 4% entfernt wird. Der erforderliche Dampfverbrauch ist infolgedessen nicht so hoch wie bei der genannten Wassergasreaktion. Der restliche Kohlenoxydgehalt wird nach voraufgehender Feinreinigung vom organischen Schwefel — die Feinreinigung kann auch schon vor der ersten Stufe vorgenommen werden — in der zweiten Stufe durch Hydrierung bei etwa 200 bis 250° mit dem vorhandenen großen Wasserstoffüberschuß praktisch quantitativ entfernt.

Gleichzeitig tritt auch eine Umwandlung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe in gesättigte ein. Auch das im Gas enthaltene Benzol erfährt bei diesem Hydrierungsprozeß eine Veredelung. Der Reinheitsgrad des Gases wird durch diese Kontaktvorgänge wesentlich erhöht.

Für beide Reaktionsstufen war ein ausgedehntes Studium der Kontaktstoffe erforderlich. In der ersten Stufe werden aktivierte Eisenkontakte verwendet, die verhältnismäßig geringe Kontaktempfindlichkeit besitzen. In der zweiten Stufe finden Mehrstoffkatalysatoren mit Nickelbasis Anwendung, hauptsächlich Nickel/Thoriumoxyd oder Nickel/Aluminiumoxyd auf oberflächenreichen Träger-substanzen, über die eingehend schon in den unter (8) und (16) genannten Arbeiten berichtet wurde.

Der Einfluß wechselnder Thoriumoxydgehalte im Nickelkatalysator und von aktiver Kohle als Trägersubstanz gegenüber einfachem Bimsstein geht aus Abb. 1 und 2 hervor. Als günstigster Thoriumoxydanteil des Nickels, bei dem bei einem theoretischen Reaktionsgemisch CO:H₂ = 1:3 die optimale Reaktionstemperatur schon bei 180 bis 190° lag, erwies sich ein Gehalt von 18% Thoriumoxyd. Die Hauptschwierigkeit bei der praktischen Durchführung der Hydrierung lag nun lediglich in der Kontaktempfindlichkeit der Nickelkatalysatoren gegen organische Schwefelverbindungen. Das Stadtgas enthält bei der Verkokung von deutschen Kohlen etwa 30 g/100 m³ organischen Schwefel (bei englischen Kohlen 100–150 g/100 m³), der zu etwa 90% aus Schwefelkohlenstoff besteht, während die restlichen 10% andere Schwefelverbindungen enthalten, wie Kohlenoxysulfid, Thiophen, Schwefelalkohole, Schwefeläther, Senföle, Kohlenstoffmonosulfid, Kohlenstoffdisulfid. *Roelen* gibt eine gute Übersicht über sämtliche in Kohlen gasen vorkommenden Schwefelverbindungen (17).

²⁾ Vgl. hierzu *Rassow*, Entgiftung des Leuchtgases, diese Ztschr. 48, 784 [1935].

Der organische Schwefel wird in der ersten Reaktionsstufe schon bis auf 2–3 g/100 m³ entfernt. Diese Menge reicht aber immer noch zur Vergiftung der Katalysatoren in verhältnismäßig kurzer Zeit aus. Vor der Hydrierung

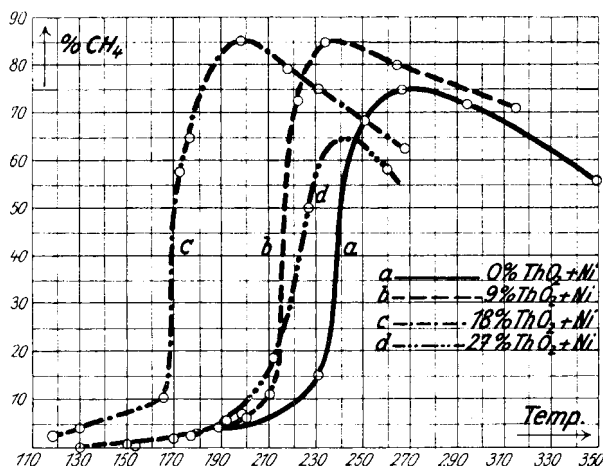


Abb. 1.

des Kohlenoxyds muß deshalb, ebenso wie bei der Benzinsynthese nach *Franz Fischer*, eine Feinreinigung des Gases vom organischen Schwefel vorgenommen werden. Sie ist heute mit einfachen Mitteln bis auf 0,2 g Schwefel/100 m³ durchführbar (18). Die vor etwa 4 Jahren in einer kleinen Versuchsanlage eingeleiteten Versuche mußten wegen dieser Schwierigkeiten abgebrochen werden. Nachdem die Beseitigung des organischen Schwefels praktisch durchführbar geworden ist, werden die Versuche demnächst in einer größeren Versuchsanlage wieder aufgenommen.

