

sich sehr leicht in einem Gemenge von Schwefel- und Flusssäure lösen, während sie in HCl , HNO_3 und H_2SO_4 fast unlöslich sind. Das Siliciumcarbid, welches ebenfalls im Calciumcarbid vorkommt, wird leicht durch Schmelzen mit einem Gemenge von Soda und Natriumsuperoxyd aufgeschlossen.

Elektrochemische Fabrik zu Neheim a. d. Ruhr.

Über die chemische Einwirkung der flüssigen schwefligen Säure auf Eisen.

Von

A. Lange, Nieder-Schöneweide.

In einer in Heft 12 d. Jhrg. abgedruckten Abhandlung habe ich das obige Thema behandelt und am Schluss derselben darauf hingewiesen, dass ein Angriff der flüssigen schwefligen Säure auf Eisen besonders schädlich bei dem Betriebe der Eismaschinen wirken müsse und dass deshalb bei denselben auf die Verwendung einer absolut wasserfreien Säure gehalten werden müsse. Nun ist aber meines Wissens bisher überhaupt nicht auf einen Wassergehalt der verwendeten schwefligen Säure geachtet worden, weil man seinen schädlichen Einfluss nicht erkannt hatte und auch nach den bisherigen Angaben annehmen musste, dass die schweflige Säure kaum im Stande sei, Wasser zu lösen. Ausserdem wird während des Betriebes, erleichtert durch den gelegentlichen Unterdruck im Compressor, Wasser in die Füllung der Maschine eintreten können, genau in derselben Weise, wie ich es für die Ammoniak-Compressionsmaschinen nachgewiesen habe¹⁾, allerdings ohne bisher dafür eine alle Fälle genügend umfassende Erklärung abgeben zu können. Ist aber die Möglichkeit der Circulation wasserhaltiger schwefliger Säure in der Eismaschine vorhanden, so muss auch der von mir beobachtete Angriff auf Eisen bei der für diese Maschinen scheinbar bevorzugten hohen Compressortemperatur eintreten, wenn nicht andere Gründe vorliegen, welche den Angriff verhindern. Einen solchen glaube ich in der gewöhnlich bei den Schwefligsäure-Eismaschinen angewendeten starken Kühlung von Cylinderwandung und Kolben gefunden zu haben. Es ist geradezu anzunehmen, wie ich in der Zeitschr. für die ges. Kälteindustrie, 1899, Maiheft, näher ausgeführt habe, dass die Kühlung lediglich den Zweck hat, jene Theile unter diejenige Temperatur abzukühlen, bei welcher erst ein Angriff etwa verunreinigter schwefliger Säure würde stattfinden können.

¹⁾ Wochenschrift für Brauerei 1897, 421.

Immerhin aber müssten die Ventile und Ventilsitze der Compressoren, welche nicht in derselben ausgiebigen Weise geschützt werden können, gelegentlich bei Verwendung wasserhaltiger schwefliger Säure oder bei nicht vorschriftsmässiger Arbeit den beschriebenen Angriff zeigen und doch sollte ein solcher nach meinen Informationen bisher nicht beobachtet worden sein. Es war mir deshalb sehr interessant, als mir vor Kurzem eine aus einem offenbar während des Betriebes nicht besonders sorgfältig behandelten Compressor einer Schwefligsäuremaschine herausgekratzte Masse übergeben wurde mit der Frage, ob dieselbe auf den von mir beschriebenen chemischen Angriff schliessen lasse. Der schwarzen, krümeligen Masse, welche im Exsiccator 3 Proc., beim Erwärmen auf 100° 14 Proc. ihres Gewichtes verlor, konnten durch Extraction 15 Proc. eines leicht erstarrenden Fettes entzogen werden; die aus dem Rest durch Schütteln mit kaltem Wasser und nachherige Filtration erhaltene Lösung gab nach dem Neutralisiren mit Salzsäure durch längeres Kochen einen durch Schwefelkupfer schwarz gefärbten Niederschlag. Es war also in der Lösung Kupfer enthalten; die früher beschriebenen Reactionen auf schweflige Säure, unterschweflige Säure und Eisenoxydul konnten leicht erhalten werden. Ferner wurden noch grössere Mengen von Graphit nachgewiesen. Dieser stammt vermutlich, ebenso wie das Fett, aus dem zum Dichten der Stopfbüchse verwendeten sogenannten Maschinenspeck, zum geringeren vielleicht auch von den angegriffenen Eisenteilen. Durch den Nachweis des unterschwefligen Eisenoxyduls in der untersuchten Corrosion war es ausser allem Zweifel gestellt, dass dieselbe durch einen chemischen Angriff der schwefligen Säure auf das Eisen entstanden sein musste und nicht auf mechanischem Wege hervorgerufen sein konnte.

