

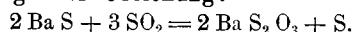
mit 2,63 g Schwefel (etwa 5 Proc. Überschuss über die theoretische Menge)  $\frac{1}{2}$  Stunde bei 3 Atm. Druck gekocht. Dabei war die Umsetzung wegen des offenbar zu geringen Überschusses an Schwefel und an Schwefelbaryum noch unvollständig. Erst nachdem neuerlich Druck gegeben, die Kochung durch mehrere Stunden fortgesetzt und dabei immer von  $\frac{1}{2}$  Stunde zu  $\frac{1}{2}$  Stunde Proben genommen wurden, zeigten letztere, dass nach etwa 3 Stunden kein Blau mehr im Rückstande nachweisbar war.

Es wurden nun grössere Quantitäten (bis zu 1 k Berlinerblau) wiederholt in gleicher Weise behandelt, wobei die Kochdauer unter Druck auf 6 bis 8 Stunden ausgedehnt werden musste, um eine quantitative Umsetzung zu erzielen.

Die Resultate der zuletzt besprochenen Versuchsreihe, welche die Umwandlung des Berlinerblaus in Rhodanbaryum mit Schwefelbaryum und Schwefel zum Gegenstande hatte, zeigten zugleich die Möglichkeit einer industriellen Anwendung der Methode zur Darstellung von Rhodanbaryum aus gebrauchter Gasreinigungsmasse. Letztere enthält bekanntlich neben Berlinerblau noch beträchtliche Mengen Schwefel, so dass zur Umwandlung des Blaus in Rhodanbaryum nur ein mehrstündigtes Kochen unter Druck bei vorherigem Zusatz eines geringen (5 proc.) Überschusses an Schwefelbaryum erforderlich war. Dies bestätigte sich bei einer Reihe von Versuchen, welche ausserdem ergaben, dass bei Erhöhung des Schwefelbaryum-überschusses auf 10 bis 15 Proc., die Kochdauer sehr abgekürzt werden konnte, und schon nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Kochen bei 3 Atm. Druck alles Blau der Gasreinigungsmasse in Rhodanbaryum übergeführt worden war.

Für die erhaltene, vom Rückstande durch Filtration getrennte Lösung, bestehend aus Rhodanbaryum und — der Menge des angewendeten Überschusses entsprechend — Schwefelbaryum, musste nun eine weitere geeignete Behandlung gefunden werden, um das Rhodanbaryum in technisch vortheilhafter Weise zu gewinnen. Es ergaben sich dabei zwei Wege, welche eine Anwendung in fabrikatorischem Maassstabe gestatten.

Der eine bestand darin, dass in die Lösung ein schwacher Strom von schwefliger Säure eingeleitet wurde bis zur neutralen Reaction. Das Schwefelbaryum wurde dabei in unlösliches Baryumthiosulfat unter Abseidung von Schwefel verwandelt und zwar nach folgender Gleichung:



Nach Filtration des Niederschlages wurde die Lösung, welche ausser Rhodanbaryum

auch noch geringe Mengen von Baryumsulfit enthielt, eingedampft. Das bei einer Concentration von etwa 1,38 spec. Gew. vollständig abgeschiedene Baryumsulfit wurde dann durch Decantation von der Lösung getrennt und letztere auf 1,75 bis 1,79 spec. Gew. eingedampft, wonach ein der gewöhnlichen Handelswaare entsprechendes Rhodanbaryum direct auskristallisierte. In dem aus Baryumthiosulfat und Schwefel bestehenden Niederschlag wurde das Baryumthiosulfat durch Erhitzen wieder in Baryumsulfid und Schwefel übergeführt, welches Gemisch bei der Verarbeitung weiterer Mengen Gasreinigungsmasse nach diesem Processe Verwendung finden kann.

Das bei der Rhodanbildung entstehende Schwefeleisen wurde an der Luft unter Abscheidung von Schwefel oxydirt, welch' letzterer den zur Rhodanbildung nicht verbrauchten und daher im Rückstande gebliebenen Schwefel noch anreicherte.

Dieser Rückstand, welcher als werthvollen Bestandtheil nur noch Schwefel enthält, kann, wie dies bei der Verarbeitung von Gasreinigungsmasse auf Ferrocyanverbindungen — nach der Extraction der letzteren — geschieht, als Rohmaterial in der Schwefelsäurefabrikation dienen.