Die bei dem Prozeß in der ersten Stufe gebildete Kohlensäure, von der ein kleiner Teil in der zweiten Stufe ebenfalls zu Methan hydriert werden kann, muß bei der Entgiftung eines normalen Stadtgases mit etwa 15% Kohlenoxyd nicht beseitigt werden. Diese Maßnahme wäre gegebenenfalls nur bei Gasen mit höheren Kohlenoxydgehalten notwendig, ein Fall, der gelegentlich nur in kleineren Gaswerken eintritt, die kein oder nur wenig Benzol auswaschen und ein Retortengas mit weniger als 10% Inerten erzeugen und infolgedessen einen sehr viel höheren Wassergaszusatz vornehmen. In den größeren Werken dagegen ist der Wassergaszusatz infolge der geforderten starken Entbenzolierung des Gases geringer, so daß der Kohlenoxydgehalt durchschnittlich nicht mehr als 15% beträgt. Die Erhöhung der inerten Bestandteile hat in Verbindung mit der Veränderung der Gaszusammensetzung auf die brenntechnischen Eigenschaften des Gases praktisch keinen, oder nur einen innerhalb der zulässigen Grenzen liegenden Einfluß. Die sogen. *Ottische* Prüfbrennerzahl, in der die verschiedenen ein Gas kennzeichnenden Eigenschaften, wie Heizwert, Dichte, Zündgeschwindigkeit, eine für das Verhalten des Gases in einem Gerät maßgebliche Bestimmung erfahren, bleibt innerhalb der zulässigen Grenzen praktisch konstant.

Bei dieser Gelegenheit seien einige von *Schuster* in seinem Buche³⁾ auf den Seiten 88–91 gemachte Bemerkungen kurz richtiggestellt, die meinen Ausführungen⁴⁾ gerade eine gegenteilige und entstellte Deutung geben, mit der Absicht, ein besonderes Verdienst hervorzukehren für die „Erkenntnis“ der notwendigen Erhaltung der brenntechnischen Eigenschaften des Gases. Nur unter dieser selbst-

verständlichen Voraussetzung kann man überhaupt an eine so einschneidende Maßnahme, wie sie die Kohlenoxydreinigung darstellt, denken. Deshalb habe ich unter Einschuß dieser selbstverständlichen Forderung ein konkretes technisches Verfahren entwickelt, das eine quantitative Kohlenoxydentfernung ohne Änderung der brenntechnischen Eigenschaften durchzuführen gestattet. *D'Huart* (19) führt hierzu an, daß es sich nicht um eine nur der Gasentgiftung eigene Besonderheit, sondern um eine Maßnahme handle, die immer dann erforderlich wird, wenn ein bisher verwendetes Gas mit bestimmten Eigenschaften durch ein Gas mit anderen Eigenschaften ersetzt wird. Auch schon *Elworthy* (20) hat 1905 die Forderung gestellt, die Wasserstoffmenge für entgiftetes Gas so zu bemessen, daß man ein dem üblichen Kohlengas in der Heizkraft gleiches Gas, oder ein Gas mit fallweise gewünschten besonderen Eigenschaften erhält.

In Fachkreisen sind nun die Meinungen über die Zweckmäßigkeit des einstufigen Verfahrens, der einfachen Wassergasreaktion nach Gleichung 1, oder des zweistufigen Verfahrens nach *Kemmer* noch geteilt. Die unterschiedlichen Auffassungen gehen auf die entscheidende Frage zurück, ob man das Kohlenoxyd, wenn man schon zusätzliche Kosten zu dessen Entfernung aufwenden muß, vollkommen entfernen soll — wodurch das Stadtgas tatsächlich giftfrei würde — oder ob man auch ein kohlenoxydarmes Gas mit etwa 1–2% Kohlenoxydgehalt mit einer zwar stark verringerten, aber immer noch vorhandenen Giftigkeit in Kauf nehmen kann.

