

Apparat mehr Eingang gefunden. In Baku wird 66 grädige Schwefelsäure aus den Rückständen der Mineralölraffinerien durch Eindampfen in gusseisernen Gefässen gewonnen. Der hierzu dienende ältere noch im Betriebe befindliche Apparat bewerkstelligte die Wärmeübertragung durch Feuerrohre, die den gusseisernen, mit säurefesten Steinen ausgelegten Kessel durchquerten. Die bedeutenden Reparatur- und Heizmaterialkosten, die dieses System verursachte, veranlassten mich, flach-ovale, ganz im Feuerungsraum liegende Kessel, die oben mit einem entsprechenden Stutzen zur Abführung des Destillates versehen sind, zu construiren, die sich auch bewährt haben.

Zur Salzsäureindustrie ist zu bemerken, dass der von Fedotijew erwähnte Preis von 45 Kopeken pro Pud nicht als normale Notirung der wichtigeren Consumplätze zu betrachten ist. Mit einem derartigen Werthe haben nur die von den Verbrauchscentren entfernter gelegenen Anlagen zu rechnen, die auch von vornherein ihre Salzsäure als Abfallproduct ansehen, von dem sie eben soviel verwerthen, als gerade möglich ist. Dagegen arbeiten die Fabriken der eigentlichen Consumgebiete des inneren Russlands, denen es auf die Salzsäure nicht weniger, wie auf das Sulfat ankommt, mit einem Verkaufspreise von 60 bis 80 Kopeken.

Im südlichen Russland, wo durch die hohen Sommertemperaturen die Condensation der Salzsäure recht erschwert war, hat das Lunge-Rohrman'sche Condensationssystem recht gute Erfolge erzielt. Übrigens entspricht Fedotijew's Bemerkung, dass die Producte der russischen Thonwaarenindustrie den inländischen Consum versehen und den ausländischen vollkommen gleichwerthig sind, den thatsächlichen Verhältnissen nicht, nachdem der bei weitem grösste Theil der für die chemische Industrie zur Verwendung kommenden Thonapparate aus Deutschland und Österreich bezogen werden muss, da das inländische Product in seiner Qualität nicht genügt.

Weiter habe ich zu berichtigen, dass die vorzüglichen Glaubersalzlager bei Tiflis als Rohmaterial zur Sodagewinnung nicht benutzt werden konnten, da der Preis des Productes zu hoch gehalten wurde. Dagegen sind in der That die Vorbedingungen für eine grosse Sodaindustrie in Baku ungemein günstige. Wenn für hier auch nicht das Tifliser Glaubersalz in Betracht kommt, so stellen die Bakuer Salzseen, dicht bei der Stadt belegen, und da deren Exploitation durch die klimatischen Verhältnisse

einfach und billig bewerkstelligt werden kann, billigsten Rohstoff zur Verfügung. Die bisherige primitive Gewinnungsweise sollte allerdings beseitigt und auf gleichzeitige Gewinnung reineren Chlornatriums und des Glaubersalzes Bedacht genommen werden. Bei der von Fedotijew angeführten Verbrauchsziffer des Bakuer Marktes an Ätznatron ist zu berücksichtigen, dass beinahe $\frac{1}{4}$ des der Naphtaindustrie nöthigen Quantum durch Regeneration der Abfälle der Raffinerien zurückgewonnen wird. Das hierfür bisher angewandte Verfahren (Eindampfen und Verbrennen der Rückstände, Auslaugen und Kautstificiren der resultirenden Asche) ist ein recht rohes und erlaubt keine rationelle Verwerthung der Kerosinsäuren der Abfälle des Raffinationsprocesses. Eine bessere Ausnutzung derselben strebt gegenwärtig M. Stepanoff, Fabrikleiter der kaspischen Gesellschaft in Baku an, dem es gelungen ist, verschiedene sehr interessante Präparate aus denselben (unter anderem ein dem Camphoröl ähnliches Product und durch Nitrirung einen neuen Farbstoff) herzustellen.

Die Salpetersäureindustrie wird in erster Hinsicht durch die strengen staatlichen Bestimmungen für den Verkauf des Productes behindert. In technischer Hinsicht wird darum in diesem Industriezweige auch nichts Besonderes geleistet.