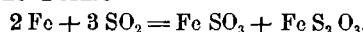
Dass dieser Angriff durch wasserhaltige schweflige Säure verursacht worden war, war nach meinen Versuchen ebenfalls klar, indessen wäre es doch wichtig gewesen, den Wassergehalt in der in der Maschine umlaufenden Säure direct nachzuweisen. Da mir von dem revidirenden Ingenieur mitgetheilt worden war, dass aus der Maschine öfters Wasser entfernt worden sei, so musste ich zunächst annehmen, dass die in der Maschine umlaufende schweflige Säure den höchsten von mir festgestellten Wassergehalt von 1 Proc. aufweisen würde.

Bei der Untersuchung wurde aber in einer Probe 0,2 Proc., in einer anderen, mehrere Tage später genommenen Probe

0,45 Proc. Wasser gefunden, wobei die Entnahme der Probe aus der Eismaschine noch nicht einmal einwandsfrei war, so dass die gefundenen Werthe eher zu hoch als zu niedrig ausgefallen sein mussten. Da die Proben aus der im Betrieb befindlichen Eismaschine zunächst in ein offenes Glas abgelassen worden waren, musste natürlich ein Theil der aus der Circulationsleitung unter dem Arbeitsdruck abgelassenen flüssigen schwefligen Säure verdunsten, um den Rest bis unter den Siedepunkt der Säure bei Atmosphärendruck abzukühlen. Da über die Veränderung der schwefligen Säure unter diesen Bedingungen keine vergleichenden Untersuchungen, wie beispielsweise für Ammoniak vorliegen, so wird man annehmen müssen, dass in diesem Falle eine reinere Säure vergast und dass sich die Unreinlichkeiten in der schliesslich erhaltenen Probe eher angereichert, als etwa verringert haben. Die mir übermittelten Proben wurden von mir sehr stark abgekühlt, dabei trübe sich die erste Probe und es schieden sich einige Ölkügelchen aus; die zweite Probe schied an der Oberfläche einige Krystalle, wahrscheinlich ein Hydrat der schwefligen Säure, aus. Die abgekühlten Proben wurden dann in eine vorher evakuerte, ebenfalls stark abgekühlte Hahnpipette eingegossen, so dass hierbei Änderungen in der Beschaffenheit der Proben nicht mehr eintreten konnten. Ich möchte noch eine Erscheinung erwähnen, welche bei diesen Untersuchungen eintrat, die ich auch früher bei der Untersuchung der technischen schwefligen Säure und der mit Wasser absichtlich verunreinigten beobachtete, welche ich aber in meiner ersten Publication nicht erwähnt habe. Lässt man die schweflige Säure aus der Pipette ausserordentlich langsam austreten, so bemerkt man keine Veränderung an der flüssigen Säure, tritt aber eine lebhaftere Verdunstung durch etwas weiteres Öffnen des oberen Hahnes der Pipette ein, so dass dieselbe äusserlich etwas mit Schnee beschlägt, so trübt sich der Inhalt zunächst, dann setzen sich salzartige Krusten an die Gefässwandung, die immer nur etwas oberhalb des Flüssigkeitsspiegels erhalten bleiben, und darauf bilden sich gallertartige, z. Th. auch krystallinische Ausscheidungen, welche in der Flüssigkeit herumschwimmen. Nach dem vollständigen Verdunsten der schwefligen Säure und der Erwärmung der Pipette auf Zimmertemperatur waren an den Wandungen nur ölige Tropfen zurückgeblieben. Die in der Kälte feste Ausscheidung rührte offenbar von gelöstem Fett und krystallinisch ausgeschiedenem Schwefigsäurehydrat her.

