

Hoogewerf und van Dorp im Steinkohlenteer aufgefunden (Recueil 4, 125; 5, 305), durch Umkrystallisieren der sauren Sulfate vom Chinolin getrennt und stellt ein recht wertvolles Präparat dar. Das Isochinolin dient zur Fabrikation eines sehr ausgiebigen roten Farbstoffes, des Chinolinrots, der in der Photographie und zum Anfärben mikroskopischer Präparate Anwendung findet.

Auch  $\alpha$ -Methylchinolin (Chinaldin) und  $\beta$ -Methylchinolin (Lepidin) sind im Teer vorhanden.

Das Akridin, eine feste Base vom F. 107° und Kp. über 360°, krystallisiert in schönen, klaren, gelben Prismen und bildet einen Begleiter des Rohanthracens. Es übt einen intensiven Reiz auf die Schleimhäute und auf die Epidermis aus, und seine Darstellung ist daher eine ziemlich unangenehme Operation. Das Akridin ist zurzeit ein verhältnismäßig kostbares Produkt, könnte aber bei größerem Bedarf unschwer wesentlich billiger hergestellt werden.

Außer den bisher besprochenen Körpern sind im Steinkohlenteer noch Ketone, Nitrile, Paraffine, Olefine und zahlreiche Hydrokörper vorhanden. Mit Ausnahme des Benzonitrils wird jedoch keine dieser Substanzen verwertet.

Aceton wurde von Heusler (Berl. Berichte 28, 488), Methyläthylketon von K. E. Schulze (Berl. Berichte 20, 411) und Acetophenon von Weißgerber (Berl. Berichte 36, 754) gewonnen.

Benzonitril ist im Teer, nämlich im Carbolöl, von Kraemer und Spilker (Berl. Berichte 23, 78) nachgewiesen worden. Man wies es nach dem D. R. P. 109 122 der A.-G. für Teer- und Erdölindustrie durch Verseifen mit Natronlauge vom spez. Gew. 1,4 in Gestalt von Benzoesäure, die sich durch Freisein von Chlor auszeichnet, zugute.

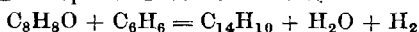
Von aliphatischen Kohlenwasserstoffen sind Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Decan, ferner Amylen, Crotonylen, Hexen und Hepten, von Hydrokörpern außer den schon oben erwähnten Hydrobenzol, Hydronaphthalin und Hydroacridin isoliert worden. Neuerdings hat man sogar ein Naphthen, das Nononaphthen, aufgefunden (Ahrens, diese Z. 1908, 1411).

Erkner bei Berlin.

Laboratorium der Rütgerswerke-A.-G., Abteilung A.-G. für Teer- und Erdölindustrie.

#### Berichtigung.

Im ersten Teile dieses Aufsatzes muß es auf S. 342 r. Sp. Z. 12 von oben statt



heißes:  $C_8H_8O + C_6H_6 = C_{14}H_{10} + H_2O$

## Über Konzentration von Schwefelsäure.

Von E. HARTMANN u. F. BENKER, Wiesbaden.

(Eingeg. d. 29./I. 1900)

Wir veröffentlichten in den Jahren 1903<sup>1)</sup> und 1906<sup>2)</sup> Aufsätze über Konzentrationsanlagen von

<sup>1)</sup> Diese Z. 16, 1150 (1903).

<sup>2)</sup> Diese Z. 19, 564 (1906).

Schwefelsäure spez. auch über unsere Konzentration System „Benker“.

Da wir diese Einrichtung inzwischen in manchen Teilen verbessert haben, wozu uns namentlich die Darstellung eines säurebeständigen Gusses und die Erfindung des Quarzglasess die Handhabe gaben, so möchten wir den damaligen Mitteilungen einige weitere folgen lassen, die allgemeines Interesse finden dürften.