Sehr trefflich kennzeichnet der Referent des Fedotijew'schen Aufsatzes am Schlusse seines Referats den ungesunden Charakter, der dem Aufschwunge der russischen chemischen Grossindustrie zu eigen ist. Letzterer ist künstlich durch übermässige Zölle geschaffen und darum als ein absolut ungesunder zu bezeichnen.

Beiträge zur Gasuntersuchung.

Von

Ferd. Fischer.

Die Bestimmung des Brennwerthes von Heizgas lässt sich mit Hülfe des früher (d. Z. 1893, 576) beschriebenen Calorimeters und eines Brenners, von welchem Fig. 109 einen Durchschnitt in halber Grösse zeigt, leicht bestimmen. Der Brenner besteht im Wesentlichen aus drei concentrischen Röhren (Nickelblech genügt). Durch Rohr *m* wird Luft zugeführt, welche durch das innere 1,5 bis 2 mm weite Rohr und den ringförmigen Raum zwischen den beiden äusseren Rohren austritt. Durch den ringförmigen Raum zwischen den beiden innern Rohren tritt das durch

Rohr *g* zugeführte Gas zu. Es genügt so der Luftdruck, welchen ein gewöhnliches Glockengasometer gibt, um eine nach unten gerichtete völlig entleuchtete Flamme bez. völlige Verbrennung zu erzielen.

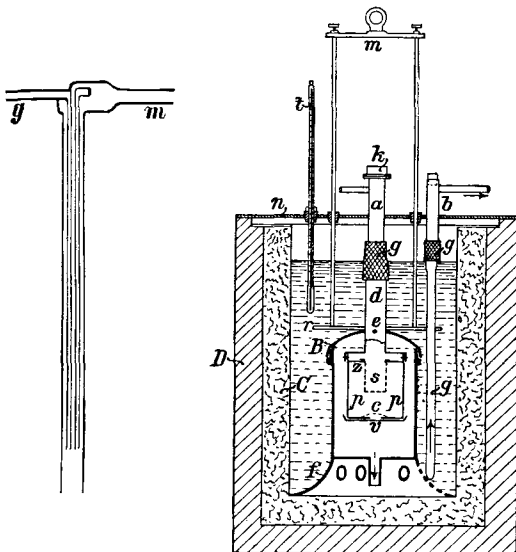


Fig. 109.

Fig. 110.

Zur Ausführung eines Versuches ersetzt man den Aufsatz *a* (Fig. 110) durch ein einfaches etwas kürzeres Rohr, in dessen obere Mündung der Brenner etwa durch ein dicht unter *gm* geschobenes Stück Kautschukschlauch gut passt. Man befestigt in bekannter Weise das Calorimetergefäß *B* in dem Wassergefäß *C*, giesst die erforderliche Wassermenge hinein und bewegt zeitweilig den Rührer *m*. Soll die Brennwerthbestimmung am Erzeugungs- oder Verwendungsorte ausgeführt werden, so kann man die Probe durch eine Experimentirgasuhr messen. Man stellt dann durch einen Schraubenquetschhahn die Gaszufuhr durch *g* passend so, dass minutlich etwa 500 cc Leuchtgas oder etwa 700 bis 800 cc Wassergas bez. Mischgas ausströmen, ferner durch *m* bei Leuchtgas das 7 bis 8fache, bei Wassergas etwa das 3 bis 4fache, bei Mischgas etwa das 2 bis 2½fache an Luft, zündet die Flamme an, liest das Thermometer ab und senkt, sobald die Gasuhr eine bequeme Zahl zeigt, den Brenner rasch ein. Nach etwa 2 Minuten schliesst man die Gaszuführung, hebt den Brenner aus und liest das Thermometer ab, sobald die constante Temperatur erreicht ist. Um eine noch grössere Genauigkeit in der Messung der Gasproben zu erzielen, kann man auf die Schlauchleitungen zu *g* und *m* noch einen zweiten Schraubenquetschhahn setzen, durch den man Gas und Luftstrom auf $\frac{1}{5}$ bis $\frac{1}{10}$ mässigt. Man liest die Gasuhr ab, senkt

gleichzeitig den Brenner in das Calorimeter, entfernt die beiden letzten Quetschhähne, so dass nun die normale Flamme entsteht. Gegen Schluss des Versuches kann man Gas und Luft wieder mässigen, nur muss stets Luftsauerstoff im Überschuss bleiben.

