

jedoch bald gefunden, dass Nitroglycerin allein, wenn erwärmt, gewisse Nitrocellulosen auflöse, so dass das fördernde Lösungsmittel entbehrlich wurde.

Die Erzeugung von Gelatinen war anfangs schwierig. Nitrierte Baumwolle, welche im Nitroglycerin sich leicht löste, konnte nicht verlässlich hergestellt werden, und in Bezug auf die Mischungsweise mussten Erfahrungen gesammelt werden. Die Einführung des neuen Explosivstoffes ging auf dem Continente schneller vor sich als in England, wo es i. J. 1878 zuerst nur importirt wurde. In Ardeer, in Schottland, wurde die Erzeugung i. J. 1879 begonnen, jedoch von 1882 bis 1884 unterbrochen, weil die Fabrik nicht in der Lage war, den Anforderungen des Ministeriums des Innern, insbesondere mit Bezug auf den physikalischen Zustand des Explosivstoffes, zu entsprechen. Bald nach seiner Einführung fand man, dass die für Dynamit und Schiessbaumwolle vorgeschriebene Wärmeprobe auf Sprenggelatine nicht angewendet werden konnte, und dass es nothwendig war, den zulässigen Grad der Weichheit in dem neuen Explosivstoffe zu bestimmen. Dr. Dupré, unterstützt von Sir Frederick Abel, begann Versuche i. J. 1881 und beendigte dieselben i. J. 1884, wonach die chemischen und physikalischen Proben, welche seitdem bei Gelatinen verwendet werden, festgestellt wurden²⁵⁾.

Beim Baue des Gotthard-Tunnels wurden grosse Mengen von Sprenggelatine verwendet, und da das Gestein sehr hart war, erzielte man die höchsten Wirkungen. Sie zeigte sich 46 Proc. stärker als Dynamit, wenn in härtestem Gesteine gesprengt wurde; in weicherem Gesteine war der Unterschied etwas geringer²⁶⁾.

Nobel nahm sehr lebhaftes Interesse an der technischen Entwicklung seines neuen Explosivstoffes und besuchte häufig seine Fabriken, während er in Paris in seinem Laboratorium eine Anzahl von Untersuchungen durchführte. Wir finden, dass er vom Jahre 1878 bis zu Ende von 1880 Patente anmeldete auf eine automatische Bremse²⁷⁾, auf ein System nicht-explodirbarer Dampfkessel²⁸⁾, und auch der Erzeugung und Concentration von Schwefelsäure die grösste Aufmerksamkeit zuwendete²⁹⁾³⁰⁾³¹⁾.

Ausserdem fällt in diese Periode ein Patent zur Verdampfung von Flüssigkeiten³¹⁾, für einen Kälteapparat³²⁾, und ein Patent für die Reinigung von Gusseisen³⁰⁾.

Dies scheint zweifellos eine incongruente Anhäufung von Ideen, trotzdem sehen wir, dass er nur fortfuhr, an einigen Aufgaben zu arbeiten, welche er schon vorher zu lösen versucht hatte. Er war

ausserdem mit Fragen beschäftigt, welche die technische Entwicklung der Raffinerien betrafen, die seine Brüder bei den Petroleumquellen in Baku errichtet hatten, eine Industrie, mit der er selbst i. J. 1878 in Verbindung trat. Die Firma Gebrüder Nobel, der er angehörte, und ihr russisches Petroleum haben Weltberühmtheit erlangt, und die Patente Alfred Nobel's enthalten nur einen Bruchtheil der technischen Beihülfe, welche er der Entwicklung dieses Riesenunternehmens zu Theil werden liess.

(Schluss folgt.)

Über die desinficirenden Eigenschaften der Petroleumproducte und deren Anwendung zum Imprägniren des Holzes.

(Schluss von S. 739.)

Viel Raum schenkt der Autor der chemischen Seite der Petrolsäuren und deren Salze. Aus diesen Absätzen heben wir, nachdem die Frage nach der chemischen Zusammensetzung und den Eigenschaften dieser Substanzen schon oftmals und ausführlich erörtert worden war, nur dasjenige heraus, was auf die Bereitungsmethoden der rohen Desinfectionsstoffe sich bezieht, also für diese Angelegenheit einen praktischen Werth vorstellt. Die Petroleumsäuren finden sich in den Petroleumdestillaten des russischen Erdöls in der Menge von 1½ bis 2 Proc. vor³⁾.