Wie kommt es nun aber, dass sich die in der fraglichen Anlage befindliche schweflige Säure zur Zeit der Probeentnahme als verhältnissmässig recht rein erwies, trotzdem offenbar in jener Maschine eine wasserhaltige Säure und, wie sich aus der Menge des Corrosionsproductes ergibt, wahrscheinlich nicht blos für ganz kurze Zeit vorhanden gewesen ist? Die Antwort auf diese Frage dürfte in der folgenden Erklärung gefunden werden, welche zugleich einen interessanten Grund dafür beibringt, weshalb die von mir vermuteten und jetzt auch constatirten Corrasionen bei gut geleiteten Eismaschinen nicht oder nur in Ausnahmefällen auftreten werden. Bei der Abkühlung des den Compressor verlassenden heissen comprimirten Gases wird im oberen Theile der nun zu passirenden Kühlslange — des Condensators — mit der warmen flüssigen, schwefligen Säure eventl. vorhandenes Wasser verflüssigt werden. Da nun die warme, flüssige schweflige Säure nicht im Stande sein wird, so viel Wasser zu lösen, wie die Säure von 15° C., und die specifischen Gewichte von Säure und Wasser sich etwa wie 3 : 2 verhalten, so wird das Wasser auf der schwefligen Säure schwimmen. Da ferner die durch die Compression neu hinzukommenden Mengen gasförmiger Säure in derselben Weise abgekühlt werden, und der Condensator als Vorrathsgefäß stets bis zu gewisser Höhe gefüllt ist, so bleibt das Wasser stets oben auf der vorräthigen Säure, diese selbst fällt nach unten und erst die so gereinigte Säure wird im Condensator weiter gekühlt, ohne dass sie von Neuem Gelegenheit hätte, sich vollständig mit Wasser zu sättigen. Da nun die Säure aus dem untersten Theile des Condensators dem Verdampfer und von dort dem Compressor zugeführt wird, so wird dieser stets verhältnissmässig reine Säure ansaugen. Der Condensator der Schwefigsäure-Eismaschine bildet also geradezu einen Reinigungsapparat für die umlaufende Säure, nur muss die Möglichkeit gegeben sein, das angesammelte Wasser gelegentlich zu entfernen. Das beschriebene Spiel ist aber nur möglich bei reichlich bemessener Füllung. Ist zu wenig flüssige schweflige Säure in der Maschine, so wird zwar die Trennung vom Wasser im Condensator noch eintreten können, schweflige Säure und Wasser werden aber gleichzeitig von der Maschine angesaugt werden, und der von mir nachgewiesene Angriff der schwefligen Säure auf das Eisen kann leicht eintreten, besonders wenn die Compression bei Temperaturen über 70° stattfindet.

In Heft 21 dieser Zeitschrift hat Harpf meine frühere Veröffentlichung über denselben Gegenstand besprochen, um einen kleinen Irrthum, der sich in dieselbe eingeschlichen habe, richtig zu stellen. Der selbe bezieht sich auf die für die Lösung von Eisen in wasserhaltiger schwefliger Säure gegebene Formel