Soll die Untersuchung am andern Orte stattfinden, so wird die Probe in ein Glasrohr mit zwei Erweiterungen *A* und *B* (Fig. 111) eingeschmolzen. Zuerst wird der Inhalt von *A* zwischen den Marken *o* und *n* (etwa 200 cc) ausgemessen (mit Quecksilber;

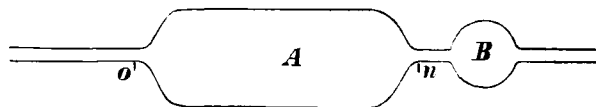


Fig. 111.

wenn mit Wasser, so wird wieder ausgetrocknet), dann lässt man das Gas durchstreichen und schmilzt beide Endrohre in bekannter Weise ab¹⁾. Im Laboratorium verbindet man das Ende *o* durch engen Schlauch mit *g* des Brenners, das entgegengesetzte durch Schlauch mit einer tubulirten Flasche, welche etwa 300 cc der Verdrängungsflüssigkeit (Quecksilber oder mit etwa der gleichen Menge eines gleichen Gases geschütteltes Wasser) enthält. Nun wird alles Übrige so vorgerichtet, wie vorhin angegeben²⁾, dann innerhalb der Schlauchverbindungen die beiden zugeschmolzenen Enden zerdrückt und das aus dem Brenner ausströmende Gas entzündet. Sobald die Verdrängungsflüssigkeit die Marke *n* erreicht, wird der Brenner in das Calorimeter eingesenkt, die beiden letzten Quetschhähne entfernt, gegen Schluss wieder aufgesetzt und sobald die Flüssigkeit *o* erreicht, der Versuch beendet.

Hat man alle Vorrichtungen zur Hand, so ist eine solche genaue Brennwerthbestimmung in 10 Minuten leicht ausgeführt. —

Es war ohne Weiteres anzunehmen, dass die so ermittelten Werthe mit den aus der Analyse berechneten übereinstimmen würden; fraglich war aber, wie weit das mit der heutigen Analyse des Leuchtgases der Fall sein würde.

Dass Benzol aus Leuchtgas durch absoluten Alkohol leicht aufgenommen wird, hat schon R. Bunsen³⁾ gezeigt. Hempel und Bujard (S. 44 d. Z.) bestimmten neuerdings

¹⁾ Vgl. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 222.

²⁾ Die Einstellung von Gas- und Wasserzufuhr geschieht vorher durch ein anderes Gas; dann werden die kleineren Quetschhähne aufgesetzt.

³⁾ R. Bunsen: Gasometrische Methoden S. 137; vgl. Fischer: Chemische Technologie der Brennstoffe S. 287.

diedampfförmigen Kohlenwasserstoffe (Benzin) durch Schütteln mit Alkohol. Bei meinen seit Jahren ausgeführten Gasanalysen versuchte ich auch, die Schwefelsäureprobe durch Alkohol zu ersetzen. Zu beachten sind dabei die Absorptionscoefficienten der Gase in Wasser und Alkohol nach R. Bunsen⁴⁾ (Propylen nach v. Than) bei 15°:

	Wasser	Alkohol
Propylen	0,237	—
Äthylen	0,162	2,883
Methan	0,039	0,483
Kohlensäure	1,002	3,199
Kohlenoxyd	0,024	0,204
Wasserstoff	0,019	0,067
Sauerstoff	0,030	0,284
Stickstoff	0,015	0,121

Demnach löst Alkohol ausser Benzol (bez. Benzin bei Luftgas) besonders Kohlensäure, ferner Äthylen und voraussichtlich noch besser Propylen. Da Kohlensäure und der etwa vorhandene Sauerstoff vorher entfernt werden, so werden also zunächst die Leuchtgasbestandtheile gelöst, welche sonst mit rauchender Schwefelsäure entfernt werden. Von den übrigen Gasen sind besonders zu berücksichtigen: Methan, Kohlenoxyd und Stickstoff. Um deren Lösung zu beschränken bez. zu verhindern, schüttelt man den absoluten Alkohol vorher mit dem gleichen Volumen Leuchtgas, welches mit wenig absolutem Alkohol behandelt war.

