

Reaktion mit dem Protein ist, welche die Abtötung herbeiführt, und fernerhin, daß die Proteine beider hierin nicht wesentlich verschieden sind. Ebenso besteht aber auch gleichzeitig Übereinstimmung mit tierischer Haut

Protokoll 9.
Chromiacetat — Coli.

c	2	3	4	5	6	Phenol 0/0		aq
						1	0,5	
Minuten:								
4	+	+	+	+	+	+	+	
16	+	+	+	+	+	—	+	
64	+	+	+	+	+	—	+	
240	+	+	+	+	+	—	+	

und Gelatine. Berücksichtigt man noch, daß die Chromisalze auch nicht spurenweise lipoidlöslich sind, so scheiden die Lipide hier ebenso wie in der Chinonreihe sowohl für den Transport des Desinfiziens, wie auch für die Wirkung selbst aus. Auffallend ist der große desinfektorische Effekt der Chromisalze, sobald die günstigen Bedingungen vorhanden sind; er übertrifft den des Quecksilberchlorides bei weitem, wenn man in Betracht zieht, daß die Wirkung des letzteren in weiten Grenzen durch Schwefelwasserstoff wieder rückgängig gemacht werden kann.

Durch systematische Veränderung der Wachstumsbedingungen lassen sich auch die Eigenschaften der Bakterien gegenüber dem Chromisalz verändern. — Hierüber hat der eine von uns an anderer Stelle⁵⁾ berichtet.

⁵⁾ L. Paneth, Klin. Wchschr. 5, 35 [1926].

Technische Bemerkungen.

Zur Bestimmung der bakteriziden Wirkung wurde die Suspensionsmethode angewandt. Es wurden immer etwa die gleiche Menge aus 24stündigen Kulturen abgeschwemmter Keime (entsprechend etwa 1 Milliarde Keime pro Kubikzentimeter) der Chromsalzlösung zugesetzt und sofort umgeschüttelt. Abimpfung je einer Öse der Mischung in je 10 ccm Glycerinbouillon ($p_H = 7,3$). Bebrütungszeit 24 Stunden und Kontrolle wesentlicher Versuchsreihen 9 Tage. (Die längere Bebrütung ergab nur in einem Falle ein vereinzelt Nachwachsen gegenüber dem Stand von 24 Stunden.) Eine Entwicklungshemmung durch die geringe Menge übertragenen Chromsalzes ist ausgeschlossen, da dies bei $p_H = 7,3$ sofort ausgefällt und, wie aus den mitgeteilten Versuchen hervorgeht, sofort unwirksam wird. Man könnte weiter annehmen, daß das Chromsalz in der alkalischen Bouillon auf den gleichzeitig mit eingebrachten Bakterien niedergeschlagen werde und in dieser Form die Entwicklung hemme. Danach müßte diese Hemmung in allen Fällen eintreten, d. h. es wäre eine Differenzierung der einzelnen Salzlösungen höchstens nach der Konzentration möglich, und zwar umgekehrt, wie sie sich gezeigt hat. Man kann daher mit einer an Sicherheit grenzenden Wahrscheinlichkeit annehmen, daß es sich um Abtötung⁶⁾ handelt, nicht nur um Entwicklungshemmung. — Im übrigen ist diese Frage für die Folgerungen dieser Arbeit nicht von grundlegender Bedeutung. Denn ob man das eine oder das andere annimmt, der Nachweis der reinen Proteinreaktion wird dadurch in keiner Weise berührt, ebenso wenig ihre charakteristische Abhängigkeit vom p_H -Wert.

[A. 43.]

⁶⁾ In den Protokollen ist die Abtötung durch ein — (Minuszeichen), das Wachstum durch ein + (Pluszeichen) gekennzeichnet; die Konzentrationen (C) sind durch die negativen Exponenten der Zehnerpotenzen charakterisiert. Zum Beispiel bedeutet 3 eine Konzentration von $1 : 10^3 = 10^{-3}$ d. h. eine 0,1%ige Lösung.

Destillation des Benzolwaschöls im Vakuum.

Von Dr. F. Raschig.

Vorgetragen am 9. Juni 1927 auf der Zeche Consolidation in Gelsenkirchen anlässlich der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Essen.

(Eingeg. am 15. Juni 1927.)