Ganz allgemein muß verlangt werden, daß die Giftwirkung eines „entgifteten“ Gases so niedrig ist, daß vor allem für den Selbstmörder kein Reiz mehr besteht, sich mit Gas zu vergiften und durch die heraufbeschworene Explosionsgefahr auch andere Mitmenschen in Gefahr zu bringen. Ferner darf, wie schon oben ausgeführt, der Kohlenoxydgehalt nicht höher sein, als er im luftfreien Abgas von einem Gasgerät verlangt wird, das in hygienischer Hinsicht nach den Normen zulässig sein soll.

Über die **Kohlenoxydgefahr** für den menschlichen Organismus sind in der Literatur zahlreiche Angaben zu finden. Träger der Giftwirkung im Gas ist das Kohlenoxyd, die übrigen Gasbestandteile sind an und für sich nicht giftig, sie erhöhen die Giftwirkung nur insofern, als sie beim Ausströmen des Gases den Luftsauerstoff verdrängen. Zur Unterhaltung der Atmung ist ein Sauerstoffgehalt der Luft von 12–15% erforderlich. Beim

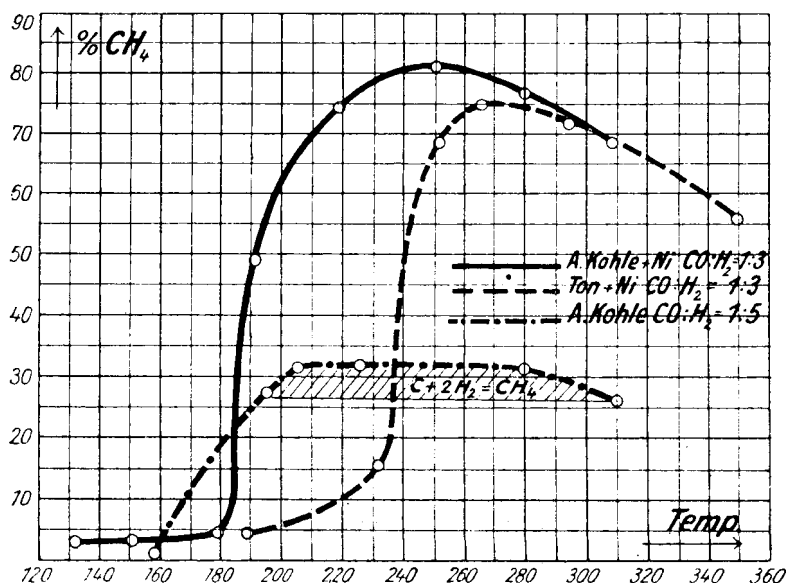


Abb. 2.

³⁾ Stadtgas-Entgiftung, S. Hirzel, Leipzig 1935.

⁴⁾ Gas- u. Wasserfach 72, 744 [1929].

Absinken des Sauerstoffgehaltes der Luft auf $\frac{1}{3}$ hört jede Atmung und Blutbildung auf.

Luft, die 0,3—0,4 % Kohlenoxyd enthält, führt nach zweistündigem Einatmen zum Tode (21), nach Burell (22)

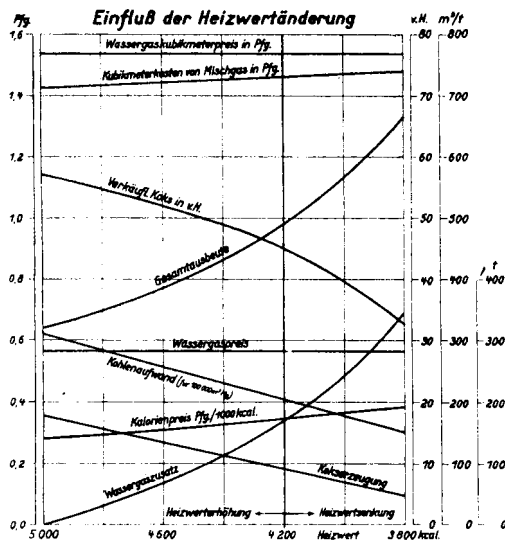


Abb. 3. Kohlenpreis RM. 20,—. Kokspreis RM. 22,—. Kohlen-gasausbeute 320 m³ (5000 kcal.). Koksverbrauch für Wassergas 0,7 kg/m³. Verkäufliche Koksasausbeute bei 4200 kcal. = 45 v. H.