Ein zweiter Weg, um aus der baryumsulfidhaltigen Rhodanbaryumlösung ersteres zu entfernen, besteht darin, dass man in die Lösung Kohlensäure einleitet, wobei unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff Baryumcarbonat ausgeschieden wird. Der Schwefelwasserstoff kann in irgend einer bekannten, durch die örtlichen Verhältnisse bedingten Weise verwerthet werden, während das Baryumcarbonat mit Schwefelsäure in Sulfat und letzteres durch Glühen mit Kohle wieder in Sulfid übergeführt werden kann, unter Wiederbenutzung der bei der Sulfatfällung entwickelten Kohlensäure zur Zersetzung neuer Baryumsulfidmengen in den Rhodanbaryumlauge.

Die so gereinigten Rhodanbaryumlösungen geben beim Eindampfen auf 1,75 bis 1,79 spec. Gew. ebenfalls ohne weitere Reinigungsoperationen handelsübliches Rhodanbaryum.

#### Einige Apparate zur Weinuntersuchung.

Von

Dr. P. Kulisch.

Nachstehend beschreibe ich einige Apparate zur Weinuntersuchung, welche in der önochemischen Versuchsstation Geisenheim seit längerer Zeit in Gebrauch sind und sich als zweckmässig erwiesen haben.

1. Lang gestrecktes Wasserbad (Fig. 90). In Laboratorien, in welchen viele Glycerinbestimmungen auszuführen sind, wird man zweckmässig sowohl für das Ausziehen des mit Kalk und Sand versetzten Extractes durch Alkohol als auch für das Eindunsten der alkoholischen Glycerinlösungen nicht Wasserbäder benutzen, die gleichzeitig zu anderen Zwecken dienen. Bei beiden Arbeiten ist es unbedingt erforderlich, dass

welcher drei mit Metallhähnen verschliessbare Rohre trägt. Gerade die letztere Vorrichtung, welche zu jeder Zeit die Ein- und Ausschaltung der einzelnen Apparate gestattet, hat sich bei längerem Gebrauche als sehr praktisch und dauerhaft erwiesen. Wir benutzen obigen Kessel besonders zur Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein, doch wird er auch zu anderen Zwecken mit Vorteil zu verwenden sein.

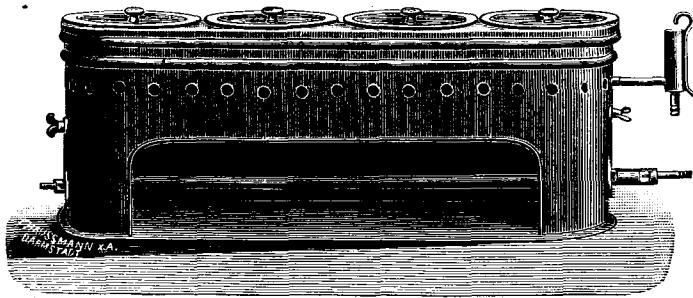


Fig. 90.

eine gewisse Temperatur nicht überschritten wird, da anderenfalls Verluste an Glycerin zu befürchten sind. Beim Ausziehen des Kalk- und Sandbreies mit Alkohol kommt es ja ausserdem leicht vor, dass durch Stossen beim Sieden des Alkohols andere Bestimmungen durch überspritzende Sand- und Kalktheilchen verdorben werden. Speciell zur gleichmässigen Ausführung mehrerer Bestimmungen nebeneinander eignet sich sehr das in Fig. 90 dargestellte Wasserbad mit 4 Öffnungen. Indem man vor die einzelnen Schalen die zur Aufnahme der alkoholischen Auszüge bestimmten Kölbchen stellt, erreicht man eine sehr bequeme und dabei übersichtliche Arbeitsweise. Auch beim Auslaugen des verkohlten Weinextractes behufs Bestimmung der Asche ist eine derartige Anordnung sehr zweckmässig. Die Heizung erfolgt auf der ganzen Länge gleichmässig durch einen Rohrbrenner mit zahlreichen kleinen Öffnungen. Vor dem Eintritt des Rohres in den Heizraum trägt derselbe einen sog. Luftkasten. Der Haupttheil des Wasserbades ist aus Kupfer in einem Stück gearbeitet. Seitlich ist ein Niveauhalter angebracht.