Am 27. März 1920 wurde ein deutsches Reichspatent Nr. 298 823 erteilt an Dr.-Ing. August Hartmann, „Verfahren zur Gewinnung der Benzolkohlenwasserstoffe des Kokereigases aus dem Waschöl“, in dessen Anspruch das Verfahren dadurch gekennzeichnet wurde, daß die Abtreibung des Waschöls ausschließlich mittels indirekten Dampfes betriebsüblicher Spannung unter Vakuum ausgeführt wird. Dieses Patent war schon am 14. November 1913 angemeldet, wurde dann über die Kriegsjahre vom Patentamt zurückgehalten und kam infolgedessen auch gar nicht zur öffentlichen Auslage, sondern wurde ohne eine solche direkt erteilt. Es enthält keine Beschreibung der nötigen Apparatur, sondern schützt nur das Prinzip der kontinuierlichen Vakuumdestillation von Benzolwaschöl und schildert die Vorteile einer solchen Destillation, bestehend in einer glatteren und vollkommeneren Trennung des Waschöls von den Benzolkohlenwasserstoffen, in Dampf- und Wasserersparnis usw. Ich hatte schon im Jahre 1914 durch die Walter Feld G. m. b. H. in Linz a. Rhn. eine Broschüre herausgegeben, in der ich, ohne an eine Patentierung zu denken, dieses Prinzip empfahl und eine ausführlich beschriebene und durch Zeichnungen unterstützte Apparatur dafür in Aussicht nahm. Die Kriegsverhältnisse verboten damals, daß die Öffentlichkeit dem Verfahren nähertrat; denn obwohl gerade damals sehr viele Neueinrichtungen zur Benzolgewinnung aus Kokereigas und

aus Leuchtgas geschaffen wurden, wurde dabei doch allgemein der Grundsatz befolgt und von den Behörden sogar vorgeschrieben, die alten bewährten Verfahren anzuwenden und sich nicht auf unsichere Experimente einzulassen.

Nach Bekanntwerden des obengenannten Patentessetzte ich mich mit dem Patentnehmer behufs gemeinsamer Ausnutzung des Patentess in Verbindung; dabei stellte sich aber heraus, daß der genannte Inhaber des Patentess, August Hartmann, nur eine vorgeschobene Person war und daß der wirkliche Erfinder und Inhaber des Patentess ein mir längst bekannter Fachgenosse war, nämlich Herr Dr. Edgar Erlenbach in Berlin. Wir konnten uns unschwer zur gemeinschaftlichen Ausnutzung zusammentun, und es wurden nunmehr neue Schritte unternommen, das Verfahren wirklich in die Technik einzuführen. Zunächst richtete ich im Gaswerk in Ludwigshafen a. Rhn. eine kleine derartige Anlage ein. Sie bewährte sich, und ich zeigte sie dem Inhaber der bekannten Firma Heinrich Koppers in Essen. Er erkannte sofort die Vorzüge dieses neuen Verfahrens an und entschloß sich, es bei einer größeren Anlage anzuwenden, die er gerade für das Gaswerk Duisburg in Auftrag hatte. Über beide Anlagen ist von mir in der Wochenschrift „Das Gas- und Wasserfach“, 1922 S. 655, und von Neumann in der Berg- und Hüttenmännischen Zeitschrift „Glückauf“, 1924

Nr. 5, berichtet. Später hat die Firma Heinrich Koppers noch eine Anzahl weiterer Anlagen gebaut; die neueste auf der Zeche Consolidation, die Sie hier vor sich sehen, ist noch mit einigen Änderungen ausgestattet, auf die ich noch zurückkommen werde.

Das Verfahren beruht darauf, daß das in den Gasen enthaltene Benzol genau wie bisher durch ein zwischen 200° und 300° siedendes Teeröl, das sog. Benzolwaschöl herausgelöst wird. Dieses Öl nimmt dabei je nach der Güte der Einrichtung und Beschaffenheit des Öls 2–3 % Benzol auf. Es wurde bisher durch Einblasen von Wasserdampf im ununterbrochenen Strom wieder vom Benzol befreit und das Waschöl erneut seinem Zweck zugeführt. Dabei benutzte man die Wärme des aus dem Destillierapparat ablaufenden benzolfreien Waschöls, um das ihm zulaufende benzolhaltige Öl vorzuwärmen. Aber der Wärmeaustausch bei diesem Vorgehen blieb relativ unbedeutend. Die Temperatur von ungefähr 120°, die das Waschöl zum Ausdämpfen nötig hat, mußte noch durch frischen indirekten Dampf erreicht werden, und schließlich erforderte das Verfahren auch noch erhebliche Mengen von direktem Dampf. Selbst bei den besten Anlagen dieser Art kam man wohl nicht unter einen Dampfverbrauch in Höhe des sechsfachen Gewichts des erzeugten Benzols herab.

Entsprechend hoch stellte sich dadurch auch der Kühlwasserverbrauch; denn die gesamte dem System durch Dampf zugeführte Wärme mußte natürlich durch Kühlwasser wieder vernichtet werden, da das Waschöl nur in kaltem Zustande geeignet ist, genügend Benzol aus den Gasen aufzunehmen.