wird der Mensch bei einem Kohlenoxydgehalt der Luft von 0,25 % in etwa 20 Minuten dauerkrank. Flury und Zanger (23) geben an, daß lebensgefährliche Erkrankungen auftreten, wenn Luft mit einem Kohlenoxydgehalt von 0,26 % 30 bis 60 Minuten eingeatmet wird. Ferner sei auf die interessanten Arbeiten von Mezger (24) und Giordano (25) verwiesen. Kiesel berichtete in einem Vortrag bei dem Märkischen Verein von Gas- und Wasserfachmännern über Versuche mit weißen Mäusen in Gas-Luft-Mischungen mit teilweise entgiftetem Gas (1,1 % Kohlenoxyd) und praktisch vollständig entgiftetem Gas (0,2 % Kohlenoxyd). Bei einem Gehalt der Luft von 14,8 % Sauerstoff und 0,33 % Kohlenoxyd fiel eine weiße Maus nach 17 min um und lag nach 30 min apathisch. Bei einem Gehalt der Luft von 14,8 % Sauerstoff und nur 0,08 % Kohlenoxyd fraß eine Maus nach 40 min noch, saß nach 60 min noch ruhig mit geschlossenen Augen und war nach Zuführung frischer Luft nach wenigen Stunden wieder gesund.

Süpfle (26) gibt an, daß ein Mensch sich etwa zwanzigmal so lange in der betreffenden Atmosphäre aufhalten kann. Ein Mensch würde dann bei 0,33 % Kohlenoxyd-gehalt in der Gas-Luft-Mischung bereits nach 6 Stunden schon nicht mehr Herr über sich sein, während er bei 0,08 % Kohlenoxydgehalt in der Gas-Luft-Mischung noch im vollen Besitze seiner Sinne sein würde.

Auch aus diesen Versuchen geht hervor, daß man das Kohlenoxyd schon praktisch vollständig entfernen soll, wenn man die Gefahr einer Vergiftung bannen will. Zur abschließenden Urteilsbildung werden aber noch weitere eingehende Studien erforderlich sein.

Zur wirtschaftlichen Beurteilung der beiden katalytischen Arbeitsweisen lassen sich z. Z. noch keine einwandfreien Zahlen angeben. Fraglos werden die Erzeugungskosten des entgifteten Gases immer höher sein müssen als die des üblichen kohlenoxydhaltigen Gases, wenn man zunächst von allen Nebenwirkungen absieht. Nach meinen Berechnungen wird in Übereinstimmung mit Angaben von Hamburg für die nur auf ein kohlenoxydarmes Gas hinarbeitende Wassergasdirektion jeder m³ etwa 0,4 Pf. kosten. Die Betriebskosten der Anlage Hameln liegen ebenfalls in dieser Höhe. Das zweistufige Verfahren wird

unter Berücksichtigung des oben und schon früher Gesagten (16) bei völliger Kohlenoxydentfernung auch nicht viel teurer arbeiten und die Größenordnung der zusätzlichen Kosten von 0,5 Pf. je m³ nicht überschreiten. Betriebszahlen liegen z. Z. für dieses Verfahren aber noch nicht vor, es ist jedoch zu hoffen, daß in absehbarer Zeit mit einer geplanten Versuchsanlage genaue Zahlen gewonnen werden.

Den Faktoren, die die Durchführung des Entgiftungsprozesses kostenmäßig belasten, stehen auf der anderen Seite wieder Vorteile gegenüber, die zwar nicht in der Betriebsbuchhaltung direkt in Erscheinung treten, die aber mittelbar wenigstens einen Teil der aufgewendeten Unkosten durch den verbesserten Reinheitsgrad, durch die höhere Werbekraft des Gases und die hierdurch erreichbare Absatzsteigerung ausgleichen.