2. Kessel zur Entwicklung von Wasserdampf (Fig. 91). Auf einem mantelförmigen Untersatz von lackirtem Eisenblech ruht der cylindrische Kessel von Kupfer, welcher in seinem unteren Theile aus einem Stück getrieben ist. Seitlich trägt der Kessel ein Wasserstandsrohr, welches durch Asbestringe abgedichtet ist. Die Öffnung zum Eingiessen des Wassers befindet sich oben auf dem Kessel und wird durch eine Überwurfmutter verschlossen. Der Dampf entströmt durch einen seitlichen Stutzen,

3. Lampe zum Erhitzen der Asbest-Filtrirröhren (Fig. 92). Das Erhitzen der Asbest-Filtrirröhren geschah bisher in der Regel in der Weise, dass ein Bunsenbrenner unter denselben hin- und hergeschoben wurde. Abgesehen davon, dass hierzu eine Beobachtung während der Dauer des Erhitzens erforderlich war, hat dieses Verfahren den Nachtheil, dass nicht selten die Röhrchen beim Verschieben der Flamme zersprangen.

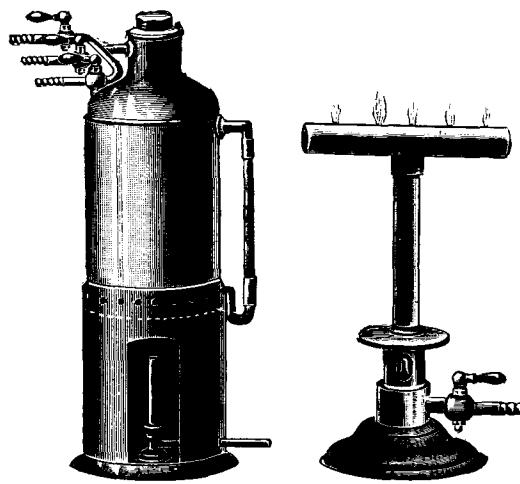


Fig. 91.

Fig. 92.

Das entweichende Wasser setzte sich in den kälteren Theilen ab, wurde dort leicht überhitzt und veranlasste dann beim Auseinander-spritzen das Springen der Röhrchen. Zwar konnte man durch recht vorsichtiges Anwärmen diesen Übelstand vermeiden, aber immer ging dabei Zeit verloren.

Die in Fig. 92 dargestellte Lampe gestattet ein gleichzeitiges Erhitzen der Röhr-

chen auf der ganzen Länge. Auf einem gewöhnlichen Bunsenbrenner mit Lustregulirung sitzt wagerecht ein verhältnissmässig weites Rohr, welches nach oben 6 Löcher zum Ausströmen des Gases hat\*). Dieses Rohr darf, wenn die Flammen gleichmässig brennen sollen, nicht zu eng sein. Von den entstehenden 6 Flämmchen dienen 5 zur Erwärmung des Rohres in den nicht mit Asbest gefüllten Theilen. Eine der Öffnungen und zwar diejenige über der Axe des senkrechten Brennerrohres ist etwas weiter, damit die entstehende grössere Flamme das Kupferoxydul und den Asbest genügend erwärmt. Auf der einen Seite dieser Öffnung sind 2, auf der anderen 3 der kleineren angebracht, entsprechend der Lage des Asbestes im Röhrchen. Durch ein Verschieben der Lampe, bez. auch noch durch Auslöschen eines der Flämmchen kann man der verschiedenen Länge der einzelnen Röhrchen Rechnung tragen. Das sonst bei mangelhafter Überwachung leicht vorkommende Verkohlen des Korkstopfens kommt bei Verwendung dieser Lampe kaum mehr vor. Die beschriebenen Apparate sind von der Firma Ehrhardt & Metzger Nachfolger in Darmstadt zu beziehen.

### Über Paraffinbestimmung.

Aus den Laboratorien der Sächsisch-Thüringischen Actien-Gesellschaft für Braunkohlen-Verwerthung  
mitgetheilt von

Dr. Hermann Eisenlohr.

