

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1889. Heft 23.

Notizen

von der Pariser Weltausstellung.

Von

G. Lunge.

[Fortsetzung von S. 634.]

IV. Salzsäure.

Die Condensation der Salzsäure wird wie bisher ausgeführt. Das Schlösing'sche Verfahren der Condensation bei hoher Temperatur (oberhalb des Siedepunktes der Säure) ist in den Fabriken der Gesellschaften Malétra und Saint Gobain im Grossen erprobt und insoweit bestätigt worden, als die sämmtliche Säure in einem sehr kleinen Raume verdichtet werden konnte; aber da man dabei höchstens bis zu einer Concentration von 14° B. kommen kann, so ist das Verfahren praktisch nicht anwendbar. Die naheliegende Idee, diese schwächere Säure durch Pfannengase zu verstärken, ist auch versucht, aber als unzweckmässig wieder aufgegeben worden. Immerhin könnte wohl die Grundidee des Verfahrens in manchen Fällen, namentlich zur Condensation kleiner Mengen von sauren Gasen aus sanitären Gründen, oder bei derjenigen von Ammoniak nützliche Verwendung finden (vgl. unten). Auch ist es bemerkenswerth, dass man in neuester Zeit in England, ohne dass (wie ich mich persönlich überzeugt habe) irgend einer der Betheiligten die Schlösing'sche Theorie dem Namen oder der Sache nach kennt, doch sich derselben anzunähern angefangen hat. In einigen grossen Fabriken hat man jede Vorkühlung der sauren Gase aufgegeben und führt sie direct in die Koksthürme ein. Namentlich habe ich in den beiden Werken der Runcorn Soap and Alkali Company zu Runcorn und Weston gesehen, dass man die heissen Gase, selbst aus Hargreaves' Apparaten, durch kurze unterirdische Mauerkanäle, ohne alle Tröge u. dgl., in die unmittelbar daneben stehenden enorm grossen Koksthürme einleitete, wobei man eine ganz vollkommene Condensation und immer noch eine Säure von $27\frac{1}{2}^{\circ}$ Twaddell = $17\frac{1}{2}^{\circ}$ Baumé (kalt gemessen) erhält. Die enorme Grösse der Thürme, welche man zu diesem Zwecke mit sechs-

oder achteckigem Querschnitt baut, bewirkt, dass nicht nur die mitgebrachte Wärme der Gase, sondern auch die durch Condensation der Salzsäure im Thurme selbst erzeugte Wärme genügend durch Ausstrahlung abgeleitet wird, um noch Säure von obiger Stärke (mit einer Temperatur von 61° abfliessend) zu bekommen, während man bei strenger Ausführung des Schlösing'schen Gedankens der Anwendung von ganz kleinen und ganz heissgehaltenen Thürmen, wie schon erwähnt, eine viel zu schwache Säure erhält. Man könnte hiernach annehmen, dass das beste Verfahren in dem Zusammenbringen von gasförmiger Salzsäure mit einer genügenden Menge von Wasserdampf und darauf folgender gemeinschaftlicher Condensation beider besteht. Vermuthlich wird das beste System doch die Elemente des jetzt gewöhnlichen an sich tragen müssen, d. h. eine Combination von Trögen oder Thonvorlagen (Touries) mit einem den Abschluss bildenden Thurme bilden, welchen letzteren man aber viel kleiner als die jetzigen Koksthürme nehmen kann, also etwa in Form der „Plattenthürme“. Die Gase werden darin noch warm genug ankommen müssen, um auch den unteren Theil des Thurmes noch bis zu dem für die Condensation erspriesslichen Grade zu erwärmen, mit Hinzunahme der bei der Condensation selbst freiwerdenden Reactionswärme. Eventuell kann ein zweiter Plattenthurm die letzte Condensation bewirken. Der für eine Salzsäure-Condensationsvorrichtung nöthige Raum wird dadurch sowohl der Grundfläche wie der Höhe nach ungemein verringert, und die Kosten entsprechend geringer.

