

rechnet und zum Vergleiche die Analyse der schon seit vielen Jahren in Verwendung stehenden alten Quelle beigesetzt.

	Neue Quelle Gläser&Kalmann	Alte Quelle Dr. Barber ¹⁾
	g	g
Natriumchlorid	21,6420	21,9680
Kaliumchlorid	0,2809	0,2062
Calciumchlorid	1,8761	2,1384
Calciumsulfat	0,0053	—
Magnesiumchlorid . . .	0,8785	0,7740
Magnesiumbromid . . .	0,1179	0,1016
Magnesiumjodid	0,0419	0,0319
Magnesiumcarbonat . .	0,1857	0,1832
Ferrocarbonat	0,0459	0,0505
Kieseläsüre	0,0122	0,0554
Organisch	0,1028	0,0432
	25,1392	25,5524

Laboratorium d. k. k. Staatsgewerbeschule in Bielitz, Juli 1893.

Beiträge zur Ceresinfabrikation.

Von

Edgar von Boyen.

[Fortsetzung v. S. 414.]

Die Handarbeit, die in chemischen Fabriken heutzutage unrationell erscheint und möglichst beschränkt ist, findet auch in der Ceresinfabrikation nur noch ausnahmsweise Anwendung und wird jetzt meistens durch Dampfkraft ersetzt. Daher können ältere Fabriken, welche Röhren und Transport der Waare durch Handarbeit bewerkstelligen lassen, mit neuen Fabriken, welche die Dampfkraft ausnutzen, nicht mehr concurriren. Beim Röhren durch Handarbeit erfordert jeder Kessel, der mit Säure „geht“, in der ersten halben Schicht zwei, in der zweiten halben Schicht einen Mann, jeder Kessel, der mit Pulver „geht“, auf die Dauer der ganzen Schicht einen Mann. Rechnet man nun noch die Thätigkeit hinzu, welche durch Übertragen der Waare mit der Hand erforderlich wird, so braucht eine Fabrik, welche monatlich 20 Chargen macht, eine Bedienung von 20 bis 30 Mann allein für die Säurehäuser. Diese Zahl vermindert sich bedeutend bei maschineller Einrichtung.

Da bisher nicht bekannt war, ob maschinelle Vorrichtungen zur Mischung der Ceresinmasse in Anwendung kamen und diese sich auch praktisch bewährt hätten, so blieb mir nichts anders übrig, als selbst Versuche

in dieser Richtung anzustellen. Zunächst liegend erschien die Prüfung, ob die in der Mineralölindustrie gebräuchliche Methode der Mischung durch Druckluft auch in der Ceresinfabrikation anwendbar wäre. Dazu wurde in einen zum Handröhren benutzten, mit Erdwachs angefüllten, offenen Kessel während der Zugabe der Schwefelsäure durch ein bis fast zum Boden des Kessels führendes Rohr Luft gedrückt, welche so gleich regelmässiges Wallen der Masse bewirkte. Die Temperatur im Kessel wurde dann langsam auf den erforderlichen Grad gesteigert. Wurde es unterlassen, den Asphalt vom Boden zu krücken, so legte sich derselbe trotz kräftigster Luftpumpe in kurzer Zeit so fest an, dass der Boden zu erglühen und ein an die Luft gebrachtes abgeschürftes Stück Asphalt sich sofort zu entzünden begann. Krückte man dagegen den Asphalt ununterbrochen vom Boden fort, so trat keine Störung ein. Die Probecharge wurde mit Luft fertig gemischt, auch die Behandlung mit Pulver am folgenden Tage fand ebenfalls durch Luftpumpe und zwar ohne Zuhilfenahme der Krücke statt. Das Ceresin erwies sich in derselben Qualität wie das unter gleichen Bedingungen mit der Hand gemischte. Damit wurde bewiesen, dass die Luft auf selbst über 180° erhitzte Ceresinmasse keinen schädlichen Einfluss ausübte.