Die zahlreichen vorgeschlagenen Paraffinbestimmungsverfahren beweisen, dass es ein längst gefühltes Bedürfniss ist, eine für alle Fälle brauchbare Methode zu besitzen. Dass eine solche bis jetzt nicht existirt, zeigten Paraffinbestimmungen in Weichparaffinschuppen und Gelbparaffin, die im Sommer 1896 von mir ausgeführt wurden. Die Schuppen hatten einen Schmelzpunkt von  $40\frac{1}{2}^{\circ}$ , das Gelbparaffin einen solchen von  $41^{\circ}$ . Die Bestimmungen wurden mit der z. Z. allgemein üblichen Methode von Zaloziecki ausgeführt, die auch für Schuppen von Scheithauer<sup>1)</sup> vorgeschlagen wird. Die genau nach den Vorschriften von Zaloziecki ausgeführten Bestimmungen ergaben für das Gelbparaffin 79,13 Proc. Paraffin, für die Schuppen 79,55 Proc.

Da es ausgeschlossen war, dass die beiden Paraffine 20 Proc. Öl enthielten, wurde reines

Weichparaffin vom Schmelzpunkt  $43\frac{1}{2}^{\circ}$  gefällt und I. 86,98 Proc. Paraffin, II. 87,59 Proc., Mittel: 87,27 Proc. Paraffin erhalten. Schon wiederholt wurde auf die Unzulänglichkeit dieser Methode hingewiesen, wenn es sich darum handelt, Weichparaffine zu bestimmen. So beobachtete Höland (Chemzg. 1893, 1473), dass Weichparaffine aus Braunkohlentheer durch die Methode von Zaloziecki nicht vollständig entfernt werden. Auch in der neuerdings von Holde (Chem. Rev. 4, Heft 1 u. 2) veröffentlichten Arbeit wird auf die nicht unbedeutende Löslichkeit von Weichparaffinen in der Zaloziecki'schen Alkoholmischung hingewiesen. In der zuletzt erwähnten Abhandlung finden wir eine ausführliche Beschreibung und Kritik der bestehenden Methoden, doch ist auch hier nur im Allgemeinen auf die Fehler hingewiesen. Genaue Mittheilungen über die Grösse der Fehler, die entstehen durch die Löslichkeit der Weichparaffine in der Alkoholmischung und durch die Verdampfung bez. Zersetzung von Weichparaffinen beim Abdampfen des Amylalkohols bei  $125^{\circ}$  konnten in der Literatur nicht ermittelt werden. Zaloziecki hat die Löslichkeit von Paraffin vom Schmelzpunkt  $56^{\circ}$  in Alkohol  $75^{\circ}$  Tr. und seiner Alkoholmischung bestimmt und nur geringe Verluste constatirt, die ich für harte Paraffine bestätigen konnte.

Das Gleiche gilt für diese Paraffine beim zweistündigen Erhitzen auf  $125^{\circ}$ , bei denen Zaloziecki einen Gewichtsverlust von einigen Decimilligrammen feststellte. Zaloziecki selbst sagt, dass seine Zahlen keine strenge Gültigkeit für alle Paraffinarten haben können; „nichtsdestoweniger dürfen diese Abweichungen nicht allzugross ausfallen.“ Diese letzte Annahme konnte ich keineswegs bestätigen, worauf schon die eingangs mitgetheilten Zahlen hinweisen. Gute Resultate liefert diese Methode nur dann, wenn es sich darum handelt, harte Paraffine aus Lösungen abzuscheiden. Man hat dieselbe trotzdem für Braunkohlentheer bis jetzt bevorzugt, weil sie Werthe gab, die sich annähernd mit den momentanen Ausbeuten des Grossbetriebes decken. Eine grössere Paraffinausbeute im Grossbetrieb ist aber offenbar nur eine Frage der Zeit.

I. Zunächst wurde der Einfluss höherer Temperatur auf die Paraffine untersucht. Um zu vergleichenden Zahlen zu gelangen, wurde das Paraffin in gleich grossen Wägelässern den verschiedenen Temperaturen ausgesetzt und annähernd gleich grosse Mengen abgewogen. Man erzielt dadurch eine annähernd gleich dicke Schicht und eine gleich grosse Verdampfungsfäche. Die Paraffine

\*) In der Abbildung nicht richtig dargestellt.

<sup>1)</sup> Die Fabrikation der Mineralöle S. 206.