Die Hebung von Salzsäure (Schwefelsäure, Salpetersäure) auf mässige Höhen, welche vor wenigen Jahren noch als ziemlich schwieriges Problem erschien, wird nunmehr durch Membranpumpen, Thonpumpen, Emulseure, Pulsometer u. dgl. ohne alle Schwierigkeiten ausgeführt und gestattet es, an manche technische Probleme heranzugehen, welche früher gar nicht durchführbar schienen. Letzteres gilt natürlich nur für Salzsäure und Salpetersäure, die man nicht in eisernen Druckkesseln behandeln kann; aber auch für die mit solchen so leicht zu hebende Schwefelsäure sollen die in den (unter

J. Kolb's Generaldirection stehenden) Kuhlmann'schen Fabriken construirten Emulseure und Pulsometer noch Vorthail gewähren. Die letzteren sind in Fischer's Jahresbericht für 1887 S. 505 bis 508 beschrieben; da aber dort gerade der, soweit meine Ermittlungen gehen, beste dieser Apparate, das Laurent'sche Pulsometer, nur ganz kurz beschrieben und mit einer undeutlichen Abbildung¹⁾ versehen ist, so folge hier eine so genaue Abbildung und Beschreibung, dass danach Jeder den Apparat verstehen und einrichten kann. Der in drei Formen, Fig. 237 bis 239, gezeigte Apparat wird für Schwefelsäure aus einem Guss-Eisenkessel

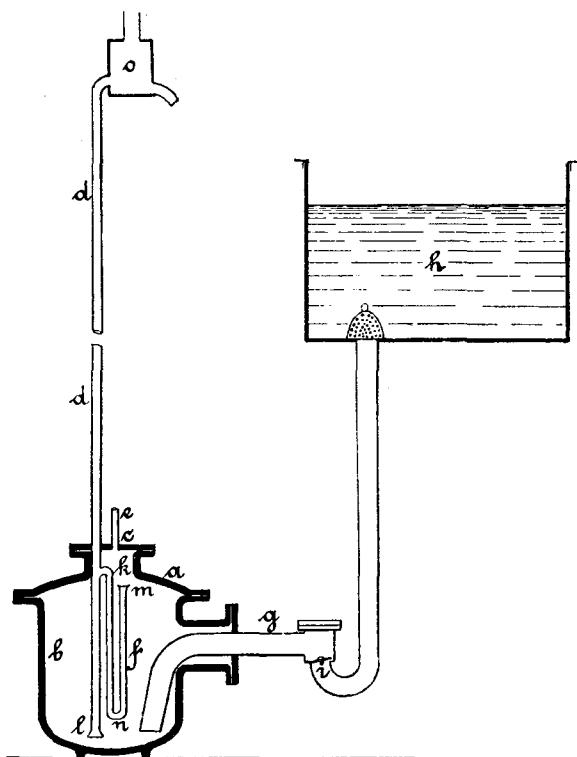


Fig. 237.

und Bleiröhren, für Salzsäure und Salpetersäure aus einem Thongefäss und Thonröhren hergestellt. Fig. 237 und 238 eignen sich für Gusseisen, Fig. 239 für Thon. Der Deckel *a* wird auf den Kessel *b* im ersteren Falle am besten mittels eines Bleiringes, im zweiten Falle mit Kautschuk gedichtet. *c* ist das Mannloch (welches bei dem Thongefässe fortfallen kann), durch dessen Deckel das Steigrohr *d* und das Luftdruckrohr *e* hindurchgehen. Das Steigrohr *d* ist mit dem seitlichen Heber *f* verbunden, welcher, wie wir sehen werden, das Spiel des Apparates bewirkt. Das Speiserohr *g* steht

¹⁾ Dem undeutl. Orig. entspr.

F.

in Verbindung mit dem Säurebehälter *h*; dieser muss so hoch aufgestellt sein, dass selbst bei völlig angefülltem Pulsometer und fast leerem Behälter *h* noch eine Flüssigkeitssäule von etwas grösserer Höhe, als die Länge des längeren Heberarmes von *f* beträgt, auf dem Pulsometer lastet. Die Klappe *i*, welche auch durch ein Kugelventil oder (namentlich bei Salzsäure oder Salpetersäure) durch ein am unteren Ende von *g* angebrachtes Kautschukrohr mit Schlitz