Inzwischen hat auch der Gaillard'sche Konzentrationsapparat<sup>3)</sup>, den wir in unserer Abhandlung vom Jahre 1906 kurz berührten, Eingang gefunden; derselbe hat sich, wie uns von verschiedenen Seiten berichtet wird, gut bewährt. Die dieser Konstruktion anfänglich anhaftenden Übelstände, die namentlich in einer unreinen 66° Bé. Säure und in der großen Menge von resultierenden Destillaten beruhten, sind beseitigt, und es soll Gaillard auch gelungen sein, höchstkonzentrierte Säuren von 97—98% Monohydrat zu erzeugen; ob die bisherigen Resultate bereits ein abschließendes Urteil über den Gaillard'schen Apparat gestatten, ob die Volviclava dauernd den Einflüssen der heißen 66° Bé. Schwefelsäure widersteht, namentlich insoweit es sich um die unteren Teile des von Gaillard benutzten Turmes handelt, erscheint uns bei der Kürze der Zeit, in welcher dieser Apparat in Gebrauch ist, zweifelhaft, und ist weiteres abzuwarten.

Von den übrigen, in unserm letzten Aufsatz erwähnten Einrichtungen haben nur die Keßler'sche und die Krell'sche Konzentration ihre Stellung behauptet; von einer weiteren Einführung des Zannerschen Konzentrationsverfahrens D. R. P. 134 661 ist uns nichts bekannt geworden.

Erwähnen möchten wir dann noch die neueren Verfahren von Grosse-Leege, Billaucourt<sup>4)</sup>, dann von R. Evers in Förde bei Grevenbrück<sup>5)</sup>, ferner dasjenige von Otto Diefenbach in Darmstadt<sup>6)</sup>, sowie endlich das von L. Lange in Aachen<sup>7)</sup>. Diese zuletzt aufgeführten 4 Patente dürften bisher keinerlei Eingang in die Industrie gefunden haben.

Trotz der großen Vorzüge, die dem Gaillard'schen Apparat zweifelsohne anhaften, behauptet unsere Einrichtung, System „Benker“, ihren dauernden Platz, nachdem wir das früher von uns verwendete Porzellan gänzlich beseitigt haben und zu den oben erwähnten, durchaus säurebeständigen Materialien übergegangen und einige sonstige Verbesserungen eingeführt haben, die wir nachstehend berühren werden. Ja, das Benker-System hat vor allen Konzentrationsapparaten gewisse Vorzüge voraus, die ihm immer seine Stellung sichern werden; diese sind der geringe Brennstoffverbrauch in seiner jetzigen Ausführung, ferner der Umstand, daß sich die Einrichtung schon für geringe Leistungen unter Aufwand eines geringen Anlagekapitals durchaus rentabel treffen läßt, und daß wir verhältnismäßig sehr geringe Mengen von

<sup>3)</sup> Diese Z. 21, 796 (1908).

<sup>4)</sup> D. R. P. 176 379; diese Z. 20, 893 (1907).

<sup>5)</sup> D. R. P. 176 369; diese Z. 20, 1066 (1907).

<sup>6)</sup> D. R. P. 189 863; diese Z. 21, 796 (1908).

<sup>7)</sup> D. R. P. 188 901; diese Z. 21, 796 (1908).

Destillaten erhalten, die sich ohne sonderliche Schwierigkeiten bei der Konzentrationsanlage selbst wieder mit verarbeiten lassen. Was zunächst die Vorkonzentration angeht, so beheizen wir je 4 der vorhandenen 8 Bleipfannen getrennt durch die Abhitze der dazu gehörigen Kaskaden der Hauptkonzentration, wodurch sich eine vollkommenere Ausnutzung der Hitze ergeben hat, als es früher der Fall war. Ferner ist man durch diese Anordnung in der Lage, bei etwaigen Reparaturen einer Bleipfanne einer Kaskade mit den andern 4 Bleipfannen und der dazu gehörigen Kaskade ungestört weiterarbeiten zu können. Es wird also eine vollkommene Unterbrechung des Betriebs der Anlage bei einer derartigen Reparatur vermieden.