Durch die Raffinirung werden die Säuren aus den Destillaten entfernt, denn zum Theil löst sie die concentrirte Schwefelsäure in ungeänderter Form auf, hauptsächlich jedoch gehen sie mit der zur Reinigung angewendeten Natronlauge Verbindungen ein und bilden Natronsalze, d. i. Seifen, welche zum Theil in der Lauge, zumal wenn sie schwach ist, sich auflösen, zum Theil in Form einer dicken zähen Masse an der Laugenoberfläche sich ausscheiden. Infolgedessen sind Petrolsäuren sowohl in der Abfallsäure als auch in der Abfalllauge der Petroleumraffinerien enthalten und können daraus in mehr oder weniger reiner Gestalt abgeschieden werden.

Aus der Abfalllauge werden die Petrolsäuren in folgender Weise erhalten: Rohe Lauge erhitzt man zuerst im Dampfbade, damit das in ihr aufgelöste oder besser emul-

²⁵⁾ Berichte der kgl. Inspectoren für Explosivstoffe, 1878 bis 1884.

²⁶⁾ Le percement du Gothard von Dr. L. Tetmayer, Zürich 1882.

²⁷⁾ Franz. Patent No. 126336, 13. September 1878.

²⁸⁾ Franz. Patent No. 126593, 19. September 1878.

³⁰⁾ Brit. Patent No. 2314, 11. Juni 1879.

³¹⁾ Brit. Patent No. 224, 20. Januar 1879 und No. 2880, 15. Juli, 1879.

³²⁾ Brit. Patent No. 4104, 10. October 1879.

³³⁾ Franz. Patent No. 134490, 9. Januar 1880.

³⁴⁾ Franz. Patent No. 140118, 16. December 1880.

³⁾ Im galizischen Erdöl kommen im Grossen und Ganzen weniger Erdölsäuren vor als im russischen, manche können sogar vollkommen säurefrei sein, während wieder andere Destillate geben, die hinsichtlich des Petrolsäuregehaltes den russischen sehr nahe stehen. Es hängt dies von der chemischen Zusammensetzung ab, da die Petrolsäuren mit den Naphtenen in irgend welcher Verbindung stehen, wahrscheinlich durch Oxydation der zu dieser Verbindungsgruppe gehörenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe (Naphtylene u. s. w.) entstanden sind.

R. Z.

sionierte Petroleum sich ausscheide, hierauf lässt man die Seifenlösung warm durch längere Zeit zum Theil oder auch gänzlich sich klären und behandelt nach Hinzugabe heissen Wassers bis zum Trübwerden, mit Schwefelsäure bis zu saurer Reaction. Seife wird durch die Schwefelsäure zersetzt und die freien Säuren scheiden sich an der Oberfläche in Gestalt einer öligen, dunkel gefärbten Schicht aus. Zur weiteren Reinigung müssen die rohen Petrolsäuren nach der Ausscheidung zum Zwecke der Entfernung der Alkalienspuren mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser, darauf zur Entfernung der Sulfosäuren mit 2 proc. Sodalösung gewaschen werden.

Die Ausscheidung der Petrolsäuren kann nach Charitschkow aus Säureabfällen durch Wasserverdünnung erreicht werden. Diese Methode lässt sich jedoch nur bei den aus den russischen Raffinerien abgelassenen Erdölsäuren anwenden, für die bei uns abfallenden Reinigungssäuren ist dieses Mittel unzureichend, weil die Abfallsäuren der öst.-ung. Fabriken damit dem Umstande, dass die Petroleumdestillate aus dem galizischen Erdöl immer unter geringer oder grösserer Zersetzung dargestellt werden, deshalb bedeutendere Mengen ungesättigter Bestandtheile enthalten als russische, und demzufolge die Zusammensetzung der Abfallsäuren insofern ändern, als darin die Sulfo- und im besondern die Äthersäuren vorwiegen und polymerisirte Substanzen enthalten sind, die zugleich mit den Erdölsäuren bei deren Verdünnung durch Wasser sich ausscheiden. Aus diesen Gründen würde die Verarbeitung unserer Säureabfälle auf Petrolsäuren weder sich leicht durchführen lassen noch lohnend sein. Sollte es sich aber nur um Desinfectionsstoffe handeln, dann werden nach meiner Meinung die Nebenproducte, welche in grossem und sogar in überwiegendem Maasse neben Petrolsäuren sich ausscheiden, nicht schädlich, sondern vielmehr nützlich sein; es wurde dies von mir seinerzeit bewiesen und auch an der Landesausstellung in Lemberg im J. 1894 habe ich die entsprechenden Präparate nach vorangegangener Reinigung als aus Petroleum dargestellte Desinfectionsmittel vorgeführt.