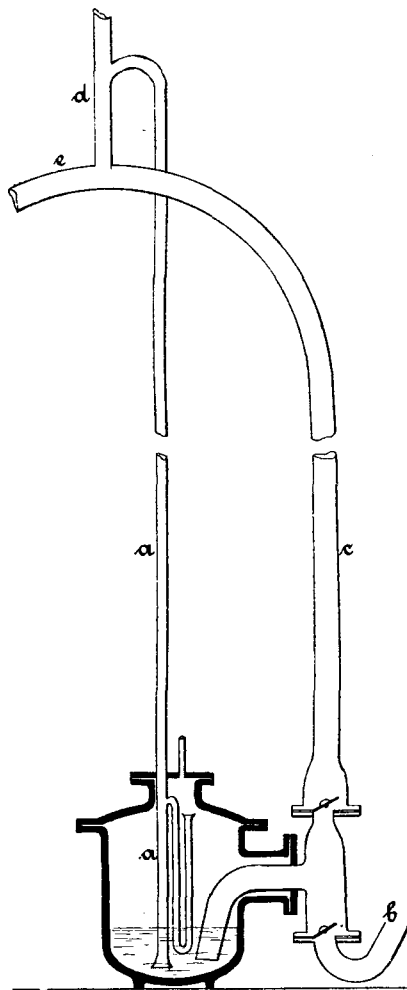


Fig. 238.

(Bunsen-Ventil) ersetzt werden kann, wie es Fig. 239 zeigt, verhindert das Zurücksteigen von Säure nach *h*, während sie in *d* aufsteigt. Es ist kaum nöthig zu sagen, dass alle Verbindungen in bekannter Weise vollkommen gedichtet sein müssen; das Rohr *d* muss so angelegt sein, dass man es mit dem Heber *f* zur Besichtigung des letzteren herausziehen kann.

Der Apparat arbeitet wie folgt. Die Flüssigkeit läuft aus dem Behälter *h* durch *g* nach *b*, wobei die ohne Unterbrechung

von der Luftpumpe her durch e einströmende Druckluft durch f und d entweicht. Sobald sich das Gefäss b bis zur oberen Mündung von f gefüllt hat, kann die Luft nicht mehr gut hinaus, und entsteht daher schon ein wenig Druck. Trotzdem steigt in Folge des Trägheitsmomentes die Säure noch immer etwas höher, kommt bis zum höchsten Punkte des Hebers (bei k) und bringt diesen zum Fliessen, worauf sich sofort das Flüssigkeitsniveau in allen Röhren auf die Höhe der Ausflussöffnung von f , also auf m einstellt. Da nun die Luft nicht mehr entweichen kann, so vermehrt sich der Druck allmählich und die Flüssigkeit steigt im Rohre d auf, während sie in dem Kessel b sinkt. Da der Druck auf dem Flüssigkeitsspiegel in b auf allen Punkten der gleiche sein muss, und jeder Punkt auch den Gegendruck der

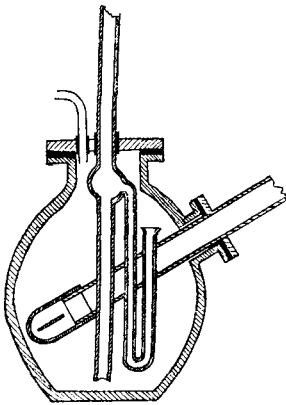


Fig. 239.

Flüssigkeitssäule in d auszuhalten hat, so muss die Säure innerhalb des äusseren Heberschenkels von f genau ebenso wie in dem Kessel b sinken (wie dies genau eingestellt werden kann, werden wir unten sehen) und das Niveau in beiden schliesslich bei n ankommen. Jetzt wird, da die Höhe der Säule am unteren Ende l des Rohres d bis zu einem oberen Ausflusse o immer noch etwas grösser als diejenige von dem tiefsten Punkte des Hebers n bis zum Ausflusse o ist, die Luft die Säure von n nach o hinauswerfen, der Druck im Innern von b wird aufhören, und dieses Gefäss wird sich von neuem von h aus durch i und g anfüllen können. Selbst wenn durch Zufall bei der letzten Wirkung etwas Säure aus d nach dem Heber f zurückgeflossen wäre und diesen angefüllt hätte, so wird doch der dadurch verursachte Druck die Anfüllung von b aus h nicht hindern können, da, wie oben angeführt, durch dessen höhere Aufstellung für einen entsprechenden Druck aus h gesorgt ist. — Sollte während der Hebung der Säure der Ausfluss aus o wegen