Die Pfannen selbst werden aus einem besonderen Qualitätsblei, dem sogen. „Krellblei“ hergestellt, welches nicht mehr dem jedem Schwefelsäuretechniker bekannten, plötzlichen Zerfall ausgesetzt ist, wenn die einzudampfende Säure eine gewisse Temperatur überschreitet. — Bei dem sogen. doppelt raffinierten Weichblei tritt dieser plötzliche Zerfall bei einer Temperatur zwischen 230–260° ein, bis 220° zeigt dieses Blei, mit konz. Schwefelsäure behandelt, keine sichtbare Gasentwicklung, von hier ab treten aber immer mehr Gasblasen auf, und bei 260° löst sich das Blei momentan unter heftigem Aufschäumen und unter Entwicklung von schwefliger Säure und Abscheidung von Schwefel auf, wobei die Temperatur bis 275° steigt.

Wir verweisen bzgl. der Einwirkung von Schwefelsäure auf das Blei auf die beachtenswerten und interessanten Arbeiten von Prof. Dr. Lunge und Ernst Schmid in dieser Zeitschrift 15, 642.

Das von uns benutzte Krellblei ist selbst bei stundenlangem Kochen mit 98% Schwefelsäure, also bis zur Temperatur von 320° nicht dieser plötzlichen Zerstörung ausgesetzt, und man kann mit Hilfe dieses Qualitätsbleis Schwefelsäure ohne allzu großen Bleiverschleiß bis zu 63° Bé. konzentrieren. Selbstverständlich ist durch diese Eigenschaft des Bleis und durch den Fortfall der häufigen Reparaturen eine erhöhte Leistung der Vorkonzentration bedingt.

Wie bereits oben erwähnt, haben wir das Porzellan gänzlich verlassen, da in diesem und der verhältnismäßig geringen Widerstandsfähigkeit desselben der einzige Übelstand unseres Systems zu erblicken war. Das Porzellan wurde unter der Einwirkung der heißen kochenden Säure nachdem die Glasur verschwunden war, verhältnismäßig stark angegriffen. Dazu kam ferner der Übelstand, daß sich bei unreinen, einzudampfenden Säuren Salze in den Schalen ausschieden und festbrannten, wodurch dann an diesen Stellen eine Überhitzung und eine ungleiche Ausdehnung des Porzellans eintrat, was einen Bruch der Schalen herbeiführte.

Diese durch vorstehende Umstände verursachten Brüche gaben aber Veranlassung zu vielfachen Betriebsunterbrechungen der Gesamtanlage, die ihren nachteiligen Einfluß auf die Leistung der letzteren und auf den Brennmaterialeinsatz verurteilten.

Seit Anwendung des Neutrалеisens für unsere Zwecke wurden alle diese Übelstände mit einem Schlag beseitigt.

Wir wiesen bereits im Jahre 1906 auf die guten

Resultate hin, welche uns dieses Material für gewisse Zwecke gegeben hat. Nachdem die Hubertushütte in Hohenlinde, eine Zweigniederlassung der Kattowitzer A.-G. für Bergbau und Eisenhüttenbetrieb in Kattowitz, die Fabrikation dieses Materials aufgenommen, hat dasselbe vielfache und ausgedehnte Anwendung gefunden; so dürfte das Neutrалеisen jetzt der säurebeständigste Eisenguß sein, welcher uns für die chemische Industrie zur Verfügung steht.

Weniger günstige Resultate waren unsererseits mit dem „Métallure“ französischen Ursprungs zu verzeichnen, während Schalen obigen deutschen Ursprungs bei verschiedenen Konzentrationsanlagen seit nunmehr 1½ Jahren in ständigem Betriebe sind, ohne daß eine nachweisbare Zerstörung oder nur ein Angriff festzustellen ist. Dabei ist die in diesen Schalen dargestellte 66° Bé. Säure wasserhell und von der in Platinapparaten dargestellten in der Qualität und im Aussehen nicht zu unterscheiden.

Wir sind mit den Abmessungen dieser Schalen systematisch vorgegangen, indem wir denselben zunächst die gleiche Form und den gleichen Durchmesser, wie die gleiche Tiefe der Porzellanschalen gaben, nämlich 300 mm l. W. oben gemessen und 130 mm Tiefe. Neuerdings haben wir den Durchmesser auf 320 mm und die Tiefe auf 165 mm erhöht; die Schalen erhalten hierdurch eine größere Kapazität, und die einzudampfende Säure verbleibt länger in denselben, wodurch die Leistung der Gesamtapparatur erhöht werden dürfte.