Nun handelte es sich darum, einen geschlossenen Apparat zu construiren, welcher neben der Luftpumpe eine Vorkehrung besass, die ähnlich wie bei dem Handröhren den Boden vom Asphalt befreien sollte. Diese Dienste versah eine senkrechte Welle, welche in der Mitte des Bodens eines etwa 2000 k Ceresin fassenden Probekessels gelagert und durch dessen aufgeschraubten Deckel geführt wurde. An dieser Welle angebracht, schleifte auf dem Boden eine Vorrichtung, deren in gleichen Abständen von einander senkrecht zum Boden stehende Messer so angebracht waren, dass bei einer ganzen Umdrehung der Welle die Bodenfläche durch diese vollständig bestrichen wurde. Mittels kleiner Spiralen, welche mit den Messern in Verbindung standen, konnte durch Anziehen der Schrauben ein gewisser Druck der Messer auf die Bodenfläche des Kessels bewirkt werden. An der Welle über dem Deckel befand sich ein angeschaubtes Armkreuz, um die Drehung der Welle und die Freihaltung des Bodens für den Versuch mit der Hand zu bewerkstelligen. Die Welle, gleichzeitig zur Luftpumpe dienend, bestand aus einem 65 mm starken Gasrohr, welches oberhalb

¹⁾ LX. Band d. Kais. Akademie d. Wissensch. II. Abth., Juliheft 1869.

des Armkreuzes in ein feststehendes, zur Luftpumpe führendes Windrohr nach Art der Holländer gasdicht gesteckt war, sich aber in demselben drehen konnte. Der Austritt der Pressluft in die Masse geschah am unteren Ende der Welle durch eine flaschenartige Erweiterung mit 65 mm weiten Löchern, auf dessen unterer Seite der im Kesselboden gelagerte Zapfen eingeschraubt worden war. Die Luft konnte dadurch während der Drehung der Welle ungehindert durch die Masse treten. Nachdem dann noch der Deckel des Apparates mit einem in die Masse tauchenden Thermometer, mit Zufluss für die Schwefelsäure, Abzugsrohr und Sperrventil für die austretenden Gase und einem verschliessbaren Mannloch versehen worden war, konnten die Versuche beginnen.

Diese wurden zunächst mit einmal raffinirter, naturgelber Waare zur Darstellung von weissem Ceresin vorgenommen. Dazu wurde der Apparat durch das Mannloch mit 1500 k naturgelbem Ceresin unter Berücksichtigung eines genügenden Steigeraums angefüllt. Die Luftpumpe, deren Druck noch vor Schluss des Mannloches regulirt worden war, trat sodann in Thätigkeit, und es begann die Zugabe der Säure durch den dafür bestimmten Säurezufluss. Letzterer war in der Weise angebracht worden, dass durch eine 50 mm starke Bohrung des Deckels ein eiserner Trichter geführt wurde, dessen Stiel genügend lang war, um noch einige Centimeter in die Masse zu tauchen. Der Trichter war durch Flantsch mit dem Deckel dicht verschraubt. Auf diese Weise liess sich ein dichter Verschluss des Apparates zum Schutz gegen die belästigende schweflige Säure herstellen. Durch diesen Fülltrichter gab man nun 16 Proc. einer Säure von 81 Proc. Anhydrid, eine Quantität, welche bei der Arbeit in offenen Kesseln zur Erzeugung weissen Ceresins No. III genügte. Dann wurde unter Einhaltung der gleichen Mischintensität und unter der üblichen Temperatursteigerung bis 6 Uhr Abends fortgemischt. Bei der stärksten Asphaltbildung musste die Welle alle 5 Minuten, später nur alle 10 bis 20 Minuten einmal herumgedreht werden. Nach dem Öffnen des Deckels ergab sich indessen, dass die Waare nicht fertig, sondern noch stark sauer war. Da nun der Grund hierzu in dem ungenügenden Abzug der schwefligen Säure zu vermuthen war, so wurde an dem Gasabzugsrohr ein kleines Dampfgebläse angebracht. Diese Einrichtung verfehlte nicht ihre Wirkung, die weiteren Versuche gelangen vollständig und gaben ein vollkom-

men befriedigendes Resultat. Selbst eine mit 26 Proc. Säure des vorhin erwähnten Anhydridgehaltes gearbeitete Charge erwies sich in 10 Stunden als genügend säurefrei.