der Reibung in d nicht so stark sein, als dem Volum der bei e eintretenden Luft entspricht, so wird natürlich starker Druck auf den Flüssigkeitsspiegel in b entstehen, und kann schliesslich die Säure im Heber bis an den Punkt n gedrückt werden, ehe das äussere Niveau in b bis dahin gesunken ist; alsdann wird die Luft unaufhörlich in Blasen durch n nach d und o aufsteigen, indem sie die entsprechende Flüssigkeitsschicht schwebend hält. Dieses Durchglucken kann man aber leicht von aussen hören, wenn man das Ohr an d legt und kann dann diesen Übelstand beheben, indem man zunächst den Druckluftpahn ein wenig schliesst und später auf dem folgenden Wege eine bleibende Regulierung anbringt, die bewirkt, dass der Druck in dem Pulsometer nie höher als einige Centimeter über den zur Hebung im Rohre d nöthigen steigt. In dem Druckluftrohr e , welches 5 bis 6 mm weit ist, wird zwischen dem darauf angebrachten (hier nicht gezeigten) Abschluss-hahn und der Mündung von e in dem Deckel c eine Flanschenverbindung eingeschaltet, in welche ein Kupferscheibchen eingelegt ist, das ein Loch von etwa 1 mm Durchmesser enthält. Findet man, dass bei offenem Hahne dieses Loch noch zu weit ist, das heisst, dass die Luft im Steigrohr d durchgluckt, anstatt die Säure zu heben, so verengt man das Loch in dem Kupferscheibchen soweit als nöthig, und braucht dann den Hahn nur jedesmal ganz zu öffnen, sobald der Apparat in Gang gesetzt werden soll. Alsdann kann er Jahre lang ohne Störung functioniren, so lange nicht fremde Körper in das Ventil i gerathen.

Da man während der Füllung von b natürlich Druckluft verliert, so ist es besser, den Behälter h so hoch wie möglich aufzustellen, mindestens 1,5 m über dem Pulsometer, und das Speiserohr g recht weit zu nehmen. Die Druckluft muss durchaus unter gleichförmiger Spannung stehen, also der Compressor mit einem Windkessel oder anderweitigem Regulator verbunden sein, so dass der Zeiger des Druckmessers constant bleibt. Die Öffnung in der durchbohrten Regulierungsscheibe muss auf den höchsten im Apparate eintretenden Druck eingerichtet sein. — Um Säure auf eine grössere Höhe zu heben, als der Druck der zur Disposition stehenden Luftpumpe gestattet, z. B. auf 30 bis 35 m Höhe mit Luft von 4 At., kann man so verfahren, dass man einen zweiten Pulsometer auf mittlerer Höhe aufstellt und beide so regulirt, dass sie richtig zusammenspielen. Es kommt vor Allem darauf an, dass das Ventil i richtig functionirt

und vermittels eines Reinigungsdeckels leicht immer wieder in Ordnung gebracht werden kann, da dieses Ventil der einzige bewegliche Theil des Apparates ist; bei Salzsäure oder Kammereschwefelsäure kann es von Kautschuk, bei Schwefelsäure von 60° B. und darüber muss es von Blei und sehr sorgfältig gearbeitet sein, weil bei nicht völliger Dichtigkeit desselben natürlich die Leistung des Pulsometers bedeutend sinkt.

Der grosse Vortheil dieses Apparates ist der, dass er, einmal richtig eingestellt, gar keiner Bedienung bedarf und vielmehr Tag und Nacht ohne Unterbrechung functionirt; durch Schliessen oder Öffnen eines Hahnes wird er augenblicklich ab- oder angestellt. Die einmaligen Kosten desselben betragen viel weniger als der Bruch Eisenwerth der gewöhnlichen Druckkessel.