Endlich beheizen wir die Neutrалеisenschalen zum weitaus größten Teile direkt, indem wir die früheren Schamotteschalen, die zum Schutze der Porzellanschüsseln unbedingt erforderlich waren, durch einfache Schamotterringe ersetzt haben, auf welchen die Gußschalen mit ihrem oberen äußeren Rande aufsitzen, den Boden auf diese Weise freilassend; die Wärmeübertragung wird hierdurch eine wesentlich intensivere.

Wir führten bereits oben an, daß sich auch die von der Thermal Syndicate Ltd. in Newcastle-on-Tyne in den Handel gebrachten Quarzglasschalen für unsere Zwecke gut bewährt haben. Dieses zu vielfachen Zwecken in der chemischen Industrie benutzte Material besitzt die Eigenschaft, daß es, außer von Fluorwasserstoffsäuren und Phosphorsäuren von keinen anderen Säuren angegriffen wird, daß es ferner wegen seines niedrigen Ausdehnungskoeffizienten jedem plötzlichen und starken Temperaturwechsel widersteht, und daß es endlich hohe Temperaturen aushält, da der Schmelzpunkt über 1500° liegt.

Wir haben bis dahin und seit Oktober 1907 etwa 1200 Neutrалеisenschalen und 300 Quarzglasschalen in Anwendung gebracht, ohne daß uns irgend eine Klage über die Haltbarkeit derselben oder über die Qualität der erzeugten Schwefelsäure zugegangen wäre.

Auch für andere Zwecke ist das Neutrалеisen vorzüglich geeignet; so benutzen wir dasselbe zu unseren Konzentrationsanlagen für Salpetersäure nach dem Brulfer'schen Verfahren, was jetzt bei der Darstellung von Salpetersäure aus der atmosphärischen Luft große Beachtung findet.

Eine weitere Verbesserung unseres Schwefelsäurekonzentrationsapparates haben wir bzgl. der

Beheizung erreicht. Bei den früheren von uns benutzten Planrosten, und namentlich bei den 4 Feuerstellen jeder Kaskade, welche wir in den Jahren 1902 und 1903 vorsahen, und die dann später in einen einzigen größeren umgewandelt wurden, trat bei jedesmaliger Reinigung der Roste und beim Nachgeben von frischer Kohle eine große Menge von kalter Luft in den Feuerzug, die dann noch durch schlechtes Bedecken der Roststäbe bei unerfahrenen und unzuverlässigen Arbeitern erhöht und zu einer ständigen Quelle von ziemlich beträchtlichen Abkühlungen wurde. Bei der jetzt von uns benutzten Treppenrostfeuerung ist dieser Übelstand vollkommen beseitigt, und man ist auch in der Lage, minderwertige Steinkohlen, Braunkohlen usw. zu verbrennen, falls nicht, wie in verschiedenen Fabriken Rußlands und anderer Länder Torf, Holz oder Massut als Brennmaterial in Frage kommt.

Die Kühler für 66er Säure haben eine Vereinfachung erfahren. An den Deckplatten der Volvicankäle haben wir Verbesserungen vorgenommen und endlich auch den Rekuperator für das Destillat vereinfacht, indem wir statt des Kokes ein von den Deutschen Ton- und Steinzeugwerken A.-G. in

Charlottenburg dargestelltes granuliertes Material verwenden, was sich vorzüglich bewährt hat.

Durch diese vorstehend aufgeführten verschiedenen Verbesserungen ist es uns gelungen, unsere Einrichtung nunmehr zu einer sehr vollkommenen und brauchbaren zu gestalten. Wir bauen die Apparate mit einer Kaskade von 24 Schalen und ferner mit doppelten Kaskaden von 48 Schalen und erzielen in unserem Apparate jegliche gewünschte Stärke bis zu den höchstkonzentriertesten Säuren von 97 und 98% Monohydrat. Besondere Beachtung verdient unser Apparat zum Konzentrieren von Abfallsäuren aller Art, wie sie aus der Sprengstofftechnik, Farbenindustrie, Petroleumreinigung usw. resultieren.