Für die Erklärung des Vorganges bei der Einwirkung der technischen schwefligen Säure ist zweifellos die Schützenberger'sche Annahme, dass sich zunächst hydro-schwefigsaurer Eisenoxydul bilde und dieses erst in das unterschwefligsaurer Salz zersetzt werde, die richtige, weil sie die Nothwendigkeit des Wassers für den Eintritt der Einwirkung erkennen lässt. Ich konnte hydro-schweflige Säure niemals nachweisen, da sich dieselbe jedenfalls in der Wärme zerstellt und meine Versuche erst einen Angriff bei erhöhter Temperatur bewiesen haben. Es ist also das hypothetische Ferrohydro-sulfit jedenfalls nicht erst beim Entleeren und Erwärmen der Bombe zerstellt worden, sondern schon während der Versuche bei der 70° überschreitenden Temperatur mussten die Bildung und die Umsetzung in unterschwefligsaurer Salz vor sich gegangen sein. In dem oben besprochenen, einer Eismaschine entnommenen Angriffsproducte ist gleichfalls keine hydro-schweflige Säure vorhanden gewesen, trotzdem dasselbe nachträglich nicht erwärmt worden war. Schliesslich ist die Annahme, dass die gelbe Färbung der ursprünglich verwendeten technischen flüssigen schwefligen Säure von einem Gehalt an hydro-schwefliger Säure herrühren müsse, nicht ganz correct. Es ist zwar nicht undenkbar, dass diese Säure in der schwefligen Säure des Handels vorhanden ist, dann müssten aber die Bomben und Kesselwagen selbst bei niedriger Temperatur von derselben angegriffen worden sein und diese Erkenntniss würde die Transportbedingungen für die technische Säure in unliebsamer Weise erschweren müssen. Ich glaube deshalb, dass es bis zum wirklichen Nachweis der hydro-schwefligen Säure in der technischen schwefligen Säure richtiger ist, deren gelegentliche gelbe Farbe auf einen Gehalt an Schmieröl zurückzuführen.

Kugelmühle für Laboratoriumszwecke.

Von
Herrn. Thiele.

Entgegen der grossen Verbreitung, welche die Kugelmühle in der Technik gefunden, ist ihre Anwendung im Laboratorium immer noch eine beschränkte geblieben. Der Grund für diese Erscheinung scheint darin zu liegen, dass eintheils die Anforderungen des Laboratoriums zu verschiedenartige sind, sodass

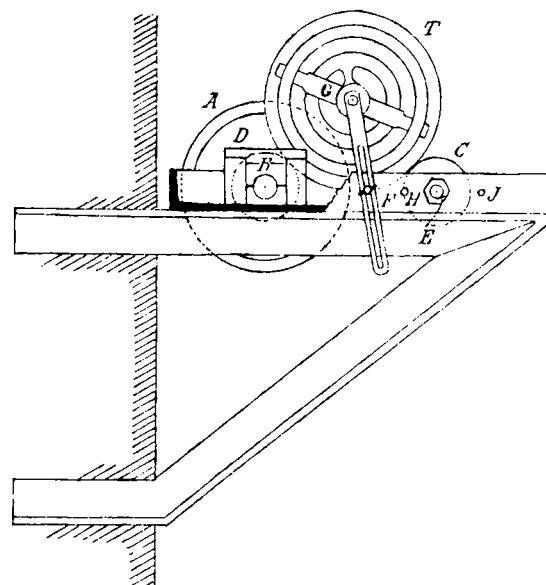


Fig. 139.

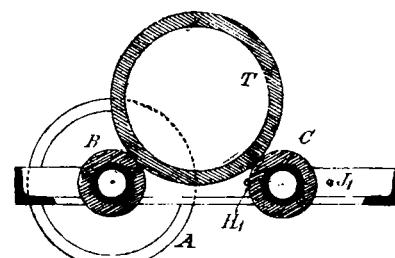


Fig. 140.

es schwierig erscheint, mit einem Typus allen Ansprüchen zu genügen, andertheils darin, dass die im Laboratorium gewöhnlich vorhandenen Kraftmaschinen die zum Betriebe erforderliche Arbeit nicht oder doch nicht billig genug zu leisten vermögen.

Da die nachstehend beschriebene Construction in dieser Beziehung einige Vortheile zu bieten scheint, dürften Mittheilungen über dieselbe einigen Lesern nicht unerwünscht sein, wenn auch das Princip an sich nicht neu sein mag.

Die eigentlichen Mahltrommeln T (Fig. 139 u. 140) liegen auf zwei holzumkleideten, hohlen, schmiedeeisernen Wellen (Gasrohre)