Fig. 237 stellt ein Pulsometer von 50 l Gesamtraum und 40 l nützlichem Raum vor; das Steigrohr *d* muss 35 mm weit sein. Die Luft wird dann beim Eintritt durch den Heber die ganze Flüssigkeitssäule heben und hinausschleudern, während bei einem weiteren Rohre ein Theil der Säure zurückfliessen und Luft daneben aufsteigen würde. Der Apparat kann 30 Spiele in der Stunde geben und in 24 Stunden 25 bis 30 cbm Säure heben. Der Apparat (Fig. 238), welcher für grössere Geschwindigkeit bestimmt ist, hat ein inneres Steigrohr *a* von 25 bis 35 mm Weite und ein erheblich weiteres äusseres, mit Ventil versehenes Speiserohr *b*, auf welchem ein weites Druckrohr *c*, ebenfalls mit einem Ventil, aufsitzt, das in der gezeigten Art mit dem Steigrohr *a* nahe an dessen Ausmündung verbunden ist und welches natürlich stets gefüllt bleibt. Der Ausfluss geschieht dann unter dem Drucke der Säule *d e* und kann bei grosser Weite des Rohres *c* eine ausserordentlich grosse Leistung ergeben.

Fig. 239 zeigt die für Thonapparate geeignete Form; diese sollen einen Druck von 4 At. aushalten können.

Zur Nachweisung von kleinen Mengen von salpetriger Säure.

Von

G. Lunge.

Ein bekannter Nachtheil des sonst so ausgezeichneten Griess'schen Reagens auf Salpetrigsäure ist der Umstand, dass die Lösung des α -Naphtylamins, selbst bei An-

wendung eines ganz weissen Salzes, nach kurzer Zeit sich dunkel färbt und das Reagens dadurch an Empfindlichkeit einbüsst. Auch tritt bei sehr verdünnten Lösungen, wie 1 : 1000 Millionen, die Reaction nur so langsam ein, dass man nicht ganz sicher sein kann, ob die salpetrige Säure nicht aus der Luft stammt. Durch Erwärmen kann man die Zeit bedeutend abkürzen, aber auch dann kann es noch 15 bis 20 Minuten dauern.

Jlosvay (Bull. chim. [3] 2 S. 317) zeigt, dass die Anwendung von Essigsäure statt Schwefelsäure oder Salzsäure die Zeit der Reaction ausserordentlich abkürzt und zugleich die Farbe viel intensiver macht. Auch gibt er an, dass man den Nachtheil der Dunkelfärbung des Naphtylamins beheben könne, wenn man etwas festes Naphtylamin mit Wasser kocht und nur die von dem Rückstande noch heiss abgegossene wässrige Lösung benutzt und gründet darauf folgende Vorschrift. Man löse 1. 0,5 g Sulfanilsäure in 150 cc verdünnter Essigsäure, 2. koche man 0,1 g festes Naphtylamin mit 20 cc Wasser, giesse die farblose Lösung von dem blauvioletten Rückstand ab und versetze sie mit 150 g verdünnter Essigsäure. Man setze zu der auf Salpetrigsäure zu prüfenden Lösung (etwa 20 cc) einige cc der Sulfanilsäurelösung, erwärme auf 70 bis 80° und setze dann die Naphtylaminlösung zu. Bei einem Gehalte von 1 : 1000 Millionen Salpetrigsäure tritt die Rothfärbung schon nach einer Minute ein; bei verhältnissmässig grossen Mengen von Salpetrigsäure, etwa 1 : 1000, bekommt man nur eine gelbe Lösung, wenn man nicht eine concentrirtere Naphtylaminlösung anwendet.

Ich kann diese Angaben von Jlosvay durchaus bestätigen, möchte aber die von ihm beschriebene Abänderung der Griess'schen Reaction noch weiter verbessern. Die Reaction auf Salpetrigsäure ist nämlich ganz ebenso intensiv und kommt ganz ebenso schnell, wenn man die nach Jlosvay's Angabe bereiteten Lösungen von Sulfanilsäure und Naphtylamin gleich zusammengiesst und als Reagens in einer gut verschlossenen Flasche vorrätig hält. Ausschluss des Lichtes bei Aufbewahrung der Mischung ist ganz unnötig, dagegen Fernhalten von Luft wegen einer möglichen Verunreinigung durch Salpetrigsäure natürlich wesentlich. Durch diese Modification erreicht man nicht nur den kleinen, aber immerhin schätzenswerthen Vortheil, dass man statt zweier Lösungen nur eine als Reagens anzuwenden braucht, sondern einen viel grösseren. Wenn man nämlich die beiden getrennten Lösungen