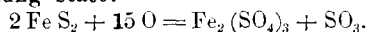
[Schluss folgt.]

Zur Bestimmung des Schwefels in Kiesen und Blenden.

Von

A. Noaillon, Chefchemiker.

Die Aufschliessung von Schwefelkiesen kann entweder auf trockenem oder nassem Wege vorgenommen werden; im letzteren Falle findet die Oxydation nach folgender Gleichung statt:



Wie man sieht, entsteht hierbei ein Mol. freier Schwefelsäure. Behufs Vertreibung der Oxyde des Stickstoffs muss bekanntlich die erhaltene Lösung zur Trockene verdampft werden. Diese Operation, welche in wissenschaftlichen Laboratorien auf dem Wasserbade vorgenommen wird, ist ziemlich langwierig, und, um Zeit zu gewinnen, wird man in technischen Laboratorien oft versucht sein, dieses Abdampfen auf dem Sandbade zu bewirken. Wie vorsichtig man auch im letzteren Falle sein mag, so wird man doch

schwer einen Verlust an Schwefelsäure vermeiden können; derselbe ist durch geeignet angestellte Versuche leicht nachzuweisen, wenn man die durch Aufschliessen auf nassem Wege erhaltene Lösung eines Kiesel auf 200° erhitzt. Dieser Verlust ist anfangs sehr bedeutend, nimmt allmählich ab und hört endlich ganz auf, sobald der Rückstand nur mehr aus $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ besteht. Um solchen Verlusten beim Erhitzen auf 200° vorzubeugen, würde es also genügen, die gebildete freie Schwefelsäure durch einen Überschuss von Eisen oder einer anderen Base, wie Kalium oder Natrium, zu sättigen.

Man könnte also das Aufschliessen mit Salpetersäure und chlorsaurem Natrium¹⁾ bewirken, welch letzteres in diesem Falle sowohl die Rolle eines Oxydationsmittels als die der sättigenden Base spielen würde.

Man verfähre daher wie folgt:

1,25 g fein gepulverter Kies wird mit einem Gemisch von 10 cc einer 30proc. Lösung von NaClO_3 und 10 cc Salpetersäure (spec. Gew. = 1,40) übergossen. Um Erhitzen zu vermeiden, stellt man den Lösungskolben in Wasser; nach einer halben Stunde ist die Oxydation vollständig, ohne dass sich Schwefel ausscheidet und fast ohne Bildung belästigender Dämpfe. Man fügt überschüssige Salzsäure zu, dampft auf dem Sandbad zur Trockne, wiederholt dies mit einer kleineren Menge Salzsäure, nimmt den Rückstand mit wenig Salzsäure auf, fügt heisses Wasser zu und versetzt schliesslich mit Ammoniak in geringem Überschuss. Man führt Lösung und Niederschlag unter Nachspülen in einen 500 cc-Kolben über, lässt erkalten, füllt bis zur Marke auf, mischt und filtrirt durch ein trockenes Faltenfilter. Vom Filtrat misst man 200 cc (= 0,5 g Kies), kocht, bis fast keine Ammoniakdämpfe mehr entweichen, übersättigt schwach mit Salzsäure und fällt mit Chlorbaryum. Auf diese Weise lässt sich das immerhin schwierige und zeitraubende Auswaschen des voluminösen Eisenhydroxydniederschlags umgehen, wobei noch zu bemerken ist, dass die Vernachlässigung des Volumens desselben auf die Genauigkeit der Resultate gar keinen merklichen Einfluss hat, wie man sich durch Rechnung leicht überzeugen kann.

Beim Aufschliessen reiner Blende (ZnS) liegt die Sache anders, da hier keine Bildung freier Schwefelsäure stattfindet. Man würde also keinen Verlust an solcher zu befürchten haben; da aber Zinkblenden des Handels stets mit anderen Sulfiden, nament-

⁴⁾ Bunsen: Gasometrische Methoden S. 384.

¹⁾ NaClO_3 ist infolge seiner leichteren Löslichkeit in Wasser dem KClO_3 vorzuziehen.