Gleichzeitig stellte sich heraus, dass das Mischen mit Pressluft nur so lange erforderlich war, bis die Asphaltbildung ihr Ende erreicht hatte. Dieses war vom Zusatz der Säure an gerechnet in 4 bis 5 Stunden der Fall. Um 1 Uhr Mittags konnte die Luft abgestellt werden, ohne dass dadurch das Resultat ein ungünstiges geworden wäre. Aber auch ein für die Praxis wichtiges Kriterium bezüglich der Beendigung der Operation gab sich bei der Arbeit im Apparat sehr bald in Form eines eigenthümlichen Geräusches zu erkennen. Es bildete sich nämlich durch das Dampfgebläse gegen Ende der Operation im Apparat ein schwaches Vacuum, welches beim Zurückfallen der letzten Condensationswassertropfen in die heisse Masse dieses Knattern bewirkte. Völliche Gewissheit darüber, ob die Charge zum Schluss vollständig entsäuert worden war, erhielt man dadurch, dass man den Apparat dicht abschloss und mit einer Luftsaugepumpe in Verbindung brachte. Liess sich dann in wenigen Minuten ein Vacuum von mindestens 400 mm herstellen, so war die Behandlung mit Säure als beendet und gelungen zu betrachten.

Die Behandlung mit Pulver geschah bei offenem Mannloch. Die Luft wurde ange stellt, das Pulver langsam eingestreut, und die Temperatur von 115° auf 130° allmählich gesteigert. Die Arbeit verlief normal.

Nachdem die Zulässigkeit der Arbeit in geschlossenen Apparaten von „Gelb“ auf „Weiss“ festgestellt worden war, blieb nun noch der Versuch der ersten Raffinirung übrig, nämlich um aus dem Rohstoff gelbes Ceresin zu erzeugen. Während nun bei der Arbeit von „Gelb“ auf „Weiss“ die zeitweise Drehung der Welle keine Schwierigkeiten bereitete, machten sich solche bei der Behandlung des Rohstoffes geltend. Die Bildung und das Belegen des Bodens mit Asphalt war so stark, dass die Welle, wenn zwar langsam, so doch ununterbrochen gedreht werden musste. Setzte man auch nur 5 Minuten das Drehen aus, so war der Widerstand des angesetzten Asphalts so gross geworden, dass ein Mann kaum mehr im Stande war, die Welle von neuem anzu treiben. Einmal herumgedreht, bewegte sich dieselbe dann wieder leichter. Die Versuche, die auch jetzt mit einigen Abänderungen mehrfach wiederholt wurden, ergaben bezüglich der Qualität der Waare gleiche befriedigende Resultate wie bei der Handarbeit.

Es unterliegt nun keinem Zweifel, dass die Ceresinbehandlung in geschlossenen Apparaten des angedeuteten Systems wesentliche Vortheile vor der Handarbeit besitzt. Wird die Welle durch maschinellen Betrieb in Bewegung gesetzt, was sich leicht bewerkstelligen lässt, so genügt zur Beaufsichtigung eines ganzen Säurehauses von 8 bis 10 Kesseln während der Behandlung ein Arbeiter, die Handarbeit wird dann bis auf das Umstellen der Hähne beschränkt.

Aber auch für die Arbeit des Pulvers wird an Handarbeit gespart, da 1 Mann 2 bis 3 Apparate zu gleicher Zeit mit Pulver beschicken kann. Ein anderer Vortheil ist der Ausschluss jeder Feuersgefahr, welche bei dem Handröhren deshalb zu befürchten ist, weil die mit Ceresin imprägnirten, über dem Kessel hängenden Leinenmäntel durch Asphaltentzündung sehr leicht Feuer fangen können. Der dritte Vortheil liegt in der Beseitigung der für die Arbeiter oft zur wahren Folterqual werdenden Belästigung durch schweflige Säure, gegen welche man in offenen Kesseln sich wohl niemals vollständig schützen kann.