Diese Salze der Schwermetalle, um die es sich in den meisten Fällen handelt, bereitet man durch doppelte Zersetzung der löslichen Salze, d. i. Erdölseifen mit den entsprechenden Metallsalzen; aus den Metallen und den Säuren direct kann nur das Kupfersalz hergestellt werden.

Charitschkow gewann das Kupfersalz durch Auflösung von Kupferdrehspänen bei gewöhnlicher Temperatur und unter mässigem

Erwärmen in freien Petrolsäuren. Bei gewöhnlicher Temperatur gingen nach längerem Stehen in die Lösung 43 Proc. Kupfer über, bei einer Temperatur von 50° nach 2 Wochen 27 Proc.; bei höheren Temperaturen geht die Lösung noch langsamer und schwerer vor sich, so dass es am zweckthunlichsten ist, das Kupfersalz durch Auflösen von Kupfer- oder Messingdrehspänen in freien Petrolsäuren bei gewöhnlicher Temperatur herzustellen, wobei der Überschuss an Säuren zu Gute kommen kann.

Das Eisen-, Zink- und Aluminiumsalz kann nur durch Zerlegung der entsprechenden Sulfate, also des Eisen-, Zink- und Aluminiumsulfats mittels einer Petrolseifenlösung (Natronsalzes) als unlöslicher Niederschlag erhalten werden, welchen man später durch Filtration und Waschung in reinem Zustande abzuscheiden vermag. Die Salze der schweren Metalle, darunter auch das Kupfer-, Eisen-, Aluminium- und Zinksalz lösen sich sehr leicht in Benzin (Ligroin) auf, und in der Form von Benzinslösungen oder auch in Form von sauren Salzen, erhalten nach Zusatz freier Säuren, können sie als antiseptische Mittel speciell zur Holzconservirung Anwendung finden.

Mit Zuhilfenahme des nachfolgenden Schemas kann eine Verbindung der Fabrikation von Desinfectionsmitteln, d. h. der petrolsauren Salze der Schwermetalle mit der Verwerthung der von der Petroleumdestillatreinigung herrührenden Abfälle folgenderweise veranschaulicht werden.

Als Beispiel führe ich die Fabrikation des Eisensalzes an, als des billigsten und nach dem Kupfersalz wirksamsten Desinfectionsmittels.

Das Vorgehen bei der Bereitung der gewöhnlichen Neutralsalze ist äusserst einfach. Aus dem Bottich I, wo die Abfallsäure in rohe Petrolsäuren und dunkle Schwefelsäure sich scheidet, wird die letztere in Bottich V abgelassen, wo man nach Hinzugabe von Eisenabfällen, Brucheisen, die Rohlösung des schwefelsauren Eisens (Eisenvitriol) bereitet. Die in Bottich IV zugleich mit der Roh-Petroleumseife vorbereitete Eisenlauge wird zusammen mit letzterer in Bottich VI geleitet, woselbst durch Zersetzung Eisen-Petrolseife sich bildet. Um die alkalisch reagirenden Roh-Erdölseifen (Überschuss an Alkali) zu neutralisiren, kann man aus Bottich VII, der bestimmt ist, die rohen Erdölsäuren aufzubewahren, gewisse Mengen davon in den Bottich VI hinzufügen, bis die saure Reaction auftritt.

Will man die sauren Petrolsäuren von vornherein vorbereiten, was als mehr rationell

anzuempfehlen ist, muss ein Theil davon in freiem Zustande abgeschieden werden. Es dient dazu der mit Bottich IV verbundene Bottich II, in welchen einerseits aus Bottich I die rohen Petrolsäuren gelangen (wo selbe aus Säureabfällen durch Wasserverdünnung abgeschieden werden) und anderseits eine Erdölseifenlösung (d. i. die durch Wasserdampf in einem gewissen Grade geklärte Abfalllauge) eingelassen werden kann. Das Verhältniss beider zu einander muss so ge-

0,5 Proc.). Die gewaschenen Erdölsäuren lässt man von Bottich II in das Klärbassin III ab. Das weitere Verfahren ist dem vorhergehenden analog, in Bottich V stellt man die Eisenlauge (Vitriollauge) dar, während in Bottich VI das saure Salz der Petrolsäure nach Ausführung der Reaction zwischen der Eisenlauge und der Erdölseifenlauge, in oben beschriebener Weise durch Hinzufügen freier Petrolsäuren im Verhältniss von 3 Th. Petrolsäure auf 1 Th. Eisen bereitet wird.