Anders verhält es sich mit der schon oben erwähnten Veränderung der Verfahrensweise in der Gaserzeugung durch die infolge eines geringeren Wassergaszusatzes erreichte Steigerung der Koksasausbeute von 36 %, die ursächlich in keinem Zusammenhang mit dem Entgiftungsprozeß steht. Für den Fall, daß sich eine solche Maßnahme auf das Entgiftungsverfahren wirtschaftlich auswirkt, ist es ohnehin für das Werk ratsam, auf eine höhere Koksasausbeute hinzuarbeiten. Zur Erläuterung dieser Zusammenhänge sei auf die Abb. 3 und 4 hingewiesen (27). Die Heizwerterhöhung auf 4600 kcal, die z. B. in Hameln vor dem Kontaktprozeß gegenüber dem Normalgas von 4200 kcal vorgenommen wird, wirkt sich unter Zugrundelegung bestimmter Stoffpreise auf die verkäufliche Koksasausbeute, den Kohlenaufwand, den Wassergaszusatz, die Gasausbeute und den Mischgaspreis nach Abb. 3 aus. Aus Abb. 4 ist der Einfluß des Kokspreises auf die Erzeugungskosten von Mischgas und von Wassergas je m³ und je 1000 kcal zu entnehmen.

Bei günstigen Kokspreisen und niedrigeren Kohlenpreisen ist es für ein Werk durchaus richtig, auf hohe Koksasausbeute hinzuarbeiten, vorausgesetzt natürlich, daß der höhere Koksanfall keinerlei Absatzschwierigkeiten und keine Preisherabsetzung für den Koks zur Folge hat. Leider sind diese glatten Verhältnisse aber nur in den wenigsten Fällen gegeben. In Berlin würden bei analoger Arbeitsweise etwa 130000 t jährlich mehr auf den Markt geworfen werden, die schwer abzusetzen sein dürften, nachdem es jetzt schon nicht leicht ist, die anfallende Produktion infolge des starken Wettbewerbs durch auswärtigen Koks abzugeben.

Abschließend sei noch erwähnt, daß die Durchführung eines Kontaktprozesses zur Entgiftung des Gases zweck-

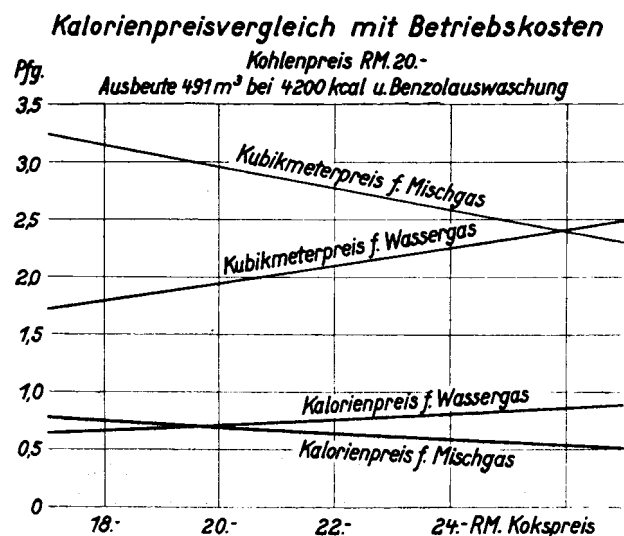


Abb. 4.

mäßig mit der synthetischen Treibstoffgewinnung nach *Franz Fischer* verbunden werden kann (28). Neben der Erfüllung einer volkswirtschaftlich bedeutungsvollen Aufgabe, die in der Erzeugung von flüssigen und gasförmigen Treibstoffen liegt, könnte durch eine Verbindung der beiden Kontaktprozesse die Entgiftung des Gases mit geringeren Kosten durchgeführt werden.

Es ist zu hoffen, daß die von vielen Seiten eingeleiteten Bemühungen, unter Zusammenfassung der Kräfte bald zu dem von allen verfolgten Ziel führen werden, das wichtige Problem der Kohlenoxydreinigung und Entgiftung des Stadtgases zu einer endgültigen praktischen Lösung zu bringen.

Literaturverzeichnis.