Um nun das eine Menge von Kraft und Zeit erfordерnde Handübertragen der Massen von dem Säurehaus zur Presse und zurück zu beseitigen und statt dessen dieselben in Rohrleitungen durch zweckmässige und in der Mineralölindustrie heutzutage allgemein angewandte Druckgefässe zu befördern, eignen sich die geschlossenen Apparate deshalb besonders gut, weil sie, selbst ein Montjus vorstellend, die Aufstellung eines eigens diesen Dienst versehenden Apparates entbehrlich machen. Man braucht nur die zum Mischen dienende Luft in der Weise umzustellen, dass sie nicht mehr durch die Rührwelle, sondern in den luftgefüllten Raum des Apparates eintreten muss, um dadurch einen Druck auf das Ceresin hervorzubringen. Verbindet man die Welle mit einer bis zur Presse führenden Rohrleitung, so kann man die Masse durch Welle und Rohrleitung auf einfache Weise dorthin befördern. Diese Einrichtung, welche mit dem Probeapparat vorgenommen wurde, bewährte sich tadellos, nur musste darauf Rücksicht genommen werden, dass der Querschnitt der Rohrleitungen und der Welle ein genügend grosser, nicht unter 65 mm war, weil sonst leicht Verstopfung durch den grobkörnigen Asphalt der Erstraffinirung eintreten konnte. Auch war es nothwendig, die Rohrleitung vor dem Massentransport zunächst mit Dampf vorzuwärmten. War dieses geschehen, und der Apparat allseitig geschlossen worden, so wurde er zunächst auf Druck gestellt

und dann der Hahn zum Ceresinrohr geöffnet. Die Masse trat hierauf durch die Löcher der flaschenartigen Erweiterung in die Welle und durch ein kurzes Rohrstück in ein untergestelltes Gefäß ein. Die Entleerung des Apparates war in 4 Minuten vollzogen. Der in demselben verbleibende Rest der Masse war nur gering und lässt sich durch eine entsprechende sackförmige Vertiefung des Bodens auf ein Minimum verringern.

[Fortsetzung folgt]

Quantitative Analyse durch Elektrolyse.

Von

Fr. Rüdorff.

In dieser Zeitschr. 1892 S. 3, 197 und 695 habe ich über einige Versuche berichtet, welche ich über die Bestimmung mehrerer Metalle durch Elektrolyse angestellt habe. Veranlasst wurde ich zu diesen Versuchen durch den Umstand, dass meine Laboranten, welchen ich das bekannte Werk von Classen in die Hand gab, mit den dort empfohlenen Methoden befriedigende Resultate in den meisten Fällen nicht erhalten konnten. Als ich in Folge dessen die von verschiedenen Chemikern in Vorschlag gebrachten Methoden einer vergleichenden Untersuchung unterwarf, stellte es sich heraus, dass die von Herrn Classen in Vorschlag gebrachten Methoden meistens weniger befriedigende Resultate ergeben, als die Methoden anderer Chemiker. In der Zeitschrift für anorganische Chemie 1893 S. 211 und 401 hat Herr Classen in eigenthümlicher Weise seinem Unwillen über diese Thatsache Luft gemacht. Ich empfehle diese beiden Aufsätze der Beachtung der Chemiker, dieselben überheben mich eigentlich jeder Erwiderung. Ich will nur auf einige wenige Punkte eingehen.

Bei meinen Versuchen habe ich mich als Stromquelle der Meidinger'schen Elemente bedient. Herr Classen hält die Anwendung dieser Elemente für einen grossen Rückschritt. Aber derselbe Herr Classen empfiehlt diese Elemente in der III. Aufl. seines im Herbst 1892 erschienenen Lehrbuches an verschiedenen Stellen.

Die zum Gelingen der Versuche nötige Stromstärke habe ich dadurch angegeben, dass ich die Anzahl der erforderlichen Elemente nenne. Ich habe aber die durch eine bestimmte Anzahl von Elementen zu erzielende Stromstärke in cc Knallgas und in Ampères angegeben und ausdrücklich be-