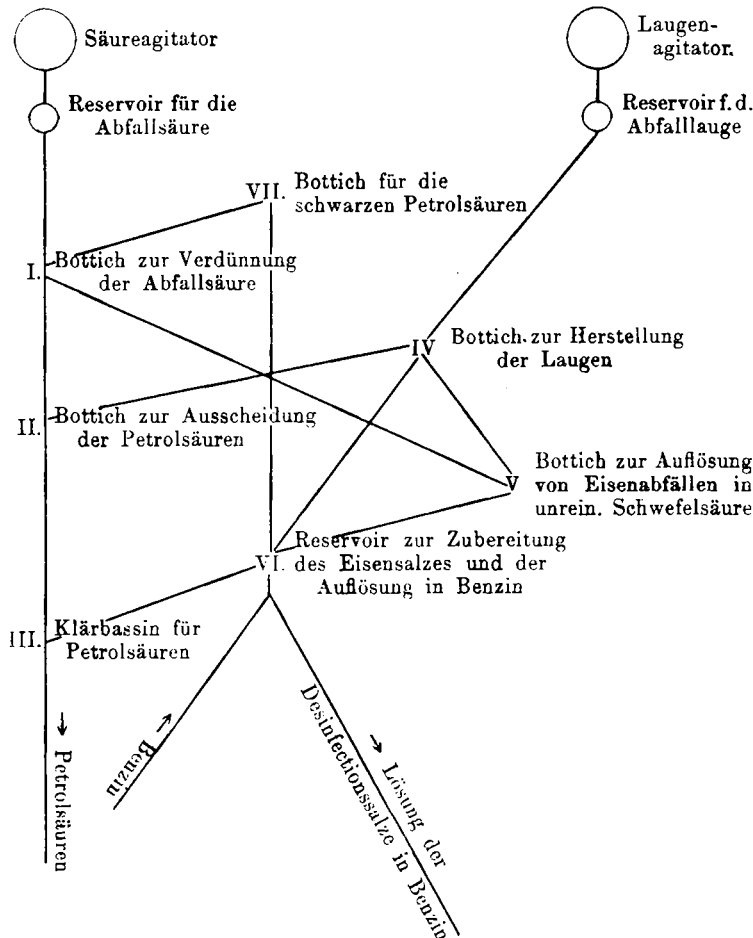


Fig. 205.

wählt werden, dass eine deutliche saure Reaction sich zeigt; die Erdölseifen scheiden sich dabei in Form einer öligen dunklen Schicht aus. Nach Ablassen der am Boden sich sammelnden schmutzigen wässerigen Schicht, fügt man ein Viertel der vorher angewendeten Säuremenge und $\frac{3}{4}$ Wasser hinzu, mischt durch einige Zeit, lässt auch diesen wässerigen Auszug abfließen, wäscht die Erdölsäuren mit etwa 60° erhitztem Wasser und gibt hierauf zur Ausscheidung der Sulfosäuren einen Zusatz von Natriumcarbonat zum Wasser (jedoch nicht mehr als

In beiden Fällen werden die Lösungen der Salze der Petrolsäuren in demselben Bottich hergestellt, in welchem die Salze erhalten wurden, d. i. in Bottich VI. Zu diesem Zwecke leitet man zu dem frisch erhaltenen Metallsalze eine entsprechende Menge schweren Benzins (Ligroins) und mischt den Inhalt dann auf nassem Wege so lange bis sich das Metallsalz aufgelöst und die Benzin-Metallsalzlösung abgeschieden hat. Eine derartige Benzinlösung bildet eben das Conservierungsmittel für Holz, denn die antiseptischen Substanzen d. i. die Erdöl-

seifen der schweren Metalle können unter Anwendung eines Lösungsmittels d. i. Benzins zum Imprägniren des Holzes benutzt werden. Durch nachträgliche Verdampfung kann das Lösungsmittel ausgeschieden werden, und die Schwermetallsalze können die Structur des Holzes ausfüllen.

Die Imprägnation des Holzes kann auf verschiedene, dem Zwecke angepasste Methoden vorgenommen werden; Charitschkow führt die folgende als die entsprechendste an:

In Imprägnationskessel stellt man das Holz (z. B. Bahnschwellen) in lothrechter Lage auf, lässt, nachdem man den Deckel dicht geschlossen hat, die Lösung des Antisepticums hinein, erwärmt mit einer Dampfschlange und sammelt die ausgeschiedene Feuchtigkeit und das Benzin in einem besonderen Kühler. Nach Beendigung des Trocknens (diese Operation hat den Zweck, die Feuchtigkeit abzuschneiden und die Fäulnissporen im Holz zu tödten) unterbricht man das Erwärmen und lässt den Kessel sich abkühlen. Während dieser Zeit dringt das Antisepticum in die Holzporen ein, weil durch die Abkühlung sich leere Räume gebildet haben, welche die Imprägnationsflüssigkeit aufsaugen. Hierauf lässt man den Überschuss der Lösung ab und durch Erwärmung mit Zuhilfenahme eines Vacuums scheidet man das vom Holze aufgesogene Benzin ab.