(1) *D'Huart*, Aus der Geschichte der Gasentgiftung, Z. Ver. dtsh. Ing. **79**, 353 [1935]; *Mezger*, Die Kohlenoxydreinigung des Gases, Gas- u. Wasserfach **78**, 455 [1935]. — (2) *Kemmer*, Die Frage des Kohlenoxydes im Gase, ebenda **72**, 744 [1929]. — (3) *DRP.* 254344, 279954, 282505, 288843, 288450, 289694. — (4) *Bronn*, Z. kompr. flüss. Gase **1926**, S. 53, 78, 93; *Borchardt*, Gas- u. Wasserfach **70**, 23 [1927]. — (5) *Lieske* u. *Hofmann*, Brennstoff-Chem. **11**, 452 [1930], **12**, 193 [1931]; *F. Fischer*, ebenda **14**, 330 [1933]; *Bertelsmann*, Gas- u. Wasserfach **75**, 130 [1932]. — (6) *Mezger*, a. a. O. unter 1, S. 458. — (7) a. a. O. unter 2, S. 745. — (8) *Kemmer*, Methansynthese aus Kohlenoxyd und Wasserstoff, Dissertation, Darmstadt 1923. — (9) *Ber. Ges. Kohlentech.* (Dortmund-Eving) **1931**, S. 211; *J. Müller*,

Öst. Pat. 133333; *Bössner* u. *Marischka*, Öst. Pat. 132040. — (10) *Brit. Pat.* 1840 [1854]. — (11) *DRP.* 292615, 268929. — (12) *Mitt. d. Gaswerke Wien*, Gas- u. Wasserfach **75**, 507 [1932]; *W. J. Müller* u. *E. Graf*, ebenda **77**, 122 [1934]. — (13) *Gerdes*, ebenda **78**, 86 [1935]. — (14) *Mezger*, a. a. O. — (15) *Kemmer*, Weltkraftkonferenz Berlin 1930, „Gasveredelung durch Tieftemperaturkühlung und Katalyse“, Vortrag 3. Internationale Kohlenkonferenz Pittsburgh, Gas- u. Wasserfach **75**, 272 [1932]; *DRP.* 617565, 574871. — (16) *Gas- u. Wasserfach* **75**, 272 [1932]. — (17) *S. O. Roelen*, Brennstoff-Chem. **12**, 305 [1931]. — (18) *Roelen*, a. a. O.; *Fischer* u. *Tropsch*, Gesammelte Abh. Kemtn. Kohle **10**, 318 [1932]; *Bunte* u. *Lorenz*, Gas- u. Wasserfach **75**, 765 [1932]; *Terres* u. *Wesemann*, diese Ztschr. **45**, 795 [1932]; *Terres* u. *Sasse*, ebenda **47**, 238 [1934]; *Giordano*, Acqua e Gas **1935**. — (19) *D'Huart*, Z. Ver. dtsh. Ing. **79**, 355 [1935]. — (20) *Brit. Pat.* 7713 [1905]. — (21) *Z. Gewerbehyg.* **1930**, S. 237. — (22) *Wirth* u. *Muntsch*, Die Gefahren der Luft und ihre Bekämpfung, Berlin. Stilke. 1933. — (23) *Flury* u. *Zanger*, Schädliche Gase. — (24) *Mezger*, Gas- u. Wasserfach **78**, 474 [1935]. — (25) *Giordano*, Die Giftigkeit und das Problem der Entgiftung des Leuchtgases, Acqua e Gas **1934**. — (26) *Süpfle*, Gas- u. Wasserfach **77**, 825 [1934]. — (27) *Kemmer*, Technische und wirtschaftliche Tagesfragen zur Gaserzeugung, Vortrag beim Märk. Verein v. Gas- und Wasserfachmännern 1933; *Winkler*, Gas- u. Wasserfach **76**, 327 [1933]; *Winkler*, Die Nebenprodukte, Träger der Wirtschaftlichkeit der Gaserzeugung?, ebenda **77**, 377 [1934]. — (28) *Kemmer*, Gasindustrie und deutsche Treibstoffwirtschaft, ebenda **77**, 877 [1934]. [A. 10.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Die maßanalytische Bestimmung des Aluminiums bei Gegenwart von Eisensalzen¹⁾.

Von Studienrat WILHELM DAUBNER.

(Eingeg. 12. Oktober 1935.)

Mitteilung aus dem Tonchemischen Laboratorium der Staatlichen Keramischen Fachschule Landshut i. Bayern.