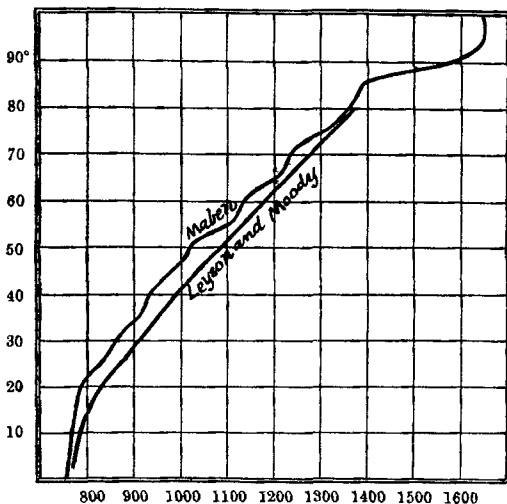
Von den weit über 100 Anlagen, die zurzeit in fast allen Industrieländern in Betrieb sind, dienen einige 20 dieser Regenerierung, wodurch eine billige, für gleiche Zwecke durchaus brauchbare, konz. Schwefelsäure wiedergewonnen wird; namentlich für die Regenerierung von Petroleumabfallsäuren findet unser Apparat neuerdings die vollste Beachtung, da diese eine der schwierigsten Aufgaben sein dürfte, die bei der Konzentration von Abfallsäuren in Frage kommen.

## Referate.

### I. 2. Analytische Chemie, Laboratoriumsapparate und allgemeine Laboratoriumsverfahren.

G. T. Moody und L. Th. Leyson. Die Löslichkeit von Kalk in Wasser. (J. Chem. Soc. 93/94, 1767 [1908].)

Nach früheren Versuchen schien es, als ob Kalk je nach der Art der Darstellung verschieden wasser-



löslich wäre. Bei der Titration der aus den einzelnen Kalkpräparaten unter gleichen Bedingungen hergestellten Kalklösungen mit Säure ergab sich ein

Unterschied im Säureverbrauch. Verff. haben erkannt, daß diese Erscheinung durch geringe, nicht entfernbare Verunreinigungen, die gleichfalls Säure binden, bedingt ist. Weiterhin haben sie feststellen können, daß man Kalk und Wasser sehr lange in Berührung lassen muß, daß man leicht übersättigtes Kalkwasser erhält, daß beim Filtrieren Kalk absorbiert wird, daß gefällter Kalk sich nicht vollständig auswaschen läßt. Verff. beschreiben dann eingehend das Verfahren und die Apparatur, um die Löslichkeit des Kalkes bei steigender Temperatur zu bestimmen. Die Löslichkeitskurve zwischen 25 und 80° stellt eine gerade Linie dar (vgl. Zeichnung).

Kaseltz.

Ercole Raffa. Über die Fällung von Ammonium-Magnesiumphosphat. (Gaz. chim. ital. 38, II, 557.)

Die Bestimmung des Magnesiums als Pyrophosphat ist nicht in allen Fällen zuverlässig; die Magnesiumlösung, zu welcher Natriumphosphat zur Fällung des Magnesium-Ammoniumphosphats zugefügt wird, ist fast immer stark ammoniakalisch behufs Bildung eines leicht abfiltrierbaren Niederschlages. In diesen Fällen bilden sich leicht andere komplexe Salze, welche bei Calcination  $Mg_3(PO_4)_2$  liefern. Ist aber im Gegenteil die Magnesiumlösung zu wenig ammoniakalisch, und enthält sie zu große Mengen Ammoniumsalze, so findet die Bildung von  $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$  statt, welches bei Erhitzen  $Mg(PO_3)_2$  liefert. In beiden Fällen können also Fehler auftreten. Nach Verf. erhält man das Doppelphosphat, das beim Glühen Pyrophosphat liefert, nur dann, wenn man in folgender Weise arbeitet. Als Reagens gebraucht man eine  $1/2$ -n. Lösung von  $Na_2(NH_4)PO_4$ , welche aus proportionalen Mengen