Die ganze Operation zerfällt also in drei Abschnitte: Trocknung, eigentliche Imprägnation und Vertreibung des Benzins; jede soll $1\frac{1}{2}$ Stunden dauern, die ganze zur Durchführung der Operation nöthige Zeit beträgt demnach $4\frac{1}{2}$ Stunden.

Die Kosten der Imprägnation des Holzes sind verhältnissmässig niedrig. Charitschkow nimmt an, dass bei Anwendung des Kupfersalzes zur Tränkung einer Bahnschwelle 6 Pfund des Antisepticums aufgehen, zu dem $\frac{1}{3}$ Pfund Kupfer nöthig ist; rechnet man das letztere zu 3 bis 4 Kopeken, so kommen die Kosten des Antisepticums auf 10 Kopeken, was mit der Arbeit nicht mehr als 20 Kopeken ausmachen dürfte; bei Benutzung der Eisensalze werden die Kosten entsprechend billiger sich stellen.

Zum Schluss muss noch der Frage nach der Festigkeit des imprägnirten Holzes Erwähnung gethan werden. Wenn auch in dieser Hinsicht keine Proben in der mechanischen Versuchstation angestellt wurden, bemühte sich jedoch Herr Charitschkow dieselbe angenähert zu bestimmen, und fand, dass das Kupfersalz die Zerissfestigkeit in einem gewissen Grade erhöhe, und dass das Eisensalz dieselbe verhältnissmässig in bedeutenderem Maasse schwäche.

Diese Proben können aber keineswegs als maassgebend betrachtet werden, wie überhaupt die Frage als offen und unbeantwortet anzusehen ist, solange die Methode der Holzimprägnirung mit Metallsalzen der Petrolsäure in der Praxis sich nicht bewährt.

Roman Zaloziecki.

Erfahrungen mit dem Linde'schen Gegenstromapparat und Versuche mit flüssiger Luft.

Von

Dr. Otto Müller.

[Schluss von S. 736.]

Eine Änderung hat sich bei uns sehr bewährt, um die Kohlensäureabscheidungen zu verringern. Diese besteht darin, dass wir die aus dem Auspuffrohr r_4 ausgeblasene Luft, die ja ziemlich vollständig von Kohlensäure befreit ist, vom Niederdruckcylinder wieder ansaugen lassen. Wir verbinden zu diesem Zwecke das Auspuffrohr r_4 mit dem Saugventil des Cylinders N . Ein in diese Verbindung geschalteter Hahn ermöglicht das für andere Zwecke, wie schon bemerkt, nöthige Abschiessen von r_4 . Die aus r_4 ausgeblasene Luft genügt aber nicht, den Bedarf für N zu decken, es muss also noch Luft aus dem Zimmer angesaugt werden. Da die Luft vor diesem Ventil sich in äusserst lebhafter Bewegung befindet, weil sie mit grosser Heftigkeit angesaugt, bei Schluss des Ventils sich plötzlich staut, und aus diesem Grunde die aus r_4 kommende Luft wahrscheinlich grösstentheils weggeblasen werden würde, so haben wir ein etwa 3 m langes, sehr weites Rohr aus Weissblech, welches vertical gestellt ist, durch ein T-Rohr mit dem Saugventil von N verbunden und den von r_4 kommenden Schlauch über das kürzere Mittelstück dieses T-Rohres geschoben, während das längere Querstück (der horizontale Querbalken des T) die Verbindung zwischen dem langen Blechrohr und dem Ventil herstellt. Auf diese Weise wird die aus r_4 kommende Luft im untern Theile des Verticalrohres mit Zimmerluft gemischt und kommt ohne Verlust zur Verwendung. Die geringere Trübung der flüssigen Luft durch Kohlensäure war sofort augenfällig und eine Verstopfung des Ventils V_1 durch Kohlensäure wurde viel seltener. Ausserdem ist noch zu beachten, dass die aus r_4 ausgepuffte Luft sauerstoffarm und stickstoffreich ist. Es hat dies zur Folge, dass die Temperatur im Apparat noch ein wenig niedriger wird. In der That sieht die flüssige Luft, wenn man dieses Verfahren