Ich verwendete dagegen zum Ausdämpfen eine um 10 m höherstehende Pfanne, die unter Vakuum stand und der daher das benzolhaltige Waschöl automatisch durch den Luftdruck zugeführt wurde, während das ausgedämpfte Öl ebenso automatisch durch ein 10 m langes Fallrohr wieder abfloß. Diese Pfanne wurde durch indirekten Dampf geheizt, und man erzielte dabei den großen Vorteil, daß die entweichenden Benzoldämpfe so gut wie wasserfrei waren. Vor allen Dingen aber gaben diese Steig- und Fallhöhen von rund 10 m genügend Raum, um einen großen Kondensator unterzubringen, in dem das aufsteigende Öl im Gegenstrom so gut wie den gesamten Wärmeinhalt des abfallenden Öls aufnahm. Die Wärmeverhältnisse sind so, daß das mit etwa 20° zulaufende Waschöl in diesem Kondensator auf 120–130° vorgewärmt wird. Es erfährt sodann in der Destillierpfanne durch geringe Mengen von indirektem Dampf eine weitere Temperatursteigerung auf etwa 140°, tritt mit dieser Temperatur in den Wärmeaustauscher ein und verläßt ihn mit ungefähr 30°. Die weitere Abkühlung des benzolfreien Waschöls von 30° herunter auf 20° kann ohne Schwierigkeit durch geringe Mengen von Kühlwasser erreicht werden. Die Fortschritte gegenüber den früheren Verfahren waren hervorragend. Während man früher das 6fache des Benzolergebnisses an Dampf und das 100fache an Kühlwasser brauchte, waren nur noch das 3fache an Dampf und das 40fache an Kühlwasser notwendig.

Es kamen aber noch andere Vorteile hinzu. Während bei dem alten Verfahren, wo Benzoldampf mit Wasserdampf gemischt entstand, eine sofortige Trennung der einzelnen Benzolbestandteile durch fraktionierte Destillation bzw. Kondensation sich als unmöglich er-

wies, weil eben der Wasserdampf diese Trennung stört, konnte jetzt, wo ein solcher Hinderungsgrund nicht mehr vorlag, diese Trennung gleich bei der Herstellung und im Vakuum kontinuierlich vorgenommen werden. Man ließ den Benzoldampf einfach durch eine Kolonne treten, deren oberes Ende gekühlt war, und konnte so das Dampfgemisch dauernd in einen höher siedenden Teil, der in der Kolonne zurückfloß und in einen leichter siedenden trennen, der als Dampf weiterging und sodann in einer besonderen Kühlung niedergeschlagen wurde. Eine kleine Schattenseite zeigte das Verfahren noch in dem Umstand, daß nicht aller Benzoldampf unter Vakuum niedergeschlagen werden konnte. Etwa der zehnte bis zwanzigste Teil blieb gasförmig und ging in diesem Zustand durch die Vakuumpumpe hindurch. Hinter derselben wurde dann auch dieser Rest gewonnen. Immerhin war das etwas umständlich und auch störend; denn dieser Benzolteil war durch das Schmieröl der Vakuumpumpe verunreinigt.

Aber auch diesen Mißstand hat die Firma Heinrich Koppers bei der Neuanlage auf der Zeche Consolidation aus der Welt geschafft. Sie arbeitet zunächst mit einem mäßigen Vakuum von etwa 500 mm Quecksilber und erzielt dadurch, daß hierbei nur die leichter siedenden Benzolbestandteile das Waschöl verlassen und sich durch Abkühlung restlos niederschlagen. Alsdann wird das Waschöl unter volles Vakuum gesetzt. Dabei tritt der Rest — die höher siedenden Benzolbestandteile — als Dampf aus, und auch dieser Dampf schlägt sich durch Abkühlung restlos nieder. In die Pumpe gelangt gar nichts mehr von dem Benzol. Das Schmieren der Vakuumpumpe wird dadurch einfacher und zuverlässiger und ein mit Schmieröl verunreinigtes Benzol tritt gar nicht mehr auf.

Und schließlich hat sich herausgestellt, daß bei dem Vakuumverfahren das Waschöl viel längere Zeit brauchbar bleibt als bisher. Es ist bekannt, daß bei dem üblichen Verfahren unter normalem Druck und Austreiben des Benzols mit Wasserdampf das Waschöl sich mehr und mehr verdickt und nach einiger Zeit — in der Regel nach 4 Wochen — nicht mehr brauchbar ist. Es muß dann durch neues Waschöl ersetzt werden, und mit dem verbrauchten kann man nichts anderes anfangen, als daß man es dem Kokereiteer zugibt und mit diesem zusammen destilliert. Woher diese Verdickungen des Waschöls rühren, ist bis heute nicht ganz klargestellt worden. Es scheint, daß im Teeröl gewisse leicht polymerisierbare Bestandteile vorhanden sind — ähnlich dem Cumaron oder dem Inden —, die sich bei dem oftmaligen Erwärmen und Wiederabkühlen des Öls in höhermolekulare Verbindungen umwandeln. Es scheint, daß der Wasserdampf diese Umwandlung begünstigt; denn es hat sich herausgestellt, daß beim Vakuumverfahren das Dickwerden des Öls weit langsamer und unvollständiger eintritt, daß das Öl also längere Zeit seinem Zweck dienen kann.

Ich will noch bemerken, daß der angegebene Dampfverbrauch sich nur versteht für Benzolwaschöle aus Kokereigasen. Die Firma Riebeck wäscht in einem ihrer Werke auf die gleiche Weise den Benzingehalt ihrer Schwelgase aus, und da diese Gase reicher sind als Kokereigase, ist auch das Waschöl reicher an leichten Destillaten, und der Dampfverbrauch geht in diesem Falle sogar unter 2 kg pro Kilo Benzindestillat herunter.