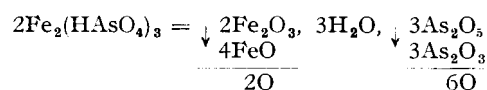
Aus einer Lösung, die neben Aluminium- noch Eisensalz enthält, kann man bei Gegenwart von Essigsäure mit tertiärem Ammoniumarseniat ($[\text{NH}_4]_3\text{AsO}_4$) die beiden Metalle quantitativ zur Fällung bringen. Erfolgt diese in einer Lösung, welche in bezug auf Arsenpentoxyd 0,45%ig ist, so entsteht tertiäres Aluminium- (AlAsO_4) und sekundäres Eisenarseniat ($\text{Fe}_2(\text{HAsO}_4)_3$). Maßanalytisch läßt sich nun die von den beiden Metallen festgehaltene Arsensäuremenge bestimmen. Ist der Eisengehalt der Salzlösung bekannt, so kann man die an das Eisen gebundene Arsensäure berechnen. Diese ist von der insgesamt gebundenen Menge in Abzug zu bringen. Die Differenz entspricht dem vom Aluminium festgehaltenen Säurerest, welcher auf das Metall umgerechnet werden kann.

Maßanalytische Bestimmung des Eisens mit sekundärem Eisenarseniat.

Als Fällungsvolumen nimmt man für 1 mg Eisen zweckmäßig 10 cm³. Die Fällung des Eisens durch tertiäres Ammoniumarseniat ($[\text{NH}_4]_3\text{AsO}_4$)²⁾ erfolgt genau wie die des Aluminiums in einer Lösung, die in bezug auf Ammonchlorid 5-, auf Essigsäure 5- und auf Arsenpentoxyd 0,45%ig ist. Dazu gibt man die schwach essigsäure Eisensalzlösung in der Kälte und erhitzt bis zum Kochen. Nach kurzem Absitzen des Niederschlags filtriert man ab, wäscht mit

90%igem Äthylalkohol aus, löst das Eisenarseniat in 2,5 n-Salzsäure und gibt eine Lösung von Kaliumjodid in Salzsäure von der gleichen Konzentration hinzu. — Man verwendet für 1,5 g Kaliumjodid 25 cm³ 2,5 n-Salzsäure. — Nach Zusatz von einigen Tropfen Stärkelösung stellt man i. allg. die Abscheidung einer geringen Jodmenge fest, welche durch vorsichtigen Zusatz von Thiosulfat zum Verschwinden gebracht werden muß.

Nach 5 min langem Stehen im Dunkeln kann die Titration der Thiosulfatlösung erfolgen. Dabei hat man zu beachten, daß die letzten Spuren von Jod nur langsam aufgenommen werden. Sobald eine hellviolette Farbe auftritt, darf nur tropfenweise titriert werden, wobei man nach Zugabe eines jeden Tropfens umschwenkt und 1–2 min wartet. Durch den Jodwasserstoff wird nicht nur die Arsensäure zu arseniger Säure reduziert, sondern auch das 3wertige Eisen zu 2wertigem nach folgendem Reduktionsschema:



Die Reduktion von 1 Mol sekundärem Eisenarseniat erfolgt somit durch Wegnahme von 4 Sauerstoffatomen, wozu 8 Mol Jodwasserstoff benötigt werden. Demnach entspricht 1 Grammatom Eisen (55,84 g) 4 Grammatomen Jod. Der Verbrauch von 1 cm³ $\frac{n}{10}$ Thiosulfatlösung bei der Titration zeigt nun eine Eisenmenge von 0,00144 g an.

Eisenbestimmungen, die mit sekundärem Eisenarseniat ausgeführt wurden, waren von großer Genauigkeit. Zur Verwendung kam chemisch reiner kristallisierter Eisenaun ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) mit einem Eisengehalt von 11,58%.

¹⁾ Vgl. dazu auch *Daubner*, „Eine neue maßanalyt. Best. des Aluminiums“, diese Ztschr. **48**, 589 [1935].

²⁾ Für die Bereitung einer Lösung von tertiärem Ammoniumarseniat, deren Gehalt an Arsenpentoxyd z. B. 0,9% betragen soll, löst man in 1 l Wasser 19,4 g Metaarsensäure und bestimmt den Gehalt an Arsenpentoxyd maßanalytisch genau. Nun gibt man die berechnete Menge Ammoniak in Form einer Ammoniaklösung von bekanntem Titer hinzu, im vorliegenden Fall z. B. 47 cm³ 10 n-Ammoniaklösung, und füllt auf 2 l mit Wasser auf.