

von dem, was darin noch als wünschenswerth bezeichnet wird, durch unser deutsches Patentgesetz und unsere darauf aufgebaute Organisation des Patentwesens bereits erreicht ist.

Im Vorstehenden sind nur die auf das Patentrecht bezüglichen Beschlüsse des Congresses kurz besprochen worden. Der für den vorliegenden Bericht zur Verfügung stehende Raum gestattet nun nicht, auch noch auf die weiteren Verhandlungen des Congresses, welche sich auf das Recht der gewerblichen Muster und Modelle, auf Handels- und Fabrikmarken, Handelsnamen, Ortsnamen, verschiedene Formen des unlauteren Wettbewerbes etc. bezogen, einzugehen, besonders da die Verhandlungen des Congresses über diese Fragen nicht von so grossem Interesse für die Leser dieser Zeitschrift sein dürften, als die patentrechtlichen Erörterungen.

Elberfeld, im September 1900.

**Beiträge zum Verhalten der Petroleumabfallschwefelsäure und ihre Verwendung in der Superphosphatfabrikation.**

Von Dr. H. Mennicke.

Wiederholt sind Vorschläge gemacht worden<sup>1)</sup>, die der Mineralölfabrikation entstammende Abfallschwefelsäure als solche technisch zu verwerthen; auch fehlt es nicht an Versuchen und Verfahren, die von der Schwefelsäure absorbirten Körper wiederzugewinnen und zu verarbeiten. Der grösste Theil der Säure ist Petroleumabfallschwefelsäure. Da wo dieselbe weder in verdünntem Zustande in Flussläufe gelassen noch aus anderen Gründen durch vorherige Neutralisation unschädlich gemacht werden kann, entsteht durch Aufspeicherung derselben ein finanzieller Verlust; auch ist die Inanspruchnahme von Lagerplatz sehr lästig. Daher sucht man nach Mitteln und Wegen die Abfallsäure resp. die Abfallprodukte irgendwie, selbst mit Anwendung pecuniärer Opfer zu verwenden oder zu beseitigen. Wischin wies in einer ausführlicheren Arbeit auf die bisher in Frage gekommenen Verfahren der Verwerthung der Mineralölabfallsäure und Lauge hin. Zu erwähnen ist aus neuester Zeit noch ein Patent von Helmers auf die Darstellung von wasserlöslichen, reducirend wirkenden Erdalkali- und Schwermetallsalzen der bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle und ähnliche Kohlenwasserstoffe entstehenden, sulfidartig gebundenen

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift 1900, 507. W. Heinrich, ibidem 1898, 525.

Schwefel enthaltenden Säuren, sowie der diesen löslichen Salze entsprechenden freien Säuren<sup>2)</sup>. Ferner giebt U. Wedge<sup>3)</sup> ein Verfahren zur Concentrirung der Abfallsäure. Interessante Untersuchungen von wissenschaftlichem Werth über die Einwirkung der zur Raffination der Erdöldestillate dienenden Schwefelsäure auf die betreffenden Kohlenwasserstoffgemische hat Markownikoff<sup>4)</sup> veröffentlicht. Auf die damit im Zusammenhang stehenden Studien Brühn's, Wischin's<sup>5)</sup> und Charitschkoff's<sup>6)</sup> über cyklische Verbindungen im Erdöl etc. sei nur verwiesen. Dass im Übrigen, abgesehen von der für die Fische und andere Lebewesen vernichtenden Wirkung der Abfallsäuren, dieselben infolge der Absorption von „Stickstoffbasen“ giftige Eigenschaften besitzen und ihr Ablassen in Flussläufe selbst nach Verdünnung schädigende Wirkungen hervorbringen muss, beweist die Arbeit Kupzis<sup>7)</sup>, betitelt das „Naphtagift, seine chemische Natur und Wirkung auf Fische, Kalt- und Warmblütler.“

Bekanntlich bindet die Schwefelsäure beim Waschprocess basische Körper (Pyridinbasen) zu Salzen, ungesättigte aromatische und terpenartige Kohlenwasserstoffe zu Säureäthern, Sulfosalzen; sie entfernt weiter asphaltartige Stoffe und bewirkt Polymerisations-, Oxydations- und Reductionsvorgänge, wie der Geruch nach schwefriger Säure beweist. Sie ist demnach eine Lösung von verschiedenen Kohlenwasserstoffen<sup>8)</sup>, Sulfonen, Sulfosäuren, asphalt- und bitumenartigen Stoffen und Stickstoffbasen. Die einen oder anderen Verbindungen dieser Körpergruppen konnten wohl in dem von der Säure getrennten Theer nachgewiesen oder aus diesem isolirt werden, aber eine quantitative Zerlegung in die Componenten war bislang unmöglich. Die Art und Menge der absorbirten Kohlenwasserstoffe schwankt stets, wenn auch bei derselben Rohnaphta innerhalb gewisser Grenzen, und ist hauptsächlich von der Menge der zum Waschen angewandten Schwefelsäure abhängig. Die Abfallsäure hält auch nur in hoher Concentration diese Körper gelöst und tritt bei Verdünnungen Ausscheidung ein. Die Concentration beträgt ursprünglich 66°, auch wird Nordhäuser Schwefelsäure verarbeitet. Bei dem Waschprocess verdünnt sich die Säure ausserordentlich und erhält ein schwarzes Aussehen. Der in Form von Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff, Al-

<sup>2)</sup> D.R.P. 112 630.

<sup>3)</sup> Diese Zeitschrift 1899, 602.

<sup>4)</sup> Chem. Revue 1899, 39, 58.

<sup>5)</sup> Chem.-Zeitung. 1899, 916.

<sup>6)</sup> Chem. Rev. 1899, 198.

<sup>7)</sup> Chem.-Zeitung. Rep. 1900, 211.

<sup>8)</sup> Naphtene, Acetylene, Olefine.

kylsulfiden und thiophenartigen Körpern vorhandene Schwefel der Rohnaphta geht nicht vollständig in die Säure über und muss auf besondere Weise, z. B. mit Kupferoxyd entfernt werden. Die Abfallschwefelsäure entstammt grösstentheils der Raffination der Rohleuchtole, etwa  $\frac{1}{10}$  der des Benzins und  $\frac{1}{3}$  der Schmierölfabrikation. Die hier speciell in Betracht kommende Säure war solche der Petroleum- und Benzindestillation. Die verarbeitete Rohnaphta stammte aus Nordamerika. Die Abfallsäure war schwarz bis braunroth, roch stark nach schwefliger Säure, und war von braungelben Streifungen durchsetzt. Nach 48 Stunden setzte sich ein deutlicher, gelber krystallinischer Bodensatz ab; oben bildete sich eine schwache durchsichtige rothgelb gefärbte ölige Schicht von Benzinnaphtageruch; in der Säure selbst waren noch feine gelbe krystallinische Körperchen suspendirt. Das spec. Gewicht betrug  $55,25^{\circ}$  Bé. bei  $20^{\circ}$ . Ursprünglich war 66-grädige Säure angewandt worden. Bei einer Verdünnung von 1 : 3 schieden sich die ölichen Theermassen nicht ganz ab, vielmehr erfolgte erst bei 10facher Verdünnung fast völlige Trennung; das Theeröl haftete nach 2 Tagen ruhigen Stehens hartnäckig an den Gefäßwandungen, es war Verharzung eingetreten. Die Farbe des Theeröles wurde hierbei intensiv rothbraun. Schon beim Verdünnen der Abfallsäure tritt ein widerlicher Geruch nach Isonitril auf; dabei findet starke Schwefelsabscheidung statt, die Farbe schlägt in Grün um, es bildet sich ein deutlicher braungelber Bodensatz. Diese Abscheidung wird bei Neutralisation mit Alkali und gleichzeitiger Verdünnung noch deutlicher; die Lösung wird schwefelmilchartig trüb, dabei tritt angenehmer aromatischer Geruch nach Pfefferminz und Thymian auf; die schwefelsaure Lösung beginnt sich dann zu klären, ein specifisch leichter, gelber flockiger Niederschlag sammelt sich an der Oberfläche zusammen mit der braunen Theermasse von öligschmieriger Consistenz. In schwächerem Maasse ist der Geruch nach ätherischen Ölen auch bei Verdünnung der Abfallsäure allein, allerdings neben dem der schwefligen Säure, zu constatiren. Diese aromatischen Kohlenwasserstoffe können auch im Wasserdampfstrom abdestillirt werden, wobei man gelbe ölige Tropfen erhält; aber eine Ausschüttung mit Benzol, Alkohol u. s. w. führte zu keinem Ziele, es blieb regelmässig nur ein gelber, schmieriger Rückstand nach dem Verdunsten des Lösungsmittels. Fractionirte Destillation ergiebt ebenfalls kein Resultat. Die abgeschiedene Theermasse lässt sich, zumal bei längerem Stehen, fast quantitativ

sehr leicht abziehen. Die stark verdünnte rückständige Säure ist aber noch nicht vollständig frei von organischen Stoffen, jedoch von einer solchen Qualität, dass sie nach Concentrirung anstandslos zu weiteren Zwecken verwendet werden kann. Eisen ist nur in Spuren vorhanden. Giebt man zu der verdünnten raffinirten Abfallsäure Salpetersäure, so entsteht eine röthliche Färbung. In der schwefelsauren Lösung bleiben je nach dem Grade der Verdünnung mehr oder weniger Ichthyolsulfosäure und ähnliche Säuren gelöst, welche besonders bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöle und Kohlenwasserstoffe entstehen. Näheres hierüber ist in diesbezüglichen Patentschriften zu ersehen<sup>9)</sup>. Bei  $0-4^{\circ}$  C. krystallisierte die Abfallsäure trotz der Verdünnung auf ca.  $55^{\circ}$  Bé. in den von mir beobachteten Fällen aus und zwar oft in derartigem Grade, dass die Ballons, worin sie aufbewahrt wurde, zersprangen. Doch beginnt die Krystallisation erst bei längerer Abkühlung; die Schmelzung tritt schwierig, meist gegen  $+8^{\circ}$  C. ein. Die chemische Zusammensetzung der Krystalle habe ich nicht ermittelt, es scheint ein Schwefelsäurehydrat  $H_2SO_4 + H_2O = OS(OH)_4$ , Tetrahydroxylschwefelsäure, vorzuliegen. Merkwürdig ist immerhin die Krystallisation bei der Verdünnung. Ich will hier noch erwähnen, dass der von der Schwefelsäure absorbierte Theil der amerikanischen Rohnaphta etwa 0,79 Proc. beträgt.

Versetzt man die unverdünnte Abfallsäure nach und nach mit gelöschem Kalk, so entweichen zuerst schwere weisse, giftig wirkende Dämpfe; nahe dem Neutralisationspunkt erhält man dann ganz plötzlich eine schwarze asphaltartige Masse, die mit Wasser und überschüssigem Kalk versetzt gelbrothe Dämpfe und einen schönen tiefschwarzen pechartigen Brei giebt. Auch hier haben die entweichenden Gase einen widerlichen Geruch. Ähnliche Verhältnisse traten bei der Verwendung der ungereinigten Abfallsäure zum Aufschliessen von Phosphaten, die viel Kreide und Gyps enthalten, auf. Der Geruch der Dämpfe dürfte vorwiegend den freiwerdenden Pyridinbasen, Schwefel- und Thiophenverbindungen zuzuschreiben sein; ihre Wirkung ist, wie man beim Aufschliessen in offenen Gruben leicht bemerken kann, eine für die Vegetation sehr nachtheilige. Dazu kommen natürlich die bei jedem Aufschliessen von Rohphosphat entstehenden Gase und Dämpfe. Ferner färbt sich, wie wiederholt constatirt wurde, das Phosphat bei der Aufschliessung schön roth.

<sup>9)</sup> D.R.P. 112 630.

Was die Verwendung der gereinigten Abfallsäure zur Superphosphatfabrikation betrifft, so steht derselben meiner Ansicht nach nichts im Wege. Es kommt vornehmlich darauf an, zu entscheiden, ob die Abfallsäure direct verarbeitet werden kann, oder ob und in welchem Maasse sie erst gereinigt werden muss. Natürlich werden mit der wechselnden Beschaffenheit der Säuren auch die Bedingungen für die Raffination und Verarbeitung andere sein. Häufig verwenden die Mineralölfabriken selbst die Abfallsäure, sei es nach erfolgter Reinigung zu neuen Naphtawaschungen, sei es, dass sie eingeliefertes Phosphat, Knochenmehl, Spodium u. s. w. auf primitive Weise aufschliessen. Letzteres geschieht auch in einem mir bekannten Fall; es wird hier u. a. Sommephosphat aufgeschlossen. Das Product war grauschwarz, die chemische Arbeit ungleichmässig, das Superphosphat von klumpiger Beschaffenheit, geringer Streubarkeit, sonst aber hoch aufgeschlossen. Es war ungereinigte Säure genommen worden; war zuviel Säure zugegeben, so wurde das Superphosphat schmierig. Zumeist wurde die Abfallsäure nur auf 52° Bé. verdünnt; weitere Manipulationen wurden nicht vorgenommen. Das gewonnene Superphosphat wies intensiven Theergeruch auf, es roch auch stark nach schwefliger Säure. Die wässrige Lösung war gelblich gefärbt, beim Neutralisiren wurde sie ölig gelb, beim Ansäuern klar gelbgrün. Beim Zusatz von überschüssigem Alkali erfolgte eine ölige gelbe Abscheidung, die beim Schütteln und Verdünnen mit Wasser homogen gelbbraun wurde. In der Ruhe entsteht ein gelblichroth gefärbter Niederschlag. In ammoniakalischer Citratlösung verhielt sich das mit ungereinigter Abfallsäure aufgeschlossene Phosphat normal. Auch ist die Fällung der wasserlöslichen Phosphorsäure mit Magnesiamixtur eine reine und regelmässige. Hier machten sich also störende Einflüsse nicht geltend. Mit vollkommeneren technischen Apparaten würde wohl ein streufähigeres, besser aufgeschlossenes Superphosphat zu erzielen sein. Eisen war, wie ich schon erwähnte, nur in geringer Menge vorhanden, giebt also zu keinerlei Bedenken Anlass. Was diesen einen Fall betrifft, so habe ich keine Klagen über das mit ungereinigter Abfallsäure aufgeschlossene Sommephosphat gehört, insbesondere darüber nicht, dass etwa die organischen Stoffe schädliche Wirkungen auf die Culturpflanzen ausgeübt hätten. Es läge daher für Mineralölfabriken, für welche nur ein periodischer Aufschluss von Phosphat in Frage käme, und die etwa nur bei Bedarf oder auf Veranlassung an-

wohnender Landleute ihre Säure verarbeiten, kein Grund vor, letztere erst zu reinigen und dann wieder zu concentriren; allerdings müsste der Aufschluss in geschlossener Kammer geschehen. Anders liegen die Verhältnisse für die Grossindustrie; hier ist die Fabrikation natürlich nur mit Zuhilfenahme technischer Hülfsmittel zulässig und selbst dann würden die entweichenden Gase ganz besonders gut functionirende Abzüge verlangen. Neben der Streufähigkeit des Superphosphats kommt vor Allem auch das Aussehen und der Geruch in Frage. Es ist daher für den Grossbetrieb stets ratsam, die Abfallsäure erst zu reinigen; man lässt sie zu diesem Zweck erst einige Zeit ruhig lagern, zieht dann die obere ölige Schicht ab und verdünnt hierauf in eisernen Pfannen oder dergl. die Säure auf 32—36° Bé., überlässt sie wieder einige Zeit der Ruhe, wobei sich die organischen Stoffe in Form des schon erwähnten Theers abscheiden, welcher leicht abgezogen und getrennt verarbeitet werden kann, und concentrirt in geeigneten Apparaten durch Eindampfen auf 50—55° Bé. Natürlich geht ein gewisser Theil der Säure auf Kosten der Verbrennung der noch vorhandenen organischen Substanz als SO<sub>2</sub> verloren, wie man deutlich am Geruch ersehen kann. Diese Säure ist in jeder Beziehung zum Aufschliessen von Rohphosphat geeignet. In der Entwicklung der widerlichen Gase und Dämpfe bei Verwendung ungereinigter Säure ist für die Mineralölfabriken der Grund zu suchen, weshalb ihnen der Aufschluss an Ort und Stelle in offenen Gruben untersagt wird. Zu berücksichtigen wären bei Verwendung der ungereinigten Abfallsäuren ferner die unangenehmen Gerüche beim Ausfahren des Superphosphats aus den Kammern, beim Darren, Lagern u. s. w. Diesen Übelständen kann allerdings abgeholfen werden. Ich habe persönlich dem Aufschluss von Sommephosphat in offenen Gruben mit ungereinigten Säuren beigewohnt, und zwar wurde zu diesem Zweck die Petroleumabfallsäure einfach auf ca. 52° Bé. verdünnt und so, ohne dass ausgeschiedener Säuretheer etwa erst abgezogen wurde, im Verhältniss 1:1 mit dem Rohphosphat gemischt. Dann überliess man den Aufschluss einige Zeit sich selbst, worauf er fertig war. Der Gehalt dieses Superphosphats an wasserlöslicher Phosphorsäure betrug ca. 12 Proc.

Wesentlich ist es, Erfahrungen zu sammeln, ob die in der Abfallsäure befindlichen organischen Körper auch im Superphosphat die Vegetation zu schädigen vermögen, wobei in jedem Falle Abstammung der Rohnaphta zu berücksichtigen wäre. Ich habe, wie ich

bereits bemerkte, bisher keine nachtheiligen Folgen constatirt; anderenfalls wären solche Abfallsäuren allerdings nur im gereinigten Zustand verwerthbar.

### Kolben zur Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Stahl.

Von Dr. Heinrich Göckel.

Unter Bezugnahme auf die Göttig'sche Arbeit „Untersuchungen über die Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Stahl“ empfiehlt H. Koch<sup>1)</sup> an Stelle des leicht zerbrechlichen Finkener'schen Kolbens einen bis dahin wenig bekannten handlicheren Kolben und giebt zugleich die zweckmässigsten Dimensionen an. Dieser Apparat wird nach Ledebur<sup>2)</sup> in abgeänderter Form und Kolbengrösse für die von Corleis ausgebildete und vom Verein deutscher Eisenhüttenleute empfohlene Leitmethode zur Bestimmung von Kohlenstoff im Eisen als gut geeignet in Anwendung gebracht. Letztere Modification macht jedoch den Apparat wieder unhandlich und sehr zerbrechlich, indem der den Einfülltrichter und die kugelige Erweiterung tragende Theil ein bequemes Anfassen des Kolbens am Halse verhindert und namentlich bei der Reinigung äusserst leicht abbrechen kann. Ein fernerer grosser Nachtheil, welchen auch der von Koch empfohlene Kolben besitzt, besteht darin, dass das Rohr für die Luftzufuhr in den Corpus des Kolbens eingeschmolzen ist und beim Erhitzen des Kolbens leicht ausspringen kann. Diese Übelstände veranlassten mich, einen neuen Kolben zu construiren, der durch die vortheilhafte Anordnung von Rückflusskühler, Einfülltrichter, Luftzuführungsrohr und Vorrichtung zur Vermeidung eines etwaigen Übertretens der Säuremischung in den Luftreiniger wohl bald allgemeinen Eingang in die Eisenhüttenlaboratorien finden dürfte. Obige vier Vorrichtungen sind, wie Fig. 1 zeigt, in einem einzigen handlichen Glashälfte vereinigt worden, der mit einer 2,5 cm hohen Schlifffläche in den eigentlichen, oben trichterförmig erweiterten Kolben sorgfältig eingeschliffen ist, so dass nach der Zusammenstellung des Apparates durch Eingießen von Wasser in die gebildete Rinne ein vollständig dichter Verschluss erzielt wird. Durch einen Ausguss in der trichterförmigen Erweiterung kann das Sperrwasser leicht wieder abgegossen werden. Mitten durch den Kühler

führt ein Rohr, welches an seinem oberen Ende einen Kugeltrichter mit Glasstopfenverschluss für die Zuführung von Säuremischung und etwas tiefer ein seitliches Rohr für die Einleitung von Luft trägt. Um zu verhindern, dass Säuremischung in das seitliche Rohr gelangt, ist kurz oberhalb desselben eine kleine Spitz eingeschmolzen, die etwas unter die Ansatzstelle hinabreicht. Im Kugeltrichter befindliche überschüssige Säuremischung oder nachgefülltes Wasser sorgt auch an dieser zweiten Schliffstelle des Apparates für einen absolut luftdichten Verschluss. Das Rohr ist durch den Kühler bis auf den Boden des Kolbens geführt und wird durch seine Erweiterung im Kühler bei zu heftiger Gasentwicklung ein etwaiges Übersteigen der Säuremischung in den angeschlossenen Luftreiniger verhindert. Den Raum zwischen der Kühlwandung und der Erweiterung des Zuleitungsrohres für Säuremischung und Luft füllt das spiralförmig gebogene Wasserzuführungsrohr des Kühlers aus und ist die erzielte Kühlwirkung eine sehr intensive. Der Apparat entspricht in seinen

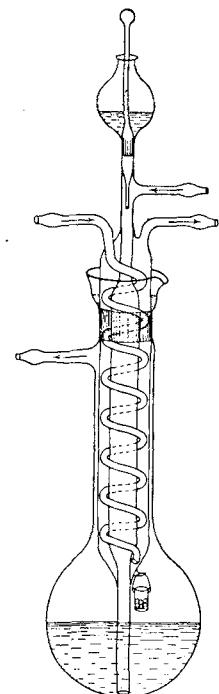