

schnellste und quantitative Trennung innerhalb weniger Stunden<sup>2)</sup>; dieses Verfahren wird seitens der „Metangesellschaft“ mit Erfolg auf den Gruben Renata und in Tustanowice im Großbetriebe (40 000 kg in einer Charge) ausgeführt<sup>3)</sup> und bedeutet eine sehr glückliche Lösung des Problems.

Die Ergebnisse der modernen physikalischen Chemie forderten diese Lösung. Nach Wilhelm Ostwalds klassischer Darstellung<sup>4)</sup> entwickelten sich die Kolloidchemie, nachdem die große Bedeutung der Oberflächenenergie erkannt worden war. Bei allen Körpern, welche wenigstens nach einer Richtung weniger als 1  $\mu$  messen, muß die Wirkung der Oberfläche in Rechnung gezogen werden. Eine Emulsion oder Milch ist nun ein charakteristisches disperse Gebilde, dessen Trennung von selbst meist sehr langsam erfolgt. Betrachten wir z. B. eine Emulsion von Mineralöl- und Naphthenseifenlauge, so werden wir annehmen, daß infolge des Unterschiedes der spezifischen Gewichte ein Streben nach Trennung verliegt. Dagegen wirkt jedoch die innere Reibung des disperzen Systems, welche um so wirksamer ist, je kleiner die Teilchen sind. Die Fallgeschwindigkeit der Kügelchen ist nämlich nach der Stokeschen Formel proportional dem Quadrat des Radius und nimmt daher schnell ab, wenn die Teilchen sehr klein werden.

Man kann die Schwerkraft wieder wirksam machen und so eine Trennung erzwingen, wenn man die von der Masse abhängige Zentrifugalkraft benutzt. Diese bei der Milchentfettung allgemein übliche Methode ist jedoch bei Mineralölemulsionen praktisch nicht anwendbar. Auch das häufig angewandte Mittel der Filtration kommt für letztere nur in beschränkter Weise in Betracht.

Die Mineralölseifenemulsionen scheinen zu denjenigen flüssigen Systemen zu gehören, welche einen „kritischen Lösungspunkt“ haben, in dessen Nähe eine Konstanz der Emulsion zu beobachten ist, die sich allen Trennungsversuchen hartnäckig widersetzt. Es bedarf chemischer und physikalischer Eingriffe, um das Emulsionsgleichgewicht zu stören. Beschleunigen kann man dieses nach Wilhelm Ostwald durch alles, was den Stoffverkehr zwischen den einzelnen Tröpfchen erleichtert, z. B. durch Temperaturhöhung, Zusatz von geeigneten Lösungsmitteln u. a. m.

Der Verfasser hatte Gelegenheit, bei der Raffination schwerer Texasöle und rumänischer Destillate Emulsionen kennenzulernen, die von großer Beständigkeit waren. Wurden jedoch derartige Emulsionen nur 2 Stunden auf 4—5 Atmosphären erhitzt, so erfolgte glatte Trennung in Seifenlauge und sehr leicht auswaschbares Öl. Zu diesem Zweck wird einfach zwischen Laugeständer und Klärstander ein Druckgefäß, der sogenannte „Zerstörer“, eingebaut, welcher innen mit direktem Dampf geheizt wird.

L. Gurwitsch beschreibt<sup>5)</sup> sehr anschaulich, wie sehr Emulsionsbildung und Hydrolyse der Naphthenseifen den Laugungsprozeß bei der Raffination der hochviscosen Mineralöldestillate erschweren. Dieser Autor betont mit Recht, daß die Frage der Emulsionsbildung trotz ihrer Wichtigkeit noch nicht genügend wissenschaftlich geklärt ist, und daß daher in den Raffinerien die Schwierigkeiten, wenn überhaupt, so nur mit empirischen Kunstgriffen bewältigt wurden.

Als bekannte Mittel erwähnt er den Zusatz geringer Mengen Ölsäure oder auch Naphthensäure und beschreibt das mikroskopische Bild der emulsionshemmenden Wirkung dieser Säuren. Die Emulsionen können die verschiedenartigste Konsistenz besitzen, wobei das Verhältnis von Lauge und Öl ausschlaggebend ist<sup>6)</sup>. Man kennt ganz dünne, milchige und steife, cremeartige Gebilde, die sich mit dem Messer schneiden lassen. Durch Ansäuerung wird natürlich sofortige Zerstörung bewirkt, wobei jedoch das ursprüngliche saure Öl wieder entsteht.

Eins der bekanntesten Mittel, welches die Komponenten erhält, ist Alkohol, der die Seifen aus dem System in normaler Weise herausläßt. Er ist jedoch nach Gurwitsch für die Fabrikation der gewöhnlichen Schmieröle zu teuer; nur bei der Herstellung der sogenannten Weißöle (Vaselinöle), die mittels Oleum gewonnen werden, sei der Alkoholzusatz allgemein üblich.

<sup>2)</sup> Die Vff. weisen dabei experimentell nach, daß lediglich die Erhöhung der Temperatur über 100°, nicht aber die des Druckes ausschlaggebend ist.

<sup>3)</sup> Die Vff. verweisen auf den Aufsatz von Moscicki und Kling, Zeitschrift „Metan“, Lemberg 1917.

<sup>4)</sup> Grundriß der allgemeinen Chemie, 5. Auflage.

<sup>5)</sup> Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbearbeitung. Berlin 1913.

<sup>6)</sup> Vgl. Robertson, Kolloid-Z. 7, 7 [1910].

Die Raffination von zersetzen Destillaten scheint infolge der erhöhten Bildung von Sulfosäuren aus den Carburen besonders leicht Emulsionen zu ergeben. Auch bei der erwähnten Behandlung mit Oleum hat man ja mit dem Eintritt der Sulfogruppe ins Molekül zu rechnen. Aus demselben Grunde bietet auch die Reinigung rumänischer Öle Schwierigkeiten infolge der Anwesenheit von Carburen und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Über die Sulfosäuren sagt Gurwitsch<sup>7)</sup> folgendes, was mit den Erfahrungen des Verfassers durchaus übereinstimmt:

„Da diese Sulfosäuren, im Gegensatz zu den Naphthen- und Fettsäuren, nicht nur in Form von Alkalosalzen, sondern auch in freiem Zustand wasserlöslich sind, und ihre Lösungen kolloiden Charakter zu besitzen scheinen (die Sulfosäuren lassen sich z. B. aus der wässrigen Lösung leicht aussalzen), so lassen sich saure Erdöldestillate nicht nur durch alkalische Laugen, sondern schon durch reines Wasser emulgieren, und zwar um so leichter, je mehr Sulfosäure sich bei der Säureraffination gebildet hat; die mit rauhender Schwefelsäure gereinigten Destillate zeigen daher eine besonders starke Tendenz zur Emulsionsbildung sowohl bei der Neutralisation wie schon beim Waschen mit Wasser.“

Man kann mit bestem Erfolg das Verfahren der Erhitzung über den Siedepunkt des Wassers auch auf solche sulfosäure Emulsionen anwenden.

Starkes Mischen befördert erfahrungsgemäß die Bildung von Emulsionen bei der Langung hochviscoser Destillate, weshalb Gurwitsch davon abrät. In einem Betrieb, wo die nötigen „Zerstörer“ vorhanden sind, kann man ohne Bedenken kräftig mischen und geradezu auf Emulsionen hinarbeiten, die sich dann spielend in wenigen Stunden trennen lassen.

Daß die Konzentration der Lauge nicht zu hoch sein darf, wenn man Emulsionen vermeiden will, leuchtet ein, wenn man bedenkt, daß die öllöslichen Seifen sehr leicht ausgesalzen werden. Auch hierauf braucht man bei dem Druckverfahren keine Rücksicht zu nehmen, da dieses unter allen Umständen glatte Trennungen gewährleistet.

Angesichts der komplizierten Verhältnisse, welche bei der Hydrolyse der Naphthenseifen in Gegenwart von viscosen Mineralölen auftreten, kommt Gurwitsch zu dem Ergebnis<sup>8)</sup>, daß es eigentlich vorteilhaft sei, die Neutralisation und die Auswaschungen mit möglichst starken Laugen bei möglichst niedriger Temperatur vorzunehmen. Aber wegen der Gefahr der Emulsionsbildung wäre gerade das Umgekehrte geboten, denn „da es immerhin viel weniger Mühe kostet, ein Öl von Natronseifen zu befreien als eine Emulsion zu zerstören, so muß schließlich doch der letzteren Forderung Rechnung getragen werden“.

Alle diese Bedenken werden nun durch die Anwendung der Druckerhitzung hinfällig. Dieses Verfahren ist von dem Verfasser sowohl bei der Raffination hochviscoser Maschinenöldestillate als auch bei der Aufarbeitung der sogenannten Abfallaugen, welche teilweise ebenfalls Emulsionen darstellen, mit gutem Erfolge benutzt worden. Die Frage der Zerstörung von Mineralölemulsionen im Raffinationsprozeß kann somit als gelöst betrachtet werden. Es schien jedoch geboten, schon von vornherein die Bildung von Emulsionen zu vermeiden. Dies konnte der Verfasser dadurch erreichen, daß die gesäuerten Destillate unmittelbar unter Druck, bei 3 bis 5 Atmosphären Wasserdampfspannung, gelaugt wurden<sup>10)</sup>.

[A. 181.]

## Waschen von Flüssigkeiten mit Flüssigkeiten.

Von C. H. BORRMANN, Essen-Ruhr.

(Eingeg. 1.11.1918.)

In dem schätzenswerten Aufsatz von Dr. F. Raschig, Ludwigshafen, über:

„Auslaugung von Flüssigkeiten in Wasch-säulen mit Raschigs Ringen“<sup>11)</sup>

ist auf die vielfachen Aufgaben hingewiesen, die uns in der Praxis auf dem Gebiete der Extraktion von flüssigen Körpern in immer weiterem Umfange entgegentreten. Die Lösung dieser

<sup>7)</sup> loc. cit. S. 207.

<sup>8)</sup> loc. cit. S. 209.

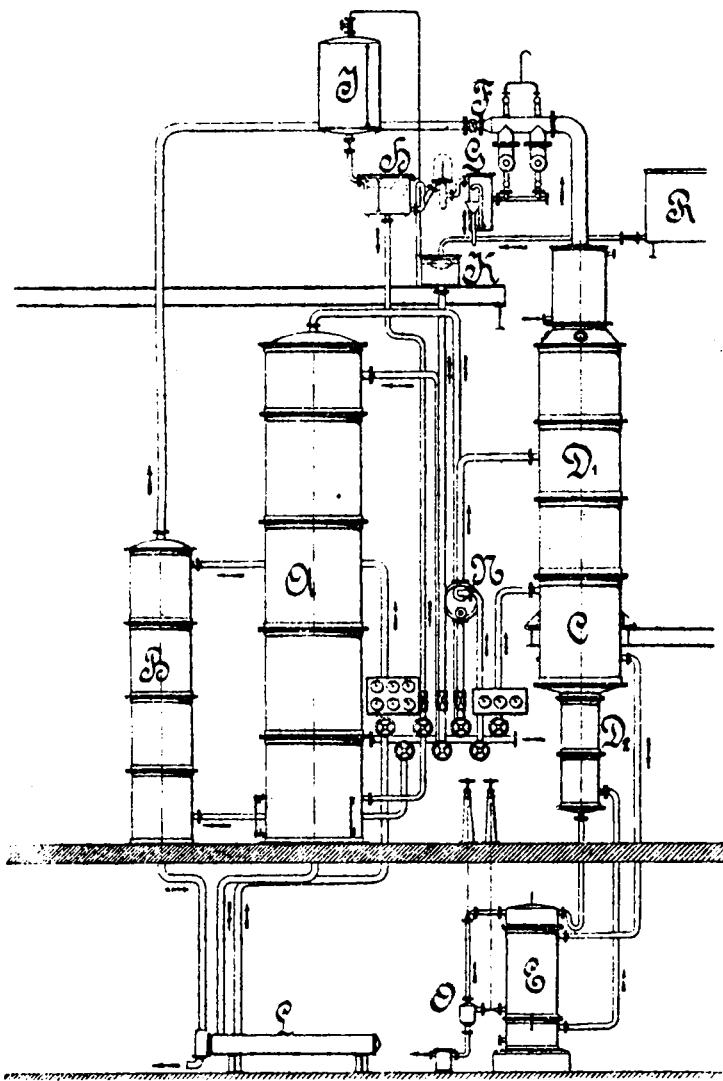
<sup>10)</sup> Das Verfahren wurde von den Mineralölwerken Albrecht & Co., Hamburg, zum Patent angemeldet.

<sup>11)</sup> Angew. Chem. 31, I, [1918].

Aufgaben in kontinuierlichem Betriebe bringt so große Vorteile mit sich, daß man bestrebt ist, die bisher üblichen Methoden des Durchrührrens oder Ausschüttelns mit nachfolgendem Absitzenlassen und Abziehen fallen zu lassen und dafür die stetige Arbeitsweise einzuführen.

Diese Bestrebungen sind aber nicht neu, wie nach dem erwähnten Aufsatz angenommen werden könnte, sondern bereits seit Jahren sind derartige Anlagen im großen Maßstabe durchgeführt worden, wie aus meinem Aufsatz im Jahrgang 1915 dieser Zeitschrift<sup>2)</sup> hervorgeht und zwar für die verschiedensten Zwecke, so daß heute bereits wichtige Erfahrungen auf diesem Gebiete vorliegen.

Die Ausführungen R a s c h i g s lassen meine Veröffentlichung merkwürdigerweise gänzlich unberücksichtigt, geben dem Fachmann ein unzulängliches Bild von dem heutigen Stande der Technik und erwecken den Anschein, als ob erst durch die Anwendung der Raschigringe die erwähnte Technik praktisch brauchbar geworden sei.



Außerdem ist die von R a s c h i g empfohlene Konstruktion, bestehend aus einem weiten Rohr bzw. einer Kolonne, die mit Raschig-Ringen angefüllt ist, keineswegs für alle die angeführten Verwendungsfälle bedingungslos geeignet und dürfte in vielen Fällen zu Mißerfolgen führen, weil bei diesem Vorschlage auf die Änderung der physikalischen Eigenschaften der in der Kolonne verkehrenden Flüssigkeiten keinerlei Rücksicht genommen wird, wie aus folgender Überlegung hervorgeht.

Wenn eine Flüssigkeit im Gegenstrom mit einer anderen in einer Kolonne gewaschen werden soll, so füllt man diese vorteilhaft von unten aus mit der leichteren der beiden Flüssigkeiten, läßt sie langsam nach oben steigen und dort in geeigneter Weise überlaufen, während man die schwerere Flüssigkeit am oberen Ende in die Kolonne einführt und unter möglichst feiner Verteilung durch die leichtere Flüssigkeit hindurch nach unten sinken läßt. Hierbei gibt sie an letztere — angenommen, daß diese das Lösemittel darstellt, —

die zu extrahierenden Bestandteile nach und nach ab. Dadurch ändern aber beide Flüssigkeiten ihre Zusammensetzung und damit auch ihre Dichte, so daß sehr häufig der Fall eintritt, daß die sehr langsam in der Kolonne aufsteigende Flüssigkeit nach oben zu spezifisch schwerer wird.

Da aber in einem mit Flüssigkeit erfüllten Raum die schwereren Anteile niemals auf den leichteren schwimmen, sondern untersinken, so zeigt sich in solchem Falle stets die Erscheinung, daß die Flüssigkeitssäule „umschlägt“, d. h. das im unteren Teile befindliche frische und leichtere Lösemittel steigt plötzlich nach oben, während das schwerer gewordene, angereicherte Lösemittel nach unten sinkt.

Damit ist aber die ganze Gegenstromwirkung des Apparates gestört oder aufgehoben, denn diese besteht ja gerade darin, daß die niedersinkende, auszuwaschende Flüssigkeit auf dem Wege durch die Waschsäule mit immer reinerem Lösemittel gewaschen wird und schließlich kurz vor ihrem Austritt aus dem Apparat nur mit frischem Lösemittel in Berührung kommt. Nur hierdurch wird eine vollkommene Auswaschung bei geringstem Verbrauch an Lösemittel gewährleistet.

Deshalb ist in allen solchen Fällen die wichtigste Bedingung für die richtige Arbeitsweise der Waschkolonne, daß das frische Lösemittel unten und die angereicherte, schwerere Extraktlösung stets oben bleibt und von dort aus den Apparat verläßt. Die in meinem oben erwähnten Aufsatz beschriebene Einrichtung erfüllt diese Forderung in sehr vollendetem Weise und hat sich seit Jahren sehr gut bewährt.

Ist das Lösemittel schwerer als die zu zerlegende Flüssigkeit, so ist der Gang der Arbeit umgekehrt, ohne daß im übrigen etwas geändert wird.

Wird dagegen die in der Waschsäule aufsteigende Flüssigkeit leichter, so ist eine Störung des Gleichgewichts nicht zu befürchten, und der von R a s c h i g skizzierte Apparat ist dann durchaus am Platze. Dabei macht es erfahrungsgemäß aber keinen großen Unterschied aus, ob die Waschsäule mit Raschig-Ringen oder mit einem anderen der zahlreichen bekannten Füllkörper ausgefüllt wird; ja man hat auch ohne jede Füllung recht gute Ergebnisse erzielt, weil die herabsinkenden schweren Flüssigkeitstropfen in der leichteren Flüssigkeit zerflattern und dadurch von selbst für eine gute Durchmischung Sorge tragen.

Im allgemeinen ist über den Wert der Füllkörper zu sagen, daß bei gleich guter Verteilung oder gleich großer Oberfläche diejenige Füllung den Vorzug verdient, welche eine gleichmäßige Verteilung über den ganzen Kolonnenquerschnitt gewährleistet und in dieser Beziehung sind alle regelmäßigen Füllungen den regellosen vorzuziehen, weil bei letzteren die herabrieselnde Flüssigkeit leicht einseitig abgelenkt wird, wenn an einer Stelle zufällig mehr als 50% der Füllkörper nach einer Seite geneigt sind. Das kommt aber ziemlich häufig vor und dann arbeiten diese Füllungen erfahrungsgemäß schlecht.

Auch das Umschütten hilft dagegen nicht immer, und ich verweise deshalb, falls erforderlich, mit großem Erfolge Platten aus Spiraldrahtgeflecht nach D. R. P. 259 362, welche einfach aufeinander geschichtet werden. Sie bewirken eine ganz gleichmäßige, feine Verteilung der Flüssigkeiten, haben die größte Oberfläche im Verhältnis zum Materialaufwand, sind sehr leicht zu reinigen und verengen den Kolonnenquerschnitt nur um 4%, so daß die Durchschnittsleistung des Apparates durch diesen Einbau praktisch gar nicht vermindert wird.

Der beste Füllkörper bleibt aber immer eine mehr oder weniger nebensächliche Einzelheit, die an sich noch keine Gewähr für ein gutes Arbeiten der Anlage bieten kann, wenn die ganze Arbeitsweise den gerade vorliegenden physikalischen Verhältnissen nicht richtig angepaßt wird, wie die vorhergehenden Ausführungen zeigten. Hierauf beruhen sehr häufig die beobachteten Mißerfolge mit denselben Füllkörpern, die an anderer Stelle vorzügliche Ergebnisse geliefert haben, und umgekehrt wird ein guter Erfolg häufig dem Füllkörper zugeschrieben, während er in erster Linie durch die im übrigen richtigere Arbeitsweise bedingt wurde.

Ein zweiter, wichtiger Punkt konnte in dem Aufsatz von R a s c h i g bei der einseitigen Hervorhebung des Wertes der Ringfüllung nicht gut Platz finden, nämlich die Weiterverarbeitung der mit der Waschkolonne gewonnenen Lösungen im kontinuierlichen Betriebe. Mit der Trennung der Extraktlösung von dem nicht gelösten Rückstand ist die Aufgabe noch nicht vollständig erfüllt. Der Rückstand hat in der Regel auch etwas von dem Lösemittel aufgenommen, ist also nicht rein und der Extrakt ist im Lösemittel gelöst. Letzteres muß aber möglichst vollständig

<sup>2)</sup> Angew. Chem. 28, I, 377, 381 [1915].

wiedergewonnen werden, wenn das ganze Verfahren wirtschaftlich sein soll. Andererseits müssen Rückstand und Extrakt für sich gewonnen werden. Deshalb ist die eigentliche Waschkolonne durch geeignete Apparate zu ergänzen, um die beiden Komponenten (Rückstand und Extrakt), in welche die Ausgangsflüssigkeit zerlegt wurde, von ihrem Gehalt an Lösemittel zu befreien und letzteres möglichst verlustlos wieder zu gewinnen, damit es immer wieder von neuem zum Waschprozeß Verwendung finden kann.

Um diese Aufgabe recht vollständig durchzuführen, muß als erster Grundsatz gelten, die im Waschprozeß erhaltenen Flüssigkeitsgemische möglichst wenig aufzuspeichern, umzufüllen und mit der Luft in Berührung zu bringen, vielmehr die Aufarbeitung dieser Lösungen ebenfalls kontinuierlich und in gleichem Maße, wie sie anfallen, sofort durchzuführen. Hierzu ist der von mir in meinem Aufsatz beschriebene Dreikolonnenapparat nach Patent Dr. Kubierschky D. R. P. 289 126 ganz besonders geeignet, den umstehende Abbildung veranschaulicht.

Diese Apparate sind bereits in zahlreichen Ausführungen und für Leistungen bis zu 8000 Ltr./stdl. gebaut worden. Sie eignen sich mit gewissen Abänderungen für alle eingangs erwähnten Aufgaben und liefern den Beweis, daß auf diesem Gebiete schon brauchbare und erprobte Lösungen und langjährige Erfahrungen vorliegen, von denen die chemische Industrie ohne zeitraubende neue Versuche unmittelbar Gebrauch machen kann. [A. 164]

### Ein tschecho-slowakisches Patentgesetz.

Von Patentanwalt Dr. FRITZ WIRSCHAUER-Berlin.

(Eingeg. 9./I. 1919)

Die politische Loslösung der tschecho-slowakischen Gebiete von der vormaligen österreichisch-ungarischen Monarchie und die Bildung eines selbständigen Staatswesens haben mit einem Schlag für die deutsche Industrie eine in ihrer Tragweite nicht zu unterschätzende Bedeutung erlangt. Was nach den politischen Ereignissen, die sich während der letzten Wochen in dem neugebildeten tschecho-slowakischen Staat abgespielt haben, vermutet werden konnte, ist über Nacht mit überraschender Schnelligkeit zum Ereignis geworden.

Nach uns soeben zugegangenen Informationen hat die Regierung des tschecho-slowakischen Staates die Errichtung eines selbständigen Patentamtes mit dem Sitze in Prag beschlossen, und dieses jüngste aller Patentämter soll seine Tätigkeit bereits am 1./I. 1919 aufgenommen haben.

Von besonderem Interesse für unsere deutsche Industrie sind die Übergangsbestimmungen, die allerdings noch nicht endgültig festgesetzt sind, die aber im wesentlichen folgendes enthalten sollen: Die von dem österreichischen Patentamt in Wien (das frühere K. K. Patentamt hat jetzt die Bezeichnung D. Ö. Patentamt angenommen) bisher erteilten und in Zukunft noch zu erteilenden Patente, desgleichen die in dem ehemaligen Österreich eingetragenen Warenzeichen und Muster werden für das Gebiet des tschecho-slowakischen Staates keine Gültigkeit besitzen. Soll nun ein vom Wiener Patentamt erteiltes Patent auch für das Gebiet des tschecho-slowakischen Staates Wirkung erlangen, so wird ein besonderes Patent beim tschecho-slowakischen Patentamt in Prag beantragt werden müssen.

Was das für die deutsche Industrie zu bedeuten hat, ist ohne weiteres ersichtlich. Bei einer außerordentlich großen Anzahl von Patenten nämlich, die deutscherseits in Österreich angemeldet wurden, waren die Anmeldungen ausschließlich oder doch im wesentlichen mit Rücksicht auf die recht bedeutenden Industrien, die sich gerade in Prag, seinen vier Vorstädten und seinem Hinterlande befinden, erfolgt. Von diesen Industrien seien nur genannt: die Fabrikation von Motoren, Werkzeug- und Nähmaschinen, Eisengusswaren, Zement- und Asphaltwaren, Leder, Spinnereien und Webereien, Hutfabriken, Brauereien, ferner die nicht unbedeutende Gewinnung chemischer Produkte, wie Stärke, Albumin, Kerzen, Seifen, Parfümerien.

Auf Grund der oben erwähnten Übergangsbestimmungen ist demnach jeder Industrielle, dessen österreichisches Patent bisher auch für das tschecho-slowakische Gebiet in Geltung war und hierfür hauptsächlich oder teilweise in Betracht kam, gezwungen, sein Patent nunmehr auch in Prag anzumelden, falls er verhüten will, daß seine Erfindung im tschecho-slowakischen Gebiete schutzlos wird und ohne Weiteres der Nachahmung preisgegeben ist.

Es ist unseres Erachtens zwecklos, dazu Stellung zu nehmen, ob die Schaffung dieses neuen Patentgesetzes notwendig war oder nicht. Die Industrie steht hier vor einer vollendeten Tatsache, und sie wird sich zur Wahrung ihrer Interessen mit dieser neuen, zurzeit allerdings etwas ungelegenen Steuer abfinden müssen.

Der tschecho-slowakische Staat ist mit dieser Maßnahme den Polen gefolgt, deren Regierung bereits vor etwa einem halben Jahre die Ausarbeitung von Patent-, Warenzeichen- und Mustergesetzen in Angriff genommen hat, die in allernächster Zeit in Kraft treten sollen. Schließlich sei bei dieser Gelegenheit noch erwähnt, daß auch in der Ukraine nach den bisher hierher gelangten, allerdings nur spärlichen Mitteilungen das Patentwesen durch eine besondere Gesetzgebung geregelt werden soll, deren Besprechung, sobald Näheres bekannt ist, folgen wird. [A. 7.]