

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 377—380

Aufsatzteil

14. September 1915

Neuere Arbeitsmethoden zum Waschen und Destillieren von Flüssigkeiten¹⁾.

Von C. H. BORRMANN, Essen-Ruhr.

(Eingeg. 27./7. 1915.)

Als Wissenschaft ist die Chemie noch jung, denn noch Immanuel Kant war geneigt, sie nicht als Wissenschaft, sondern als Kunst anzusprechen; ihre praktische Betätigung dagegen reicht weit zurück bis in die Kulturanfänge des Menschengeschlechts. —

Ganz im Sinne Kants ist auch bis heute die Chemie in ihrer lebendigen Beziehung zur Natur eine Kunst geblieben, die trotz ihres ehrwürdigen Alters eine ganz erstaunliche Lebensfülle aufweist und immer von neuem junge starke Zweige zur Entfaltung bringt. Wenn wir aber näher untersuchen, woher die Chemie solche gewaltige Lebenskraft schöpft, so finden wir, daß vielfach die glückliche Vereinigung mit den jüngeren Wissenschaften die Ursache dieser reichen Fruchtbarkeit ist.

Besonders die neueren Errungenschaften der Physik und der Technik haben in Verbindung mit den lebensreifen Erkenntnissen der Chemie ganz neue, große Arbeitsgebiete und ungeahnte Möglichkeiten erschlossen, deren zukünftige Entwicklung sich heute natürlich noch gar nicht übersehen läßt.

Auch auf meinem Arbeitsgebiet, welches vornehmlich das Destillieren, Kondensieren und Absorbieren oder, allgemein gesagt, die Behandlung von Gasen, Dämpfen und Flüssigkeiten auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften umfaßt, haben die neuere physikalische Chemie und die moderne Apparatebaukunst einen entscheidenden und fruchtbaren Einfluß ausgeübt, und sie verursachten hier zum Teil bahnbrechende Umwälzungen, die wegen ihrer grundsätzlichen Bedeutung auch über den engeren Fachkreis hinaus Interesse verdienen und auch bereits gefunden haben.

Wenn ich daher auf Veranlassung Ihres Vorstandes heute als Ingenieur vor Sie hintrete, um Ihnen einige Mitteilungen aus meiner geistigen Werkstatt zu machen, so unterziehe ich mich dieser Aufgabe um so lieber, als ich hoffen darf, Ihnen einiges Neue und besonders auch für den Chemiker Interessantes bringen zu können.

In den chemischen Fabrikbetrieben finden wir heute noch sehr häufig recht primitive Arbeitsverfahren vorherrschend. Diese sind meistens dadurch entstanden, daß man die einfachen Laboratoriumsmethoden des Umrührens, Ausschüttelns oder Abdestillierens, welche man im Becherglas oder Glaskolben auszuführen gewohnt war, unbedenklich in den großen Maßstab der Praxis übertrug. Dabei mußte gleichzeitig die sorgfältige Beobachtung des Chemikers im Laboratorium durch die Aufmerksamkeit des mehr oder weniger ungeschulten Arbeiters ersetzt werden, damit die einzelnen Phasen der Prozesse richtig begrenzt, die Zusätze zu rechter Zeit, in passender Menge und Geschwindigkeit beigegeben werden u. a. m.

Auf solche primitiven Arbeitsmethoden sind wir aber heute in den meisten Fällen nicht mehr angewiesen, dank der Entwicklung unserer technischen Hilfsmittel. An Stelle der einfachen Übertragung einer periodischen Laboratoriumsmethode zum Lösen, Verdampfen, Extrahieren, Destillieren, Ausschütteln usw. in den Großbetrieb kann man heute stetige Arbeitsverfahren anwenden, die außer erheblichen Ersparnissen an Raum, Zeit und Betriebskosten die folgenden Vorzüge haben:

1. Bei kontinuierlichem Betriebe gelangen immer nur kleine Mengen auf einmal zur Verarbeitung, und doch werden infolge der stetigen Arbeit große Leistungen in verhältnismäßig kleinen Apparaten erzielt.

2. Nach einmaliger Einstellung und nebenhergehender, leicht durchzuführender Beobachtung werden die Produkte in stets gleichbleibender und höchst erreichbarer Reinheit gewonnen, unerwünschte Zwischenprodukte ev. ganz vermieden.

3. Dosierung und Regulierung lassen sich meist selbsttätig einrichten, werden also nach Möglichkeit dem bedienenden Arbeiter abgenommen, und letzterem wird dadurch eine mehr beaufsichtigende Tätigkeit zugewiesen.

4. Die Wärmewirtschaft läßt sich beim kontinuierlichen Betriebe erheblich günstiger gestalten.

Wir erschen schon aus diesen kurzen Andeutungen, welche Vorzüge die ununterbrochen arbeitenden Apparate mit sich bringen. Sie verdienen deshalb unsere größte Aufmerksamkeit und sollten überall, wo nur irgend angängig, eingeführt werden.

Ich möchte Ihnen heute einige neuere Arbeitsmethoden zum Waschen und Destillieren von Flüssigkeiten in stetigem Betriebe vorführen und hoffe, dadurch wohl auch manchem von Ihnen eine Anregung für die Lösung eigener Aufgaben bieten zu können.

Das Waschen von Flüssigkeiten mit Flüssigkeiten im Gegenstrom ist ein Problem, das in unserer Zeit immer größere Bedeutung gewinnt. — In der Praxis tritt es uns entgegen beim Waschen des Benzols und anderer Körper mit Natronlauge und Schwefelsäure, beim Raffinieren des Petroleums durch Waschen mit SO₂ zwecks Ausscheidung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe — nach Edeleanu, beim Nitrieren von Benzol, Toluol, der Phenole, Amine und anderer Körper, bei der Herstellung von Carbonsäure aus Steinkohlenteerdestillaten und bei vielen anderen derartigen Prozessen, die heute noch sehr umständlicherweise durch Rühren, Schütteln usw. im Großbetriebe durchgeführt werden.

Ein interessantes Beispiel hierfür bietet das Raffinieren von Paraffinöl aus der Braunkohlenteerdestillation. Dieses Öl enthält einen ziemlich großen Bestandteil an Phenolen, Kreosoten, Harzen, Säuren usw., welche durch Destillation nicht zu entfernen sind, da die Siedekurve dieser Beimischungen mit derjenigen des reinen Paraffinöls ziemlich eng zusammenfällt.

Man war also gezwungen, die Phenole usw. durch Auswaschen des Rohöls mit Natronlauge und Schwefelsäure in großen verbleiten Rührwerkskesseln zu beseitigen. Die hierbei entstehende Abfallsäure war wertlos und bildete ein unangenehmes Nebenprodukt.

Nach einem neueren Verfahren (D. R. P. 232 675) kann man das Paraffinöl von den Phenolen bzw. Kreosoten dadurch trennen, daß die letzteren mit Alkohol herausgewaschen werden. Der Alkohol hat nämlich die Eigenschaft, die Phenole leichter zu lösen als das Paraffinöl. Wenn man also das rohe Öl mit Alkohol mehrfach ausschüttelt und das Gemisch ruhig absitzen läßt, so trennt es sich in zwei Schichten: eine Phenol-Alkohollösung, welche leichter ist und oben schwimmt, und eine schwerere, die das reine kreosotfreie Paraffinöl mit wenig Alkohol enthält. Wenn man beide Flüssigkeitsschichten voneinander scheidet und jede für sich durch Abdestillieren von dem darin gelösten Alkohol befreit, so erhält man das reine Paraffinöl auf der einen und die Extrakte auf der anderen Seite, während der als Lösungsmittel dienende Alkohol durch Kondensation zurückgewonnen und wieder zum Lösen benutzt werden kann.

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der 4. Monatsversammlung des Bezirksvereins Rheinland-Westfalen, am Sonnabend den 24. Juli 1915, in Bochum, Hotel Middelman.

Dieses Verfahren bietet also die Möglichkeit, ohne Schwefelsäure und Natronlauge eine scharfe Trennung der beiden Komponenten vorzunehmen. Allein das Verfahren ist in dieser primitiven Arbeitsweise ziemlich umständlich auszuführen und mit großen Verlusten an Alkohol verbunden, so daß es niemals in den praktischen Betrieb hätte Eingang finden können ohne Benutzung der sinnreichen Apparatur, welche in Fig. 1 dargestellt ist.

Diese Apparatur besteht aus drei kontinuierlich arbeitenden und durch Rohrleitungen miteinander verbundenen Kolonnenapparaten nach Patent Dr. Kubierschky.

Kolonne B ist eine sog. Waschkolonne, in welcher das Ölgemisch mit Alkohol ausgewaschen wird. C und D sind zwei Destillierkolonnen, welche zum Abtreiben und Wiedergewinnen des Alkohols dienen.

Das Waschen des Ölgemisches mit Alkohol geschieht nun auf eine neuartige stetige Weise im sicheren Gegen-

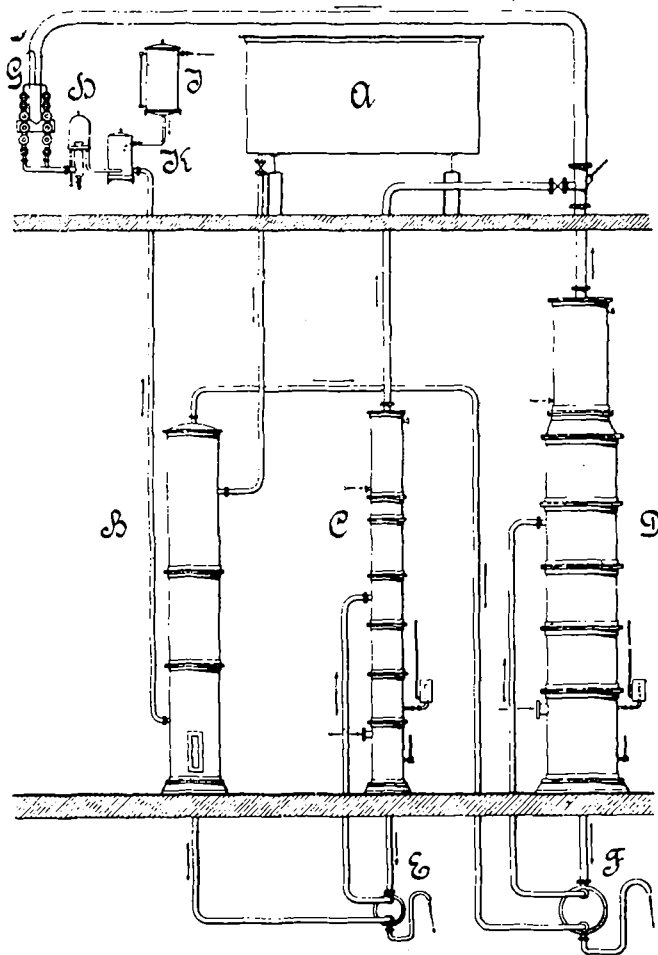


Fig. 1.

strom, und ich möchte hierbei gleich erwähnen, daß sich diese interessante Methode vorzüglich bewährt hat und sehr vielseitig anwendbar ist.

Sie besteht darin, daß man die ganze Waschkolonne mit dem spezifisch leichteren Lösungsmittel, dem Alkohol, anfüllt und ihn von unten nach oben langsam hindurchströmen läßt, während von oben nach unten das schwerere Ölgemisch (spez. Gew. 0,905) in guter Verteilung durch den Alkohol hindurchgeleitet wird. Die Verteilung wird durch den besonderen Einbau der Waschkolonne bewirkt, der das Ölgemisch immer wieder in Tropfen zerteilt, welche durch den Alkohol hindurch „zerflatternd“ nach unten sinken. Diese Öltropfen geben ihre leichter löslichen Bestandteile an Alkohol ab und werden so häufig durchgewaschen, daß sie schließlich als reines etwas alkoholhaltiges Paraffinöl im Unterteil der Kolonne B anlangen und sich dort zu Boden setzen.

Der Alkohol dagegen nimmt auf seinem Wege durch die einzelnen Kammern des Apparates nach oben die Phenole

in gelöster Form auf und reichert sich immer mehr mit diesen an, bis er schließlich aus dem oberen Deckelstutzen von B als Extrakt-Alkohollösung austritt.

Das unten sich ansammelnde reine Paraffinöl, das etwas Alkohol gelöst enthält, besitzt ein spez. Gewicht von 0,878 und strömt erst durch den Wärmeaustauscher E, ehe es in die Paraffinkolonne C in mittlerer Höhe einläuft. Hier wird mittels Dampfdestillation der Alkohol abgetrieben, so daß aus C unten reines Paraffinöl abläuft.

Die Extrakt-Alkohollösung (spez. Gew. 0,856) läuft aus dem Deckelstutzen von B über nach D, unter Vorwärmung in F. In der Destillierkolonne D wird ebenfalls der Alkohol abgetrieben, und unten verlassen den Apparat die extrahierten Phenole usw., während die oben aus C und D austretenden Alkoholdämpfe im Kondensator G niedergeschlagen und durch den sichtbaren Überlauf H und das Alkoholgefäß K der Waschkolonne B in geschlossenem Kreislauf wieder zugeführt werden.

Die Verluste an Alkohol werden aus dem Zusatzgefäß J selbsttätig ersetzt. Diese Verluste sind sehr gering und betragen beim regelmäßigen Betriebe weniger als 1% der verarbeiteten Rohölmenge.

Auf seinem Wege durch die Waschkolonne ändert aber der Alkohol sein spez. Gewicht. Beim Eintritt hat er bei der hier angewendeten Verdünnung ein spez. Gewicht von 0,825, die oben austretende Extrakt-Alkohollösung dagegen von 0,856. Es ist also erklärlich, daß bei der sehr langsamen Aufwärtsbewegung der Flüssigkeit in einem Apparat gewöhnlicher Bauart die schwerere Extraktlösung stets das Bestreben haben würde, nach unten zu sinken, so daß falsche Strömungen sehr bald jede Gegenstromwirkung vereiteln würden.

Hier wird nun mit großem Vorteil das bekannte Kubierschky'sche Prinzip angewendet, welches darin besteht, daß man die schwerer werdende Flüssigkeit in den einzelnen Abteilungen des Apparates stets von oben nach unten führt.

In Fig. 2 ist ein Teil einer Kubierschky'schen Kolonne im Schnitt gezeichnet. Die Kolonne ist in einzelne Kammern eingeteilt, welche durch besondere Verbindungsrohre oder Kanäle in offener Verbindung stehen. Die Kammerböden sind so ausgebildet, daß sie nur der schwereren Flüssigkeit, dem rohen Ölgemisch, den Durchgang in möglichst guter Verteilung von oben nach unten gestatten. Wenn die in der Kolonne von unten nach oben in der Pfeilrichtung aufsteigende leichtere Flüssigkeit auf diesem Wege spezifisch schwerer wird, so tritt dieses Schwererwerden niemals plötzlich auf, sondern stufenweise von Kammer zu Kammer, d. h. die in jede Kammer neu eintretende Flüssigkeit ist stets leichter als die schon darin befindliche und erst recht leichter als die aus der Kammer austretende.

Wenn man nun die frisch hinzukommende Flüssigkeit in jede Kammer durch besondere Rohre oder Kanäle stets oben einführt und nur unten wieder hinausläßt, so werden immer die leichteren Flüssigkeitsschichten über den schwereren schwimmen und sich ziemlich gleichmäßig über den ganzen Querschnitt des Apparates verteilen. Sie werden mit der Zunahme ihres Gewichts schichtenweise nach unten sinken, und zwar schneller oder langsamer, je nach der nachströmenden Menge. Kein Flüssigkeitsteilchen kann eher als das andere den Reaktionsraum durchschreiten, ohne in gleicher Weise durchgewaschen und schwerer geworden zu sein, weil eben das leichtere Teilchen niemals in einer schwereren Flüssigkeit untersinken kann. Hierdurch erklärt sich die außerordentlich gleichmäßige und sichere Wirkung der Kubierschky'schen Kolonnen.

In jeder der einzelnen Kammern der Waschkolonne vollzieht sich dieses Spiel aufs neue, und außerdem sind in jeder Kammer noch vier Roste angebracht, welche von beiden

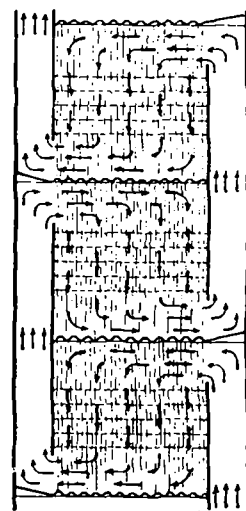


Fig. 2.

Flüssigkeiten in gleicher Richtung passiert werden müssen, wobei ein wiederholtes sehr inniges Durchwaschen stattfindet, ohne daß hierbei Rührer oder andere mechanische Mittel verwendet werden.



Fig. 8.

Auf diese Weise werden beide Flüssigkeitsströme in einzelnen hintereinander geschalteten Gleichstromstufen so durcheinander hindurchgeleitet, daß das Ergebnis schließlich eine sehr vollkommene und sichere Gegenstromführung darstellt. Die nahezu erschöpfte Rohflüssigkeit wird im unteren Teil stets mit dem frischen Lösungsmittel gewaschen, und andererseits steht das nahezu gesättigte Lösungsmittel in der obersten Kammer stets mit frischer Rohflüssigkeit in Berührung, so daß die denkbar vollkommenste Ausnutzung gewährleistet ist.

Die Erfahrung hat gelehrt, daß bei richtiger Wahl der Geschwindigkeiten jeder gewünschte Grad der Auslösung erreichbar ist.

Wie aus den angegebenen Zahlen ersichtlich ist, beträgt die Differenz der spezifischen Gewichte der beiden Lösungen in *B* nur 0,022. Trotzdem findet eine vollständig scharfe Scheidung statt, ohne daß Zwischenprodukte entstehen.

Schwefelsäure und Natronlauge werden überhaupt nicht gebraucht, und der Extrakt wird als ein sehr wertvolles, neues Produkt für sich restlos gewonnen.

Wieviel sicherer und besser aber eine derartige Anlage im Dauerbetriebe arbeitet gegenüber den sorgfältigsten Laboratoriumsversuchen, läßt sich daraus erkennen, daß bei letzteren der Alkoholverbrauch auf je 1 kg Rohöl nicht unter 2 kg gebracht werden konnte, während im Großbetriebe auf 1 kg Öl nur 0,7 kg Alkohol im Umlauf sich befinden.

Die Betriebskosten betragen mit allen Unkosten, Verzinsung, Abschreibung, Bedienung usw. nur 0,70 M auf 100 kg Rohöl. In Fig. 3 ist eine solche Apparatur abgebildet. Fig. 4 zeigt die neueste Ausführung, bei welcher die direkte Dampfzuführung zum Abdestillieren des Alkohols durch indirekte Heizung mittels der kontinuierlichen Heizkörper *M* und *N* ersetzt ist.

Auf Grund der günstigen Ergebnisse der ersten Anlage haben die A. Riebeck'schen Montanwerke, Halle a. S., bereits drei weitere Anlagen dieser Art nachbestellt, von denen die zweite bereits seit Pfingsten d. J. in Betrieb ist. Jede Anlage verarbeitet ca. 1500 kg Rohöl in der Stunde.

Ein anderes Anwendungsbeispiel ist in Fig. 5 dargestellt. Auch hier ist ein älteres, sehr umständliches Verfahren durch eine ganz neue Arbeitsmethode (D.R.P.) ersetzt worden. Bei der Anilinfabrikation

entstehen wässrige Brühen, die entsprechend der Löslichkeit des Anilins in der betreffenden Lauge noch Anilin enthalten, das sich in der Ruhe nicht mehr absetzt.

Bisher hat man diese Anilinreste, welche 3—8% der Lauge betragen können, dadurch gewonnen, daß man die Laugen zum Teil verdampfte, wobei auf ca. 4 kg Wasserdampf 1 kg Anilindampf mit überdestilliert. Man erhält auf diese Weise ein Destillat mit ca. 20% Anilingehalt, aus dem ein Teil des Anilins in der Ruhe sich absetzt, während der anilinhaltige wässrige Teil des Destillates wieder zur Verdampfung zurückkehrt. Der ganze Prozeß war also ziemlich langwierig und kostspielig in bezug auf den Wärmeverbrauch. Eine erheblich vorteilhaftere Lösung dieser Aufgabe ermöglicht die in Fig. 5 dargestellte Apparaturgruppe.

Bei dieser Anlage wird die anilinhaltige Lauge in einer Washkolonne *A* mittels Benzol im kontinuierlichen Gegenstrom gewaschen in gleicher Weise wie vorher beschrieben. Das Benzol löst das Anilin heraus und wird in dem Trennapparat *C-D* durch Destillation wieder von dem hochsiedenden Anilinöl getrennt. Letzteres läuft unten bei *r* rein ab, während die abgetriebenen Benzoldämpfe im Kondensator *F* niedergeschlagen werden. Nach Abscheidung des Wassers in *G* wird das Benzol dem Waschprozeß wieder zugeführt.

Die Anordnung des Nachverdampfers *E* ermöglicht es, die restlose Abtreibung des Benzols aus dem Anilin schon bei 148° zu erreichen, ohne bis zum Siedepunkt des Benzols (180°) erhitzen zu müssen, so daß Dampf von ca. 6 Atm. für den Betrieb der Anlage genügt.

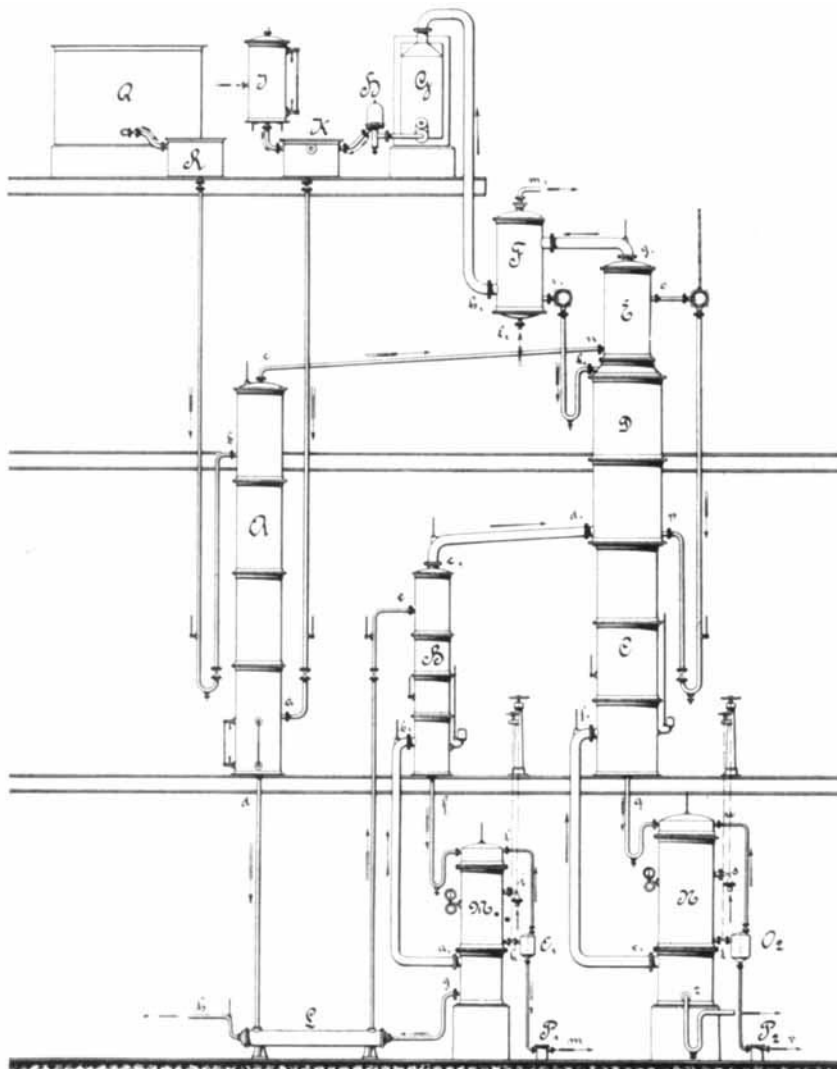


Fig. 4.

Die unten aus der Washkolonne *A* ablaufende anilinfreie Lauge hat dafür etwas Benzol gelöst (bis zu 0,75%) und wird deshalb ebenfalls über eine Destillierkolonne *B* geleitet, in der das Benzol abdestilliert und mit den Benzoldämpfen aus *C-D* vereinigt wird zwecks Wiedergewinnung.

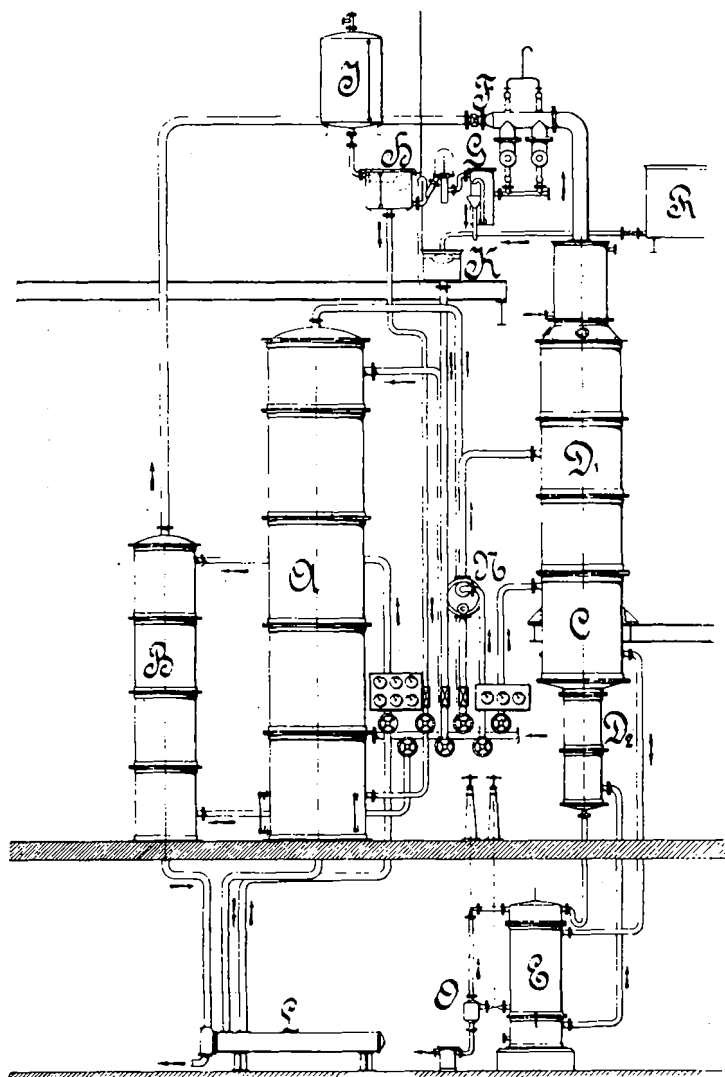


Fig. 5.

Die entbenzolierte Lauge gibt ihre Flüssigkeitswärme im Wärmeaustauscher L ab und läuft gekühlt weg.

Die Anlage verarbeitet im Dauerbetrieb stündlich 8 cbm Lauge, und zu ihrer Bedienung genügt im Notfall ein Mann.

(Schluß folgt.)

Brand feuergefährlicher Flüssigkeiten durch Blitzschlag und Verhütungsmaßregeln.

Von Dr. FRITZ BENNIGSON, Berlin-Wilmersdorf.

(Eingeg. 7./8. 1915.)

Ein gewaltiger Spiritusbrand in Königsberg in den ostelbischen Spritwerken an der Fuchsberger Allee hat über eine Woche hindurch die Mannschaften der städtischen Feuerwehr unter Oberleitung des Branddirektors Matthes auf dieser Brandstätte festgehalten. Um das in den Spiritustanks in der ersten Zeit weithin sichtbare, dann nach und nach schwächer werdende Feuer zu löschen, hat es fortgesetzter Bemühungen bedurft, denn von einer eigentlichen Löscharbeit bei diesem rauchlosen Dauerbrande konnte bei- nahe nicht gesprochen werden, da es sich in der Hauptsache um die unausgesetzte Verdünnung und Abkühlung der in dem großen Spiritustank enthaltenen Flüssigkeit gehandelt hat, die zum großen Teil in die auf dem Nachbarterrain angelegten Gräben abgeleitet werden mußte. Auf diese Weise sank die Temperatur und damit die Entwicklung der entflammaren Dämpfe, bis schließlich auch die letzten über dem Tank noch hin und her huschenden Flämmchen erloschen, und damit der 7 Tage dauernde Brand sein Ende fand.

Nach Aussage einiger im Hofe der Anlage anwesenden Personen scheint es erwiesen zu sein, daß ein Blitzstrahl das Dach eines Tanks mit einer Million Liter Spiritus darin getroffen hat. Eine Minute später sei eine mächtige, blaugelbe Flamme haushoch empor geschossen. Die Haupt-

gefahr bestand nun darin, daß die Eisenwände der brennenden Tanks mit ihren mit Pappe belegten Dachkonstruktionen bersten konnten; in diesem Falle wäre die ungeheure Spiritusmenge trotz der die Tanks schützenden Erdumwallungen übergelaufen und ein Unglück von vielleicht unabsehbaren Folgen, da auch in der Anlage verschiedene kleine Tanks mit Benzinvorräten aufgestellt sind, entstanden. Um dieser Katastrophe vorzubeugen, ließ Herr Branddirektor Matthes die sämtlichen Rohre der Automobil- und Dampfspritze sowie eine Anzahl Handdruckspritzenrohre hochführen und unausgesetzt Wasser geben, um die Tanks, in denen der Spiritus unter deutlich vernehmbarem Poltern brodelte, zu kühlen. Die Flammen der brennenden Spiritusgase riefen nur während der Dunkelheit gegen den Himmel eine rote Glut hervor, während am Tage eine Rauchentwicklung nicht sichtbar war, so daß die mehrere Zentimeter dicken Wasserstrahlen der Dampfspritze anscheinend wirkungslos in das Feuer hineinzuprasseln schienen. Der Schaden, welcher hier angerichtet ist, läßt sich mit Bestimmtheit zur Stunde noch nicht angeben, dürfte aber nach Schätzung von Sachverständigen mindestens eine halbe Million Mark betragen. Beteiligt sind daran 12 Versicherungsgesellschaften, die ostelbischen Spritwerke und in ganz erheblichem Maße auch der Steuerfiskus, dem für jeden durch den Brand vernichteten Liter Spiritus die Steuer von 0,25 M entgeht. Daneben ist der Materialschaden, den der Brand hervorgerufen hat, nicht unbedeutend, da auch die Nachbaranlagen Risse und Sprünge erlitten haben, und das umgebende Mauerwerk beschädigt ist.

Daß eine wirksame Verhütung solcher Katastrophen, wie wir sie hier wieder einmal erlebt haben, durch die bisherigen polizeilichen und berufsgenossenschaftlichen Vorschriften über die Aufbewahrung feuergefährlicher Flüssigkeiten nicht erreicht werden kann, ist wieder einmal bewiesen. Denn gegen Blitzgefahr und die Gefahren, die durch Selbstentzündung und durch elektrische Erregungen entstehen, sind eben die bisherigen Bestimmungen unvollständig und veraltet, und es ist schließlich einerlei, ob eine weite oder eine enge Schutzzone verlangt wird, große oder kleine Mengen in der Nähe menschlicher Arbeits- und Verkehrsstätten zugelassen werden, brennen und explodieren kann es, solange eine Zündung möglich ist, in jedem Falle, und nur die Größe der Katastrophe ist ev. verschieden. Unvergeßlich ist wohl allen, die für diese Fragen wirkliches Interesse haben, der große Brand im Hafen von Antwerpen, bei welchem die Explosion 25 km gehört wurde; der Schaden ist auf ca. 7 Mill. Mark geschätzt, und ca. 25 Menschen sind getötet oder verunglückt. Ein schweres Unrecht würde es also sein, die Ansammlungsstätten großer Mengen feuergefährlicher Flüssigkeiten als harmlos hinzustellen, während in Wirklichkeit bei der jetzigen Aufbewahrungsart die schwersten Gefahren damit verbunden sind. Die Mittel, die die moderne Technik zur absoluten Sicherung von Vorräten feuergefährlicher Flüssigkeiten gegen Brand- und Explosionsgefahren, auch bei Blitzschlag liefert, dürften daher von besonderem Interesse sein.

Geradezu hervorragende Leistungen auf diesem Gebiete, die ja auch bei allen Fachkreisen Anerkennung gefunden haben, sind niedergelegt in den Patenten der Herren Martini und Hüneke. Nicht nur für alle gewerblichen und privaten Bedürfnisse, sondern auch für die verschiedenen Industrien und die großen Umschlaglager in den Häfen sind hier die sämtlichen Vorbeugungsmaßnahmen wohl ausnahmslos zu finden. Eine besonders interessante Anlage nach diesem Verfahren hat ja auch kürzlich der Magistrat der Stadt Berlin inmitten der Reichshauptstadt dadurch geschaffen, daß er im neuerbauten Osthafen eine Million Liter der verschiedenartigsten feuergefährlichen Flüssigkeiten eingelagert hat in ca. 60 Einzeltanks zur Vermietung an die verschiedenen Verbraucher. Es ist infolgedessen wohl dringend zu wünschen, daß diese Sicherheitsmaßnahmen, die inzwischen auch bereits über die ganzen Kulturstaten Verbreitung gefunden haben, besonders in den Festungen, wo feuergefährliche Flüssigkeiten vorrätig gehalten werden müssen, zur Sicherstellung derselben für wichtige Verbrauchsfälle und ebenso zum Schutze für Leben und Gut Anwendung finden. [A. 96.]

Zeitschrift für angewandte Chemie

I. Band, Seite 381—388

Aufsatzteil

21. September 1915

Neuere Arbeitsmethoden zum Waschen und Destillieren von Flüssigkeiten.

Von C. H. BORRMANN, Essen-Ruhr.

(Schluß von S. 380.)

Als drittes Beispiel möchte ich eine Nitrieranlage vorführen. Der Nitrierprozeß besteht bekanntlich in der Anlagerung von einer oder mehreren Nitrogruppen an Kohlenwasserstoffverbindungen an Stelle von Wasserstoff und wird derart ausgeführt, daß man die flüssigen Kohlenwasserstoffverbindungen mit Salpetersäure zusammenrührt im Beisein von Schwefelsäure. Auch zu diesem ziemlich gefährlichen Prozeß werden noch heute überall Rührwerkskessel verwendet, welche mit dem betreffenden Ausgangsmaterial (Benzol, Toluol, Phenole usw.) beschickt werden. Dann wird die Mischsäure unter ständigem Rühren langsam zugegeben, unter gleichzeitiger Abführung der Reaktionswärme mittels einer eingebauten Kühlvorrichtung.

Nach Beendigung der Reaktion läßt man dann die Abfallsäure absitzen und zieht sie ab, während das gewonnene Nitrat in andere Apparate übergeleitet und dort gereinigt oder weiter verarbeitet wird.

Dieser Prozeß ist ganz besonders von der gewissenhaften Bedienung abhängig, weil sich leicht unerwünschte Zwischenprodukte bilden, und außerdem ein geringes Versehen des Arbeiters sehr gefährliche Folgen haben kann. Sie erinnern sich gewiß noch alle der Explosion am 26./2. 1914 in der Nitrobenzolfabrik der A.-G. für Anilinfabrikation in Rummelsburg, die 11 Menschenopfer forderte, nur weil der bedienende Arbeiter das Rührwerk zu spät in Betrieb gesetzt und wahrscheinlich auch die Kühlwasserleitung nicht angestellt hatte.

Auch die Vergiftungsgefahr ist bei derartigen Prozessen so groß, daß man das Umfüllen der Flüssigkeiten, wie es der periodische Betrieb mit sich bringt, mit allen Mitteln vermeiden sollte.

Fig. 6. stellt die Ausführung einer Nitrobenzolanlage dar, welche nach ganz neuen Grundsätzen für kontinuierlichen Betrieb durchgebildet ist.

Diese Anlage besteht aus drei Kolonnenapparaten I, II und III, welche so miteinander verbunden sind, daß die zu verarbeitenden Flüssigkeiten die einzelnen Kolonnen ohne Unterbrechung nacheinander durchströmen. Als bewegendende Kraft dient nur der geringe Flüssigkeitsüberdruck, der durch die sinngemäße Anordnung der einzelnen Apparateile hervorgerufen wird. Pumpen und andere mechanisch bewegte Teile sind innerhalb der Apparatur überhaupt nicht vorhanden. Die Rohmaterialien, Benzol und Mischsäure, fließen der Nitrierkolonne I in ununterbrochenem Strome aus den Vorratsbehältern A und B zu, und zwar tritt das Benzol bei a unten in die Waschkolonne ein und erfüllt diese vollständig bis zu dem sichtbaren Überlauf D. Die Mischsäure dagegen fließt bei b oben in die Kolonne ein und sinkt infolge ihres höheren spezifischen Gewichts durch die Benzolfüllung der Kolonne fein verteilt nach unten. Auf diesem Wege findet die gewünschte Reaktion mit dem aufwärtssteigenden Benzol im Gegenstrom statt, so daß die zurückbleibende Abfallsäure sich am Boden der Kolonne ansammelt und durch den Flüssigkeitsüberdruck in den Behälter C fortgedrückt wird, während das erhaltene rohe Nitrobenzol durch den

sichtbaren Überlauf D nach der Kolonne II abläuft. Das rohe Nitrobenzol enthält noch Spuren von Säure sowie einen Überschuß von ca. 10% an Benzol, um die Bildung von Dinitrobenzol zu vermeiden.

Zur Herstellung von reinem Nitrobenzol wird deshalb das in der Nitrierkolonne erzeugte Rohprodukt zunächst in einer Nachwaschkolonne II selbsttätig mit Wasser ausgewaschen. Auch die Kolonne II ist mit einem Spezialeinbau versehen. Sie wird mit Wasser gefüllt, und das rohe Nitrobenzol durch das sehr langsam nach oben strömende Wasser unter feiner Verteilung hindurchgeleitet; infolge seines höheren spez. Gewichts sammelt es sich, durch einen Flüssigkeitsstand von außen erkennbar, im Unterteil der Kolonne II an und gelangt, durch das Ventil e regulierbar, in die Destillierkolonne III. In der Kolonne III wird der Benzolüberschuß durch den bei g einströmenden Wasserdampf abdestilliert und gelangt nach erfolgter Kondensation in E und F bei i zum Ablauf, während das jetzt vollständig gereinigte Nitrobenzol bei l heiß aus der Kolonne III abläuft, in dem Kühler G abgekühlt wird und durch den sichtbaren Überlauf H zum Abfluß nach der Scheideflasche K gelangt.

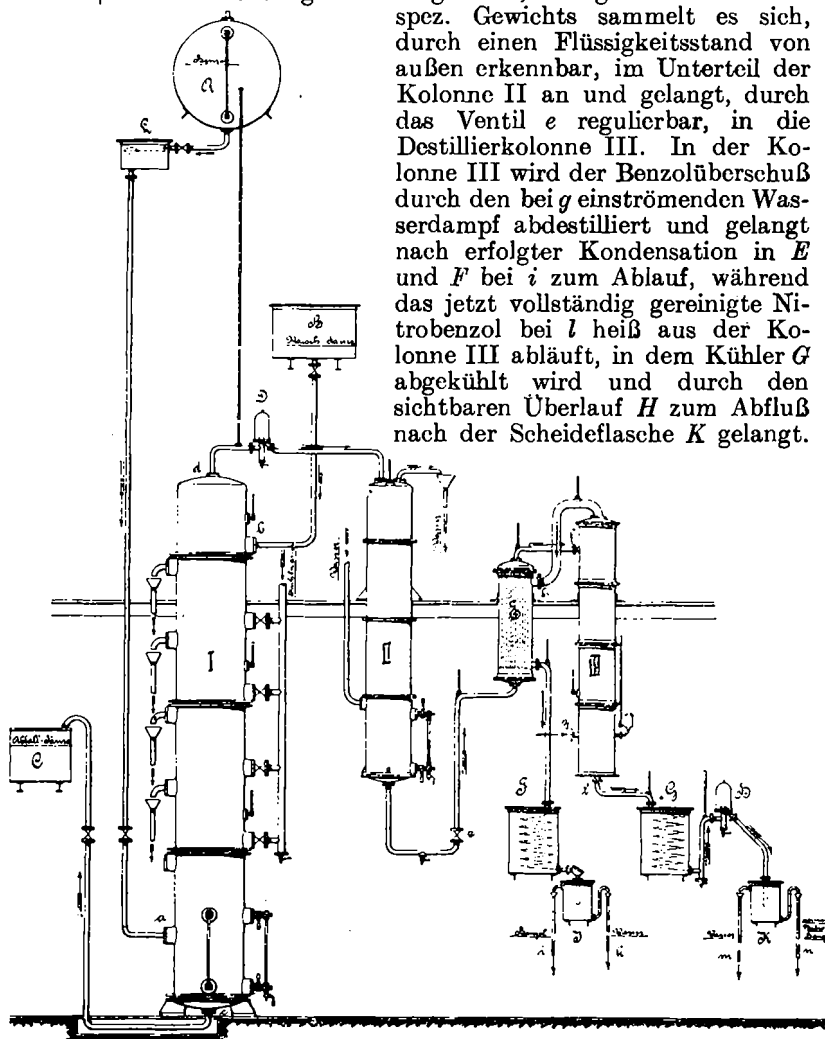


Fig. 6.

Hier wird das von der Dampfdestillation herrührende Wasser geschieden, so daß bei n reines Nitrobenzol als fertiges Produkt den Apparat kontinuierlich verläßt. Die Arbeitsweise des Apparates ist also nach einmaliger Einstellung eine völlig kontinuierliche und selbsttätige. Die Kontrolle erfolgt durch wenige Thermometer sowie durch die bei D eingehängte Spindel. Ein gefährlicher Überdruck kann in dem Apparat überhaupt nicht eintreten.

Die Nitrierkolonne I wird in ihrem mittleren Teile durch vier eingebaute Kühlschlangen mittels Wasser gekühlt, und zwar ist jede der vier Schlangen für sich regulierbar. Diese Regulierung kann auch automatisch mittels elektrischer Übertragung von den eingebauten Thermometern aus erfolgen.

Die innere Einrichtung der Nitrierkolonne I ist in Fig. 7 dargestellt. Durch die Pfeile im unteren Teile ist ersichtlich, auf welche Weise das Benzol in der Kolonne aufwärts steigt und dabei die Mischsäure wiederholt auswäscht, welche in dem Ringraum zwischen den inneren und äußeren Zirkulationsrohren in feiner Verteilung herabsinkt. Das Benzol wandelt sich auf dem Wege durch die Kolonne in das erheblich schwerere Nitrobenzol um, und aus diesem Grunde ist hier das K u b i e r s c h k y s c h e Prinzip mit großem Vorteil zur Anwendung gebracht.

Die beiden Flüssigkeiten, Benzol und Mischsäure, werden im vollkommenen Gegenstrom gegeneinander geleitet, so daß das am Fuße der Kolonne ankommende, erschöpfte Säuregemisch stets mit frischem Benzol in Berührung

kommt, während andererseits das erzeugte Nitrobenzol im oberen Teil der Kolonne stets mit frischer Mischsäure behandelt wird. Da die Mischsäure immer nur in geringen Mengen in der Kolonne vorhanden ist, so gestaltet sich der Betrieb gänzlich gefahrlos.

Infolge der ruhigen und langsamen Wascharbeit in der Kolonne tritt gleichzeitig eine sehr gründliche Scheidung der Flüssigkeiten nach ihrem spez. Gewicht ein, so daß oben nur rohes Nitrobenzol und unten nur Abfallsäure aus der Kolonne austritt. Nach einmaliger Einstellung werden diese beiden Produkte stets in gleichmäßiger Beschaffenheit gewonnen; eine Nachoperation wie bei anderen Apparaten ist überhaupt nicht erforderlich. Der Gang der Reaktion ist an dem erzeugten rohen Nitrobenzol, d. h. an der Dichte dieser Flüssigkeit durch die bei *d* (Fig. 6) eingehängte Spindel dauernd zu erkennen, und hiernach wird das Mischungsverhältnis zwischen Benzol und Mischsäure eingestellt bzw. reguliert. Durch die systematische Arbeit dieses Apparates wird der Säureverbrauch beim Nitrierprozeß erheblich vermindert, und es empfiehlt sich ferner, die bei *c* (Fig. 6) ent-

fallende Abfallschwefelsäure jeweils wieder mit Schwefelsäureanhydrid anzusteifen, um möglichst wenig Abfallsäure zu erhalten.

In ganz ähnlicher Weise wie die Nitrierung des Benzols läßt sich auch die Nitrierung des Toluols mit diesem Apparat durchführen, ja es ist sogar möglich, die dreifache Nitrierung des Toluols bis auf Mono-, Bi- und schließlich Trinitrotoluol in einem einzigen Kolonnenapparat durchzuführen, bei entsprechend langsamem Gange der reagierenden Flüssigkeiten. Auch das Waschen des fertigen Tri kann in einer unmittelbar angegliederten Waschkolonne II erfolgen, ohne daß die immerhin gefährlichen und giftigen Nitrate den Apparat verlassen, also ohne jede Betriebsgefahr.

Ferner wird durch die sichere Gegenstromarbeit der Kolonnenapparate die Bildung des unerwünschten Metanitrotoluols verhindert, weil das frische Toluol stets nur mit Nitriersäure in Berührung kommt, die fast völlig erschöpft ist. Der Prozeß verläuft also auch sehr vollkommen.

Wenn man dagegen in Betracht zieht, in wie umständlicher, teurer und gefahrvoller Weise noch heute derartige Arbeitsprozesse durchgeführt werden, so wird man mir zustimmen müssen, daß auf diesem Wege zahlreiche Betriebe noch sehr erheblich verbilligt und verbessert werden können. Es ist natürlich nicht immer ganz einfach, für jede Aufgabe eine sinngemäße Lösung zu finden; doch zeigen die bisherigen Versuche und Erfahrungen auf diesem Gebiete den einzuschlagenden Weg in den meisten Fällen mit großer Sicherheit an.

Die vorstehenden Beispiele haben gezeigt, wie wichtig die Beachtung der spez. Gewichte der betreffenden Flüssigkeiten und die Änderung ihrer Schwere für die glatte und sichere Durchführung eines stetigen Gegenstrombetriebes ist. Dasselbe gilt aber in gleichem Maße für die Behandlung von Gasen und Dämpfen in Kühlern und Waschern, Destillier- und Rektifizierapparaten, Kondensatoren usw., in denen eine Flüssigkeit mit Gasen oder Dämpfen in möglichst innige Berührung gebracht werden soll.

Beim Waschen und Kühlen von Gasen tritt stets eine Erhöhung des spez. Gewichtes der Gase ein. In einem einfachen Rieselwascher, der meistens mit Holzchorden ausgefüllt wird, ist also das unten frischeinströmende heiße Gas stets leichter, als der bereits gekühlte Gasinhalt des Waschers.

Man stellt sich nun meist den Vorgang im Innern des Waschers so vor, daß das Gas langsam im Gegenstrom zu dem herabrieselnden Wasser und über den ganzen Querschnitt gleichmäßig verteilt nach oben steigt und so das gewaschene kalte Gas durch den oberen Abgangsstutzen hinausdrängt. — Bei der geringen Gasgeschwindigkeit aber, die in einem solchen Wascher herrschen muß, ist das leichte Gas garnicht imstande, das gekühlte schwerere Gas nach oben zu vordrängen und dabei auch noch den mechanischen Widerstand der herabrieselnden Flüssigkeit zu überwinden. Vielmehr wird das schwere Gas stets das Bestreben haben, nach unten zu sinken, und das heiße leichte Gas wird an den Stellen des geringsten Widerstandes rasch nach oben zu steigen und möglichst ungewaschen zu entweichen suchen. Es müssen also falsche Strömungen und Wirbelungen entstehen, wie sie in Fig. 8 angedeutet sind, und welche zweifellos der vollen Ausnutzung des Wascherquerschnitts und der gleichmäßigen Durchwaschung des Gases abträglich sind.

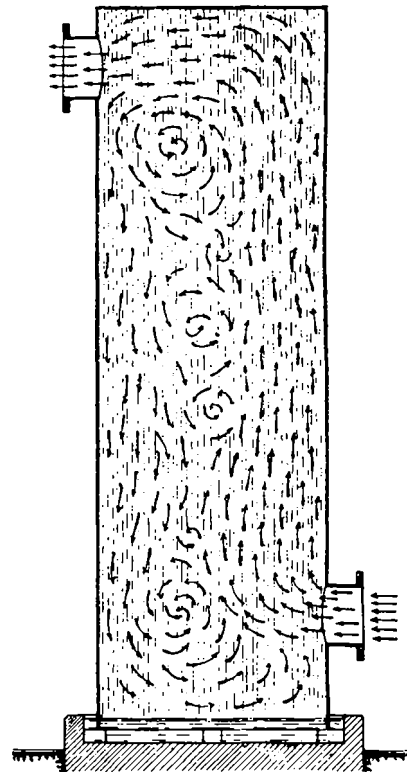


Fig. 8.

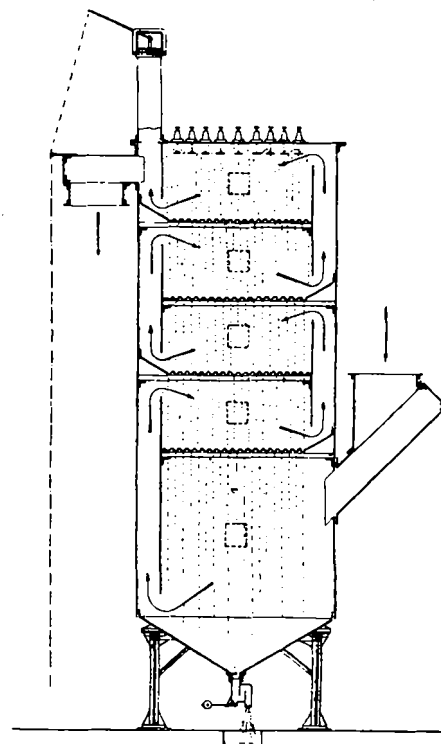


Fig. 9.

Im Gegensatz hierzu zeigt Fig. 9 einen Wascher, bei welchem das Schwererwerden der Gase nach demselben Prinzip wie oben berücksichtigt ist. Der Wascher ist in einzelne Kammern unterteilt, und durch Umföhrungskanäle werden die Gase stets so geleitet, daß das leichtere Gas in jede Kammer stets oben eintritt und beim Schwererwerden abwärts sinkt. Es breitet sich dabei von selbst über den ganzen Querschnitt der Kammer aus, auch kann kein Gasteilchen schneller als das andere oder gar ungewaschen entweichen, weil eben das leichtere nicht im schwereren untersinken kann. Außerdem wird die Gasbewegung noch mechanisch unterstützt durch die herabrieselnde Flüssigkeit, mit der sie stets gleiche Bewegungsrichtung hat. Der hierdurch hervorgerufene Zug im Sinne der Gasbewegung beträgt nach wiederholten Messungen 10—20 mm Wassersäule.

Derartige Gaswascher sind bereits in großer Anzahl mit vorzüglichem Erfolge in der Praxis angewendet worden für Gasmengen bis 60 000 cbm pro Stunde in einem Apparat.

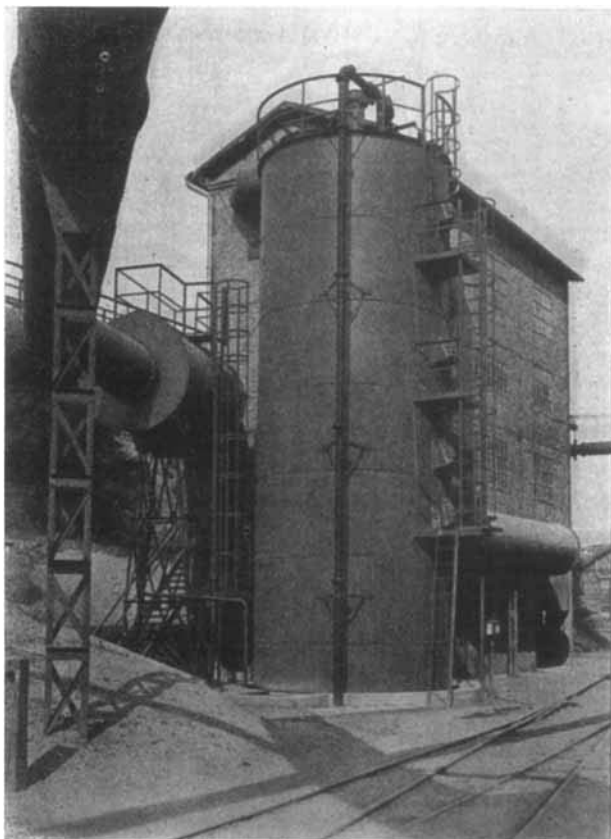


Fig. 10.

Einföhrung der kontinuierlichen Arbeitsverfahren, und zwar zuerst bei der Spiritusdestillation eingesetzt. Bei einem großen Teil der leichtsiedenden Flüssigkeiten und fast ausnahmslos bei allen schwerer und hochsiedenden Körpern wird heute noch die periodische Blasendestillation angewendet, auf die ich nachher noch zurückkommen werde.

Die kontinuierliche Destillation findet in Kolonnenapparaten statt, und zwar werden hierzu nur vornehmlich Kammerkolonnen verwendet, deren einzelne Kammern durch Sieb- oder Glockenböden voneinander getrennt sind.

Die früher aufgestellte Theorie des Destilliervorganges, nach der in jeder Kammer einer Destillierkolonne eine vollständige Kondensation der aufsteigenden Dämpfe stattfinden soll, während die hierdurch freiwerdende Wärme zur Entwicklung neuer Dämpfe dient, die reicher an Leichtsiedendem sind, dürfte heute als völlig veraltet beiseite zu legen sein. Der Vorgang im Destillierapparat ist nach heutiger Auffassung weiter nichts, als eine stufenweise Kon-

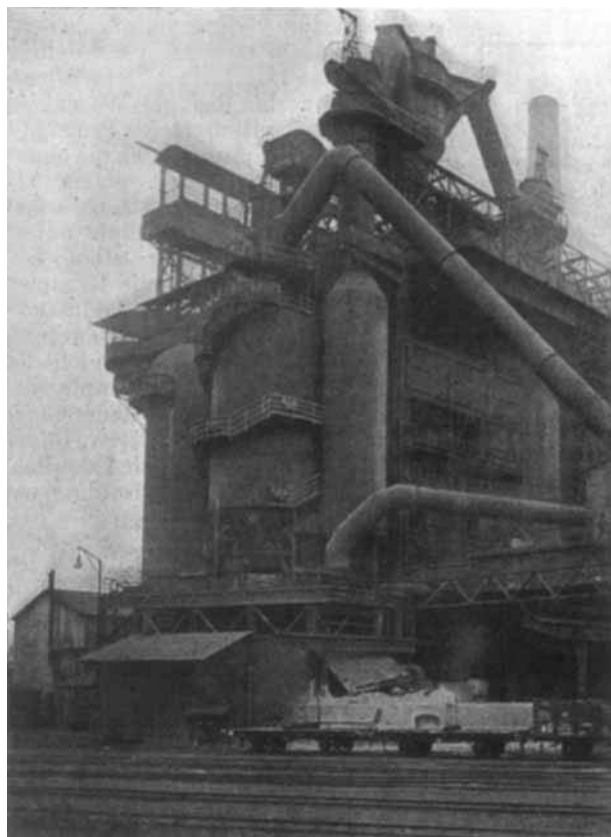


Fig. 11.

In Fig. 10 und 11 sind einige solcher Wascher dargestellt.

Einen Gegenstrommischkondensator, der nach gleichem Grundsatz gebaut ist, zeigt Fig. 12. Auch beim Kondensieren von Wasserdämpfen wird das Dampf Luftgemisch, welches heiß in den Kondensator eintritt, nach oben zu erheblich schwerer, weil der leichtere Wasserdampf zum größten Teil niedergeschlagen wird, und die übrigbleibende schwerere Luft auch noch erheblich abgekühlt wird, ehe sie aus dem oberen Luftabsaugestutzen nach der Luftpumpe gelangt. Deshalb ist auch bei den Mischkondensatoren die Anwendung des vorerwähnten neuen Prinzips von großem Wert, und die praktischen Erfahrungen haben dies in vollem Maße erwiesen.

Das wichtigste und größte Gebiet, für das die richtige Behandlung von Gasen und Dämpfen von wesentlicher Bedeutung ist, umfaßt die Destillation und Rektifikation von Flüssigkeiten aller Art.

Auch auf diesem Gebiete hat man sich von den alten periodischen Laboratoriumsmethoden auch im Großbetriebe nur teilweise und sehr zögernd freimachen können. Nur bei der Destillation leichtsiedender Körper hat die

densation. In der Destillierkolonne werden im Unterteil durch Zuföhrung von Wärme Dämpfe erzeugt, während am Kopf der Kolonne durch Kühlung eine niedrigere Temperatur eingehalten wird. Durch den Wärmeaustausch zwischen den aufsteigenden Dämpfen und der zurücklaufenden Flüssigkeit wird stufenweise von Kammer zu Kammer eine Temperaturänderung bewirkt. Das physikalische Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit stellt sich so ein, wie es der betreffenden Temperaturstufe entspricht. Die Grundlage hierfür ist allein die unumstößliche Tatsache, daß bei einer bestimmten Temperatur mit einer bestimmten Flüssigkeit nur ein Dampfgemisch von ganz bestimmter Zusammensetzung im physikalischen Gleichgewicht stehen kann. Wird dieses Gleichgewicht gestört durch Zuföhrung von wärmeren oder kälteren Dämpfen oder Flüssigkeiten, so findet spontan ein Ausgleich statt durch Verdampfung oder Kondensation entsprechender Anteile.

Der Vorgang in der Destillierkolonne beruht hiernach auf einem Wärmeaustauschprozeß, und da die Übertragung der Wärme zwischen gasförmigen und flüssigen Körpern auch bei direkter Beröhrung derselben stets eine Funktion der Oberfläche ist, so wird diejenige Destillierkolonne die

beste Wirkung aufweisen, welche den aufsteigenden Dämpfen die größte Flüssigkeitsoberfläche darbietet.

Auf dieser Erkenntnis sind die modernen Destillierapparate nach Patenten Dr. K u b i e r s c h y aufgebaut.

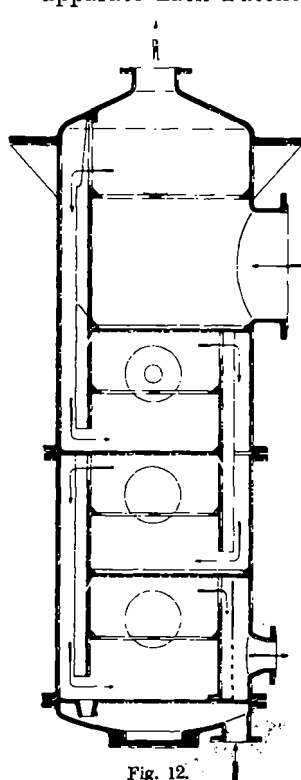


Fig. 12.

Bei ihnen wird die zurücklaufende Flüssigkeit nicht im geschlossenen Strom von Kammer zu Kammer geleitet, wie dies bei den bekannten Sieb- und Glockenkolonnen durch besondere Überlaufrohre geschieht, sondern die Flüssigkeit wird in einzelne Tropfen zerlegt und rieselt in möglichst feiner Verteilung durch die Kammern hindurch. In dieser Form bietet die Flüssigkeit den hindurchstreichenden Dämpfen eine sehr große Oberfläche dar, die noch durch eingebaute Tropfroste vermehrt wird. Durch diese Tropfroste wird andererseits die Flüssigkeit aufgehalten, damit sie den Apparat nicht zu schnell durchrieselt.

Die Dämpfe werden wieder nach dem vorhin bei der Waschkolonne bereits erläuterten Prinzip von oben nach unten durch die einzelnen Kammern geleitet, sofern sie in jeder Kammer spezifisch schwerer werden. Da die Dämpfe auf diese Weise zwangsläufig stets in die nächst höher liegende Kammer geleitet werden, so sind Flüssigkeitsabsperren zwischen den einzelnen Kammern überhaupt nicht erforderlich, und die Dämpfe durch-

schreiten die ganze Kolonne ohne jeden Widerstand im Gegenstrom zur Flüssigkeit. Auf die besonderen Kolonnenkonstruktionen für spezifisch leichter werdende Dämpfe kann ich heute leider nicht eingehen, weil dies zu weit führen würde.

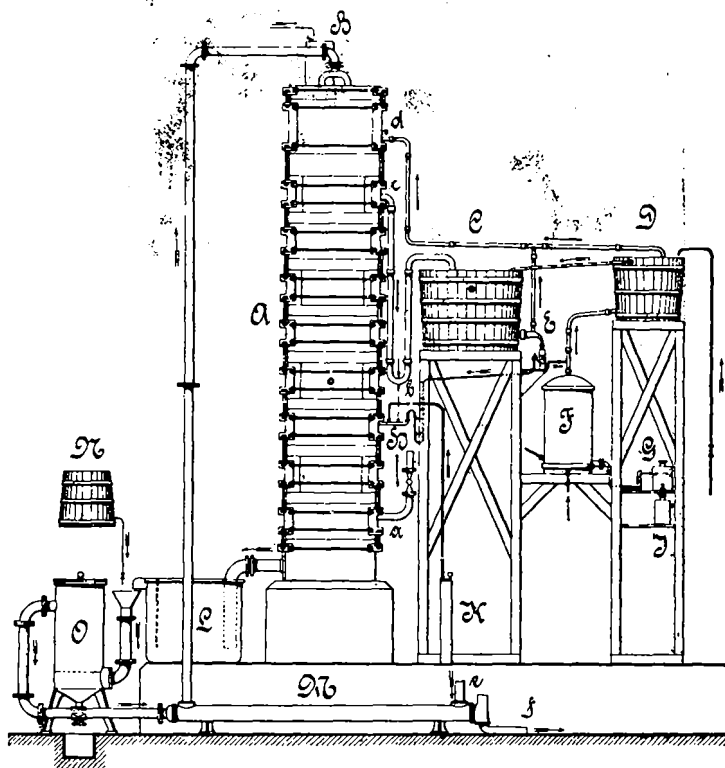


Fig. 13.

Durch die angegebenen Merkmale sind die grundlegenden Unterschiede dieser Kolonnenbauart gegenüber den Glocken- und Siebkolonnen gekennzeichnet. Die neuen Apparate haben sich bei der kontinuierlichen Destillation von Alkohol, Äther, Benzol, Blausäure, Brom, schwefliger Säure u. a. m. sehr gut bewährt. Die Alkoholdestillierapparate

dieser Bauart sind z. B. nur etwa halb so hoch wie die Kolonnen der bisher üblichen Ausführung. Als Vertreter dieser Gruppe ist in Fig. 13 ein Destillierapparat zur Erzeugung von technisch reinem Brom dargestellt. Der Kochpunkt des Broms liegt bei 63° , sein spez. Gewicht beträgt 3,18, und das Gewicht von 1 cbm Bromdampf ca. 6 kg. Das Brom wird in vorliegendem Falle aus den bromidhaltigen Endlaugen der Kaliindustrie gewonnen, die nur 0,25% Brom in gebundener Form enthalten. Die Destillierkolonne A besteht in diesem Falle aus säurefestem Material. Das Brom wird aus der von einem Hochbehälter aus bei e zufließenden und in M hoch vorgewärmten Endlauge erst durch Zusatz einer ganz bestimmten Menge Chlor bei H frei gemacht und dann durch den bei a eintretenden Wasserdampf abdestilliert. Die Rohbromdämpfe werden in der Kühlschlange

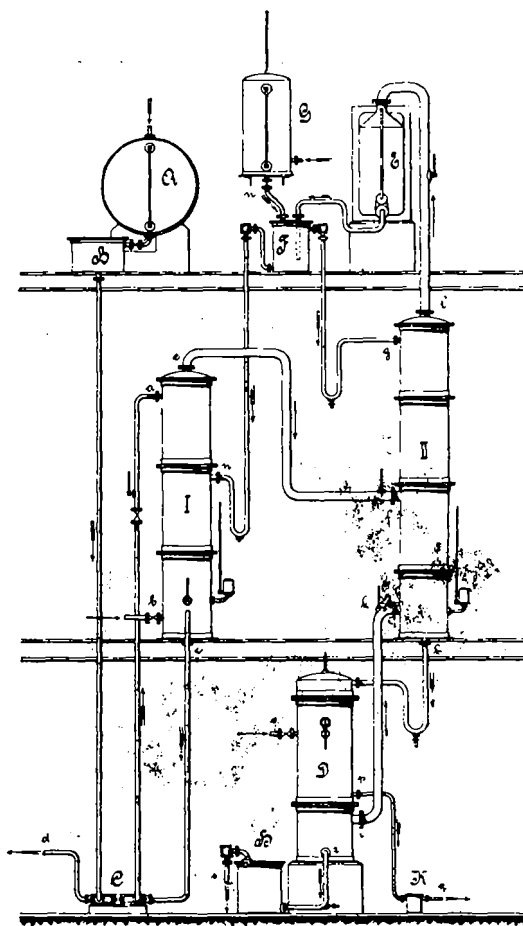


Fig. 14.

C nebst dem mitüberdestillierten Wasser niedergeschlagen. Das letztere fließt aus der Scheideflasche E über H als sog. Sauerwasser in die Destillierkolonne zurück, während das Brom in dem Raffinierturm F von überschüssigem Chlor betreibt und bei J als fertiges Produkt aufgefangen wird. Die Nebenapparate L, N, O dienen zum Neutralisieren der heißen Ablauge, deren Flüssigkeitswärme im Wärmeaustauscher M noch zur kostenlosen Vorwärmung der frischen Lauge ausgenutzt wird.

Die Gewinnung dieses äußerst giftigen und sehr leichtsiedenden Körpers geschieht auf diese Weise völlig gefahrlos in ununterbrochenem, sparsamem Betriebe. Bemerkenswert ist, daß die Ausbeute an Brom bei diesen Apparaten nur durch die Einführung des vorher beschriebenen Prinzips von 55 auf 98% gestiegen ist. Bis jetzt sind 20 Bromfabriken nach diesem System in Betrieb mit je einer täglichen Leistung von 300 kg flüssigem Brom.

Eine Apparatur zur kontinuierlichen Erzeugung von absolutem Alkohol zeigt Fig. 14. Mit dieser Einrichtung läßt sich wasserfreier, also ca. 100prozentiger Alkohol durch stetige Destillation fast ebenso billig herstellen, wie jetzt 94—95prozentiger, was für viele chemische Betriebe von außerordentlichem Vorteil ist.

Die weitaus größte Menge der zu destillierenden Stoffe wird aber heute immer noch in periodischem Betriebe und in sehr primitiver Weise verarbeitet, die sich seit tausend Jahren grundsätzlich kaum geändert hat.

Überall sehen wir noch heute große Destillierblasen bis zu 30 cbm Fassungsraum im Betriebe, deren teilweise recht feuergefährlicher Inhalt durch direkte Feuerheizung, Dampf- oder Heißwasserheizung ständig im Sieden erhalten wird. In einer Petroleumraffinerie z. B. liegen häufig 12 und mehr solcher Blasen nebeneinander, und ich brauche Ihnen, m. H., wohl nicht erst auseinanderzusetzen, welche ungeheure Betriebsgefahr eine solche Anlage in sich birgt, und wie unwirtschaftlich die ständige Heizung solcher großen Flüssigkeitsmassen ist.

Bei höhersiedenden Flüssigkeiten machen sich die Nachteile der Blasendestillation ganz besonders unangenehm bemerkbar, z. B. bei der Öl-, Teer-, Harz- und Fettsäuredestillation usw. Da diese Stoffe alle schlechte Wärmeleiter sind, so werden die den beheizten Wänden der Blase zunächst liegenden Schichten häufig so stark überhitzt, daß eine Zersetzung und Verkokung eintritt.

Dadurch wird einerseits die Ölausbeute beeinträchtigt, andererseits aber führen die sich bildenden Kokskrusten zum Erglühen der Wandung und zur Zerstörung der Apparate, wodurch Unglücksfälle oder mindestens Reparaturkosten verursacht werden.

Ferner schäumen alle diese Körper beim Kochen sehr leicht, besonders wenn geringe Mengen Wasser mit zur Verdampfung kommen, und die Blasen kochen daher sehr oft über, wodurch ebenfalls Gefahren und Verluste entstehen.

Schließlich ist auch die Wärmeausnutzung in der Destillierblase recht ungünstig, und zwar nicht nur bei der Feuerbeheizung, sondern auch bei der Heizung mittels Dampf. Ausführliche vergleichende Versuche mit einem Blasenapparat und einer kontinuierlichen Kolonne wurden unter gleichen Versuchsbedingungen im vorigen Jahre von einer großen chemischen Fabrik durchgeführt. Dabei ergab sich, daß der Blasenapparat durchschnittlich die doppelte Menge Dampf auf 1 kg Destillat brauchte als die stetig arbeitende Kolonne.

Um nun den größten Übelstand, das Zersetzen und Anbrennen der zu destillierenden Körper in der Blase zu vermeiden, hat man versucht, durch Anwendung einer hohen Luftleere die Siedetemperatur in der Blase zu erniedrigen; aber abgesehen von den hohen Anlagekosten bringt der Vakuumbetrieb große Nachteile mit sich, nämlich:

1. Das hohe Vakuum ist sehr schwer zu halten, da geringe Undichtheiten störend wirken und oft sehr schwer zu finden sind.

2. Jedes Schwanken des Vakuums beeinträchtigt die Gleichmäßigkeit der Erzeugnisse.

3. Das Abziehen der Destillate aus dem luftleeren Raum ist umständlich und erschwert die Einstellung und richtige Trennung der einzelnen Fraktionen.

4. Bei hohem Vakuum haben die Dämpfe ein vielfach größeres Volumen. Trotz bedeutender Vergrößerung der Abmessungen von Apparaten und Rohren sind deshalb hohe Dampfgeschwindigkeiten nicht zu vermeiden.

5. Der Wärmeinhalt der Dämpfe ist erheblich größer als unter atmosphärischem Druck.

Es gibt aber noch ein anderes Mittel, die Siedetemperatur einer Flüssigkeit zu erniedrigen ohne Veränderung des Druckes, und dieses besteht in der Beimischung von Wasserdampf. Da nach dem Daltonschen Gesetz die Gesamtspannung eines Dampfgemisches stets gleich der Summe der Dampfspannungen der einzelnen Teile bei der betreffenden Temperatur ist, so ist es einleuchtend, daß die zum Sieden unter atmosphärischem Druck erforderliche Dampfspannung von 760 mm Q.-S. auch bei einer Flüssigkeit, deren Dampfspannung bei der in Frage kommenden Temperatur weit unter 760 mm Q.-S. liegt, durch genügenden Zusatz von Wasserdampf erreicht werden kann. Mit anderen Worten: Man kann eine Flüssigkeit mit einem normalen Siedepunkt von 400° auch bei 100° zum Verdampfen bringen, wenn man eine genügende Menge Wasserdampf beimischt. Es findet dann kein mechanisches Mitreißen der schwersie-

denden Flüssigkeit statt, wie vielfach angenommen wird, sondern es handelt sich hierbei um einen regelrechten, nach strengen physikalischen Gesetzen verlaufenden Verdampfungsvorgang, der sich mit großer Sicherheit auch rechnerisch verfolgen läßt.

Dieses Mittel hat man bei der Destillation von Schwerbenzol, Ölen, Fettsäuren usw. angewendet, indem man Wasserdampf, der meist etwas überhitzt war, in die unter Luftleere stehenden Destillierapparate einblies. Dadurch wurde wohl eine noch niedrigere Siedetemperatur erreicht, aber die vorher gekennzeichneten Nachteile des Vakuumbetriebes keineswegs aufgehoben.

Kubierschky ging noch einen Schritt weiter, indem er nachwies, daß beim Arbeiten in höheren Temperaturgebieten unter Anwendung von hochüberhitztem Dampf das Vakuum ganz fortfallen kann, und daß sich unter diesen

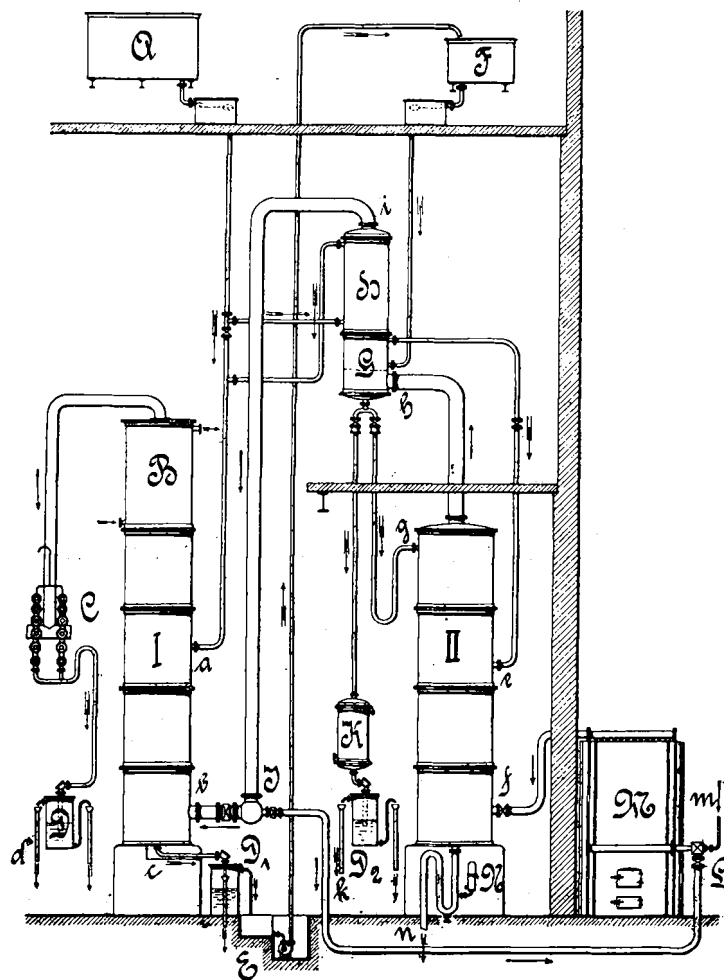


Fig. 15.

Verhältnissen selbst sehr hochsiedende Flüssigkeiten unter atmosphärischem Druck destillieren lassen in kontinuierlich arbeitenden Kolonnenapparaten und auf ebenso einfache Weise, wie z. B. Alkohol, Äther, Ammoniak usw. bei geringem Dampfverbrauch.

Gleichzeitig gab er einen einfachen Weg an, wie selbst ein erhöhter Dampfverbrauch bei sehr schwersiedenden Körpern praktisch unschädlich gemacht werden kann, indem man den Wasserdampf zum größten Teil nicht mitkondensiert, sondern ihn unter Erhaltung seiner latenten Wärme von neuem überhitzt und ihn so im Kreislauf immer wieder zur Unterstützung des Verdampfungsvorganges verwendet.

Nach diesen Gesichtspunkten sind die Apparate durchgebildet, mit welchen Petroleum, Harze, Öle, Fettsäuren, Braunkohlen- und Steinkohlenteer verarbeitet werden, um diese Körper in einzelne Fraktionen zu zerlegen. In den Abbildungen 15 und 16 sind zwei wichtige Vertreter dieser Gruppe abgebildet.

Die in Fig. 15 dargestellte Destillieranlage dient zur Destillation von Erdöl zwecks Herstellung von Benzin, Leuchtöl, Heizöl, Schmieröl und Asphalt.

Sie besteht aus zwei Kolonnenapparaten I und II und der erforderlichen Nebenapparatur. Das Rohöl fließt aus dem Hochbehälter *A* der Kolonne I zu und tritt bei *a* in mittlerer Höhe ein, nachdem es auf diesem Wege in dem Kondensator *H* möglichst hoch vorgewärmt wurde.

In der Kolonne I werden die am leichtesten siedenden Bestandteile durch Zuführung von direktem Dampf abgetrieben und das Destillat im Kühler *C* niedergeschlagen.

Beim Arbeiten auf Leuchtpetroleum werden in der Kolonne I nur die Benzine abdestilliert, und der heiße benzinfreie Rückstand durch die Pumpe *E* nach dem Hochbehälter *F* gefördert. Von hier aus läuft das Öl, das noch eine

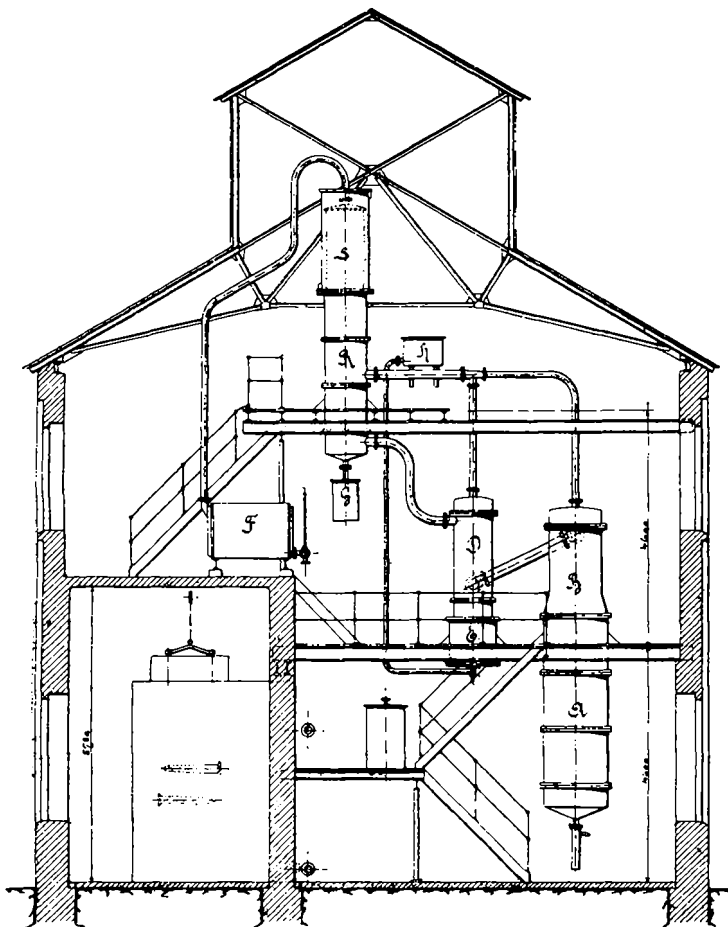


Fig. 16.

Temperatur von ca. 90° besitzt, durch den Ölkondensator *G* nach der Kolonne II und tritt in diese bei *e* in mittlerer Höhe ein.

In dieser Kolonne erfolgt die Abtreibung und Rektifikation der Leuchtölfraction, jedoch im Gegensatz zu Kolonne I mit überhitztem Dampf, welcher aus dem Überhitzer *M* bei *f* in Kolonne II eintritt. Die abdestillierten Dämpfe, welche aus dem Kopf der Kolonne mit ca. 150° austreten, werden in dem Kondensator *G-H* auf wenig über 100° abgekühlt. Bei dieser Temperatur ist die Dampfspannung der Öldämpfe so gering, daß die Öle fast vollständig kondensieren.

Das Kondensat wird zum Teil als Berieselungsflüssigkeit für den Rektifiziertteil der Kolonne II benutzt, zum Teil als fertige Petroleumfraction nach dem Kühler *K* geleitet, von welchem es kalt nach der Scheideflasche *D₂* abläuft und hier von dem etwa mitgeführten Wasser getrennt wird. In den meisten Fällen ist diese Fraction jedoch völlig wasserfrei.

Die in *G-H* nicht kondensierten Wasserdämpfe von ca. 100°, welche noch mit leichten Kohlenwasserstoffdämpfen beladen sind, gelangen durch *i* nach dem Verteilstück *J*

und werden zu einem genau regelbaren Teil bei *b* in die Kolonne I eingeführt. Hier dient dieser Dampf zur Abtreibung der Benzinfraktion, so daß die in ihm enthaltenen leichtsiedenden Bestandteile im Kühler *G* ebenfalls wiedergewonnen werden. — Der größte Teil des aus *G-H* kommenden Dampfes wird jedoch von dem Verteilstück *J* aus durch ein Dampfstrahlgebläse *L* oder einen Rotationskompressor nach einem besonderen geschützten Verfahren abgesaugt und in den Überhitzer *M* gedrückt, nachdem die erforderliche Menge Frischdampf bei *m* zugemischt wurde. Der überhitzte Dampf tritt dann bei *f* wieder in die Kolonne II ein.

Der größte Teil des zur Destillation benutzten Wasserdampfes gibt also in der Kolonne II nur seine Überhitzungswärme ab und behält bei dem Kreislauf durch die Kolonne II und den Überhitzer *M* seine latente Wärme, so daß an Frischdampf nur die Menge gebraucht wird, welche aus der Kolonne I nach dem Kühler *C* mit überdestilliert, abgesehen von den geringen Mengen, die mit dem Rückstand aus der Kolonne I als Wasser abfließen.

Die Arbeitsweise ist, wie bereits erwähnt, völlig kontinuierlich, und alle Erdöle können unmittelbar bis auf Asphalt verarbeitet werden. Ebenso lassen sich mit diesem Apparat Dieselmotoröl, Spindelöl und Gasöl usw. leicht darstellen.

Mit Ausnahme des Überhitzers, welcher in einem getrennten Raum aufgestellt wird, ist bei der Anlage keine direkte Beheizung durch Feuer vorhanden. Ferner sind stets nur wenige Liter Öl gleichzeitig auf Siedetemperatur zu erhitzen, welche letztere außerdem infolge der Beimischung von Wasserdampf verhältnismäßig niedrig ist. Die Feuergefährlichkeit ist somit außerordentlich gering gegenüber den bisherigen Destillationsmethoden.

Die Öle werden außerdem nur sehr kurze Zeit der hohen Temperatur ausgesetzt, so daß eine Zersetzung nicht eintritt, und die Ölausbeute erheblich größer ist.

Schließlich ist noch hervorzuheben, daß der Platzbedarf und die Anlagekosten bei dem neuen Verfahren viel geringer sind, weil die kontinuierlich arbeitenden Apparate bei verhältnismäßig kleinen Dimensionen sehr große Leistungen aufweisen.

Auch die schwersiedenden Steinkohlen- und Braunkohlenteere, die Harze und Fettsäuren lassen sich auf ähnliche Weise ohne Schwierigkeit in kontinuierlichem Betriebe verarbeiten. Eine Teerdestillieranlage zur Verarbeitung von Steinkohlenteer auf Pech, Anthracenöl, Schweröl, Mittelöl, Rohbenzol und Ammoniakwasser zeigt Fig. 16, und ihre Arbeitsweise ist folgende:

Aus einem Hochbehälter läuft der Rohteer in den Druckregler *H* ein, welcher heizbar eingerichtet ist, und gelangt von dort zunächst in den Vorwärmer *E*. Hier wird er durch die aus *B* und *D* heiß ablaufenden Destillate auf ca. 80° vorgewärmt und tritt alsdann in die Rieselvorwärmer *B* und *D* ein. In diesen Apparaten läuft er in dünner Schicht an den Innenwänden der Heizrohre herab, welche letztere durch die heißen Destillatdämpfe von außen beheizt werden. Dabei verdampft aus dem Teer Wasser und der Hauptteil der leichtsiedenden Benzole, deren Dämpfe durch die Deckelstutzen abgeführt und zur Rektifikation nach der Benzolkolonne *R* geleitet werden, in welche sie in mittlerer Höhe eintreten.

Der von Wasser und Benzol befreite Teer gelangt aus dem Unterteil von *B* und *D* zunächst in den Vorwärmer *V*, welcher in den Abgaskanal des Überhitzers *U* eingebaut ist, und wird hier weiter möglichst hoch vorgewärmt, bevor er in die Kolonne *A* in mittlerer Höhe eintritt.

In den Unterteil von *A* wird überhitzter Dampf eingeleitet, welcher jetzt aus dem Teer sämtliche verdampfbaren Anteile abtreibt, so daß unten aus *A* nur Pech abfließt.

Der mit Öldämpfen beladene überhitzte Wasserdampf umspült nacheinander die Heizrohrsysteme in *B* und *D*, wobei Anthracenöl und Schweröl wasserfrei auskondensieren. Die übrigbleibenden Dämpfe gelangen in den Unterteil der Benzolkolonne *R*, und hier werden die Mittelöle bei der Rektifikation abgeschieden. Dieselben laufen mit einer bestimmten, gleichzeitig auskondensierenden Wassermenge

in die Scheideflasche *G* und können von hier aus entweder aufgefangen oder aber nach dem Rieselferdampfer *D* zurückgeleitet werden, damit das in ihnen noch enthaltene Benzol ebenfalls getrennt gewonnen werden kann.

Auf der Benzolkolonne *R* sitzt ein Rückflußkühler *S*, und die Dämpfe, welche den letzteren verlassen haben, bestehen nur noch aus Rohbenzol und Wasserdampf, diese werden im Schlußkühler *F* vollständig niedergeschlagen und laufen nach einem Behälter ab, welcher gleichzeitig als Scheideflasche für Wasser und Rohbenzol dient. Das Rohbenzol kann ohne weiteres für Automobilzwecke usw. Verwendung finden, oder es wird gewaschen und auf Reinbenzol, Toluol usw. weiter verarbeitet.

Die Schwerödestillate aus *B* und *D* werden durch zwei Kühlschlangen geleitet, welche in dem Vorwärmer *E* liegen. Die Kühlung erfolgt durch den frischen Rohteer, und die gekühlten Destillate werden getrennt aufgefangen.

Aus den einzelnen Sammelbehältern können die einzelnen Destillate getrennt oder gemeinsam in besondere Lagerbehälter abgelassen werden.

Das Pech, welches unten aus der Kolonne *A* ausfließt, wird in einer Rinne ins Freie geleitet und kann in Formen oder Pfannen gegossen werden, um darin zu erstarren. Durch Einstellung der Dampftemperatur kann nach Belieben Weichpech, mittelhartes Pech oder sprödestes Hartpech — Erweichungspunkt ca. 80° — gewonnen werden. Das Hartpech läuft mit einer Temperatur von ca. 250° ab, bei welcher eine Entzündung ausgeschlossen ist, da das Pech dabei etwa die gleiche Dampfspannung besitzt, wie Wasser bei 20°.

Der Dampfverbrauch dieser Apparate beträgt nur 5–10% des verarbeiteten Teergewichts, und für die Heizung des Überhitzers sind 2–3% an Heizteer bzw. Heizöl erforderlich.

Der Wassergehalt der Rohteere wirkt bei dieser Verarbeitung keineswegs störend, wenn er sich in den gewöhnlichen Grenzen von 3–5% hält. Bei Braunkohlenteer, der von vornherein einen erheblich höheren Wassergehalt besitzt, als Steinkohlenteer, ist die Wasserabscheidung schwieriger, weil eine Scheidung nach dem spez. Gewicht infolge der geringen Schwere des Braunkohlenteers nur sehr unvollkommen erfolgt. Es ist mir jedoch gelungen, ein verhältnismäßig einfaches Verfahren zu finden, wonach z. B. auch Braunkohlengeneratorteer praktisch vollständig entwässert werden kann, so daß seine Destillation auf billigem Wege, d. h. ohne die Verdampfung großer Wassermengen möglich ist.

Einen kleinen Teerdestillierapparat, der besonders für Dachpappenfabriken geeignet ist und 3 bis 10 Tonnen Teer täglich verarbeiten kann, zeigt Fig. 17.

In einem Apparat größter Bauart, wie er in Fig. 13 dargestellt ist, lassen sich bequem 100 t Teer täglich in 24 Stunden verarbeiten, und für zwei Apparate von dieser Leistung sind nur 10×12 m Grundfläche bei 10 m Gebäudehöhe erforderlich. Es steht wohl außer Zweifel, daß diese Apparatur, die ohne Druck, ohne Vakuum und ohne jede Feuergefahr arbeitet, den bisherigen Blasenapparaten weit vorzuziehen ist. Auch gegenüber den anderen bekannten Teerdestilliersystemen mit stetigem Betrieb weist diese Apparatur große Vorteile auf, die für den Fachmann sofort erkennbar sind, auf die ich daher hier nicht näher eingehen will.

Ich bin vielfach der Ansicht begegnet, daß der Wert der Kubierschky'schen Apparate einzig und allein in der vorhin beschriebenen widerstandslosen Kolonnenkonstruktion liegt. Diese Ansicht ist nicht ganz richtig. — Wie Sie aus meinen Ausführungen ersehen haben werden, handelt es sich in den meisten Fällen um ganz neue Apparategruppierungen und neue Arbeitsverfahren, bei denen die eigentliche Kubierschky'sche Kolonne nur ein sehr zweckmäßiges technisches Hilfsmittel darstellt. Sie ist aber nur ein Glied in der Kette der neuartigen Verbindung verschiedener Apparate zu einem Ganzen.

Gleich wie bei einer Maschine sich viel einzelne Maschinenelemente zur Erreichung eines bestimmten Endzweckes zu einer großen, festgefügteten Einheit zusammen-

schließen, so wird es immer mehr die Aufgabe der technischen Chemie werden, die jetzt noch fast durchweg herrschende Gewohnheit zu überwinden, wonach man einzelne Apparate mehr oder weniger zusammenhanglos aufstellt und jeden für sich arbeiten läßt, unter Abziehen und Umfüllen, Ausscheiden und Reinigen der Zwischenprodukte usw. Dafür sollte man Apparategruppen bereitstellen, die in engster Verbindung eine organische Einheit bilden und die gewünschten technischen Ziele ohne Umwege und mit dem geringsten Aufwand an Betriebsstoffen, sowie unter kleinsten Verlusten erreichen lassen.

Zwischenprodukte sollen dabei möglichst gar nicht in die Erscheinung treten, sondern nur die gewünschten Endprodukte die Apparatur in der erforderlichen Reinheit verlassen. Daß diese Aufgabe sich in zahlreichen Fällen sehr vollkommen lösen läßt, haben Sie an den Ihnen heute vorgeführten Beispielen gesehen.

Derartige Arbeitsmethoden bieten so viele Vorteile in wirtschaftlicher, technischer und sozialer Beziehung, daß

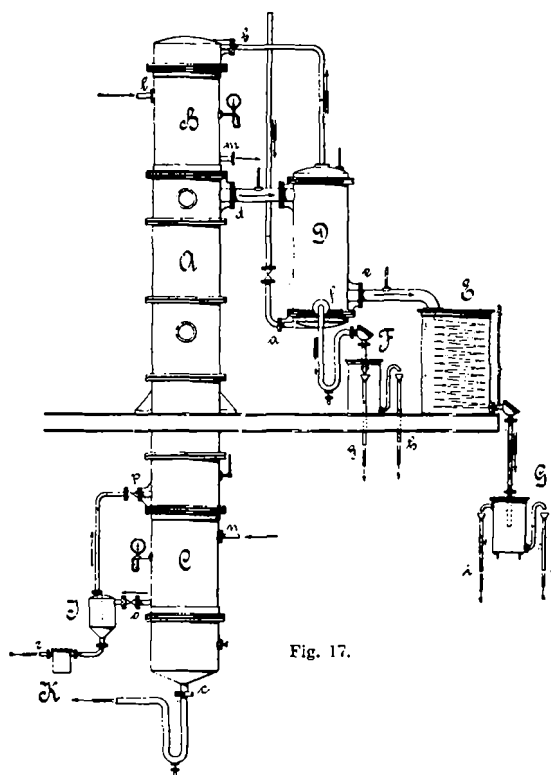


Fig. 17.

es nicht nur im Interesse der Volkswohlfahrt, sondern auch im wohlverstandenen Interesse jedes Fabrikanten liegt, sie immer mehr in unsere chemischen Betriebsstätten einzuführen.

M. H. ! In einer Zeit, wie wir sie jetzt durchleben, in der unser geliebtes Vaterland zu hartem Kampf um Sein oder Nichtsein mit neidischen Feinden gezwungen ist, nimmt mit Recht alles das unser erhöhtes Interesse in Anspruch, was uns in diesem Kampfe auf militärischem oder wirtschaftlichem Gebiete unterstützen kann.

Auch die heute behandelten Apparate und Verfahren stehen hiermit in enger Verbindung. Das Trinitrotoluol ist eines der wichtigsten Sprengmittel unserer modernen Geschosßfabrikation. — Die Bedeutung des Broms für den Schützengrabenkampf wird in der Kriegsgeschichte noch eingehend gewürdigt werden. — Es ist ferner bekannt, daß wir vor dem Kriege einen Überfluß an Ölen und brennbaren Flüssigkeiten besaßen, der durch die Behinderung unseres Außenhandels einem fühlbaren Mangel Platz gemacht hat.

Das hat uns gelehrt, sparsamer und sorgfältiger mit unseren Vorräten und Bodenschätzen umzugehen, und hierfür sind alle Verbesserungen in der Verarbeitung derselben von größter Bedeutung.

Die volle Ausnutzung des Teers und seiner wertvollen Destillate ist durch gesetzliche Verordnung gesichert. Das höhere Ausbringen des Toluols ist vorgeschrieben.

Auch auf anderen Gebieten sind Ersatzstoffe gesucht und gefunden worden. Die Versorgung unserer Sprengstoffindustrie mit Luftsalpeter ist in weitestem Umfange gesichert u. a. m. Auf dem Gebiete der Nahrungsmittel- und Futtermittelfürsorge sehen wir dieselbe Rührigkeit; überall ist der Chemiker am Werke, um zu verbessern, auszubauen, Neues zu schaffen, und dieser emsigen Tätigkeit verdanken wir es nicht zum wenigsten, wenn wir in diesem Kriege die schönsten Hoffnungen einer ganzen Welt von Feinden bisher zunichte gemacht haben.

Friedrich der Große hat einst gesagt: „Den siebenjährigen Krieg hat der preußische Schulmeister gewonnen!“

Wenn wir den heutigen Kampf zu dem guten Ende führen, das wir erhoffen dürfen, so wird unser allverehrter Kaiser mit noch größerem Recht sagen können, daß der Hauptanteil an dem endgültigen Erfolge dem deutschen Chemiker zu verdanken ist. [A. 94.]

Neuer Gasentwicklungsapparat.

Von A. KLEINE.

(Eingeg. 25./8. 1915.)

Obgleich der Kippsche Gasentwicklungsapparat im Laufe der Jahre zahlreiche Verbesserungen erfahren hat, haben sich die Hauptmängel dieses Apparates doch nicht beseitigen lassen. Diese Mängel bestehen darin, daß die bisherigen Apparate nach kürzerer oder längerer Nichtbenutzung selten gebrauchsfertig sind, deshalb unnötig oft gefüllt werden müssen. Hierbei wie auch bei der normalen Ergänzung der festen Substanz und Reagenzien des Apparates muß immer die ganze Säuremenge, auch die unverbrauchte, entfernt werden. Auch findet infolge häufiger Undichtigkeiten eine ständige Gasentweichung statt (mit oft nicht zu vermeidender Verbreitung des üblen Geruches), alles Nachteile, welche einen vorzeitigen Verbrauch der Reagenzien und damit erhöhte Kosten mit sich bringen. Ein weiterer Fehler ist der, daß ein allmähliches Vermischen der schon teilweise verbrauchten Säure mit der unverbrauchten stattfindet, was sich schon nach kurzer Zeit durch ein starkes Nachlassen der Gasentwicklung bemerkbar macht. Die hier abgebildeten Gasentwicklungsapparate besitzen die vorstehenden Nachteile nicht und können als vollkommenste Gasentwicklungsapparate bezeichnet werden. Das Gefäß A der Abbildungen ist ein Säurevorratsbehälter. Bei den größeren, stationären Apparaten wird dieser Vorratsbehälter, wie Abbildung (1) zeigt, nicht auf den Gasentwickler aufgesetzt, sondern in einer dem Druck entsprechenden Höhe am Mauerwerk, im Abzug usw. auf Konsolen stehend, befestigt und durch Glasrohrleitung

mit dem Gasapparat verbunden. Die Menge der Säure, der Gasdruck usw. kann hierdurch nach Belieben geregelt werden. Das Gefäß B ist der Behälter für die feste Substanz (Schwefeleisen, Marmor oder Zink) und ist das eigentliche Entwicklungsgefäß. Das Gefäß C dient zur Aufnahme der verbrauchten Säure und ist zum Ablassen dieser Säure mit Tubus und Abflußleitung versehen.

Gefäß A wird zur Inbetriebsetzung mit Säure, Gefäß B mit Schwefeleisen, Zink oder Marmor in erforderlicher Menge gefüllt. Sobald nunmehr die Säure durch Öffnen des Hahnes K aus A in B auf die feste Substanz tropft, beginnt sofort die Gasentwicklung. Die verbrauchte Säure sinkt hierbei auf den Boden des Gefäßes B, dringt unter der unten mit Öffnungen versehenen Haube H empor und fließt durch das Abflußrohr J in das Gefäß C, woselbst sie später von Zeit zu Zeit durch Öffnen des Quetschhahnes D abgelassen werden kann. Durch diese Anordnung wird nur die vollständig verbrauchte, infolge ihrer größeren Schwere nach unten sinkenden Säure selbsttätig und

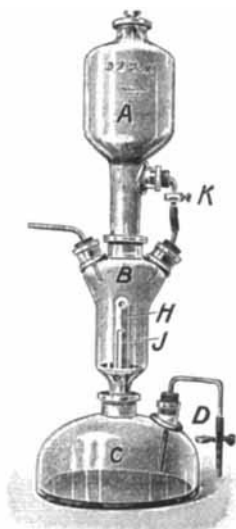


Fig. 2.

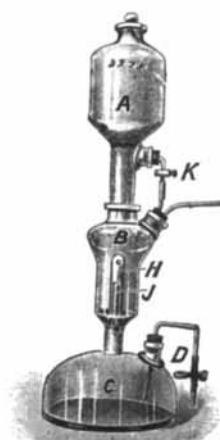


Fig. 3.

ohne jeden Handgriff aus dem Entwicklungsgefäß B entfernt. Die Gasentwicklung wird in der Weise abgestellt, daß der Hahn zwecks sofortiger Ausnutzung der sich noch entwickelnden Gase kurz vor beendeter Gasentnahme geschlossen wird. Bei Kippschen oder ähnlichen Apparaten werden diese überschüssigen Gase zum späteren Gebrauch aufgespart, wobei sie jedoch bei längerem Stehen der Apparate allmählich nutzlos entweichen. Den sich nach längerem Gebrauch im Gefäß B ansammelnden säureunlöslichen Schlamm kann man durch Abnehmen des Gefäßes B von C und Durchspülen mit einem kräftigen Wasserstrahl leicht entfernen. Durch den neuen Apparat wird die Bedienung der Gasentwickler außerordentlich vereinfacht. Sie beschränkt sich nur auf das Öffnen und Regulieren des Hahnes so, daß die Säure mehr oder weniger schnell auf die feste Substanz tropft, auf das erforderliche Nachfüllen von Schwefeleisen, Zink oder Marmor, oder Auffüllen des Säurebehälters A. Der Apparat ist jederzeit betriebsfertig; auch nach langen Ruhepausen ist eine Reinigung und neue Beschickung nicht erforderlich. Eine nutzlose Gasentwicklung, sowie unnützer Verbrauch an Reagenzien findet nicht mehr statt.

Der Apparat ist gesetzlich geschützt und wird in drei Größen von der Firma Ströhlein & Co., G. m. b. H., Düsseldorf 39, hergestellt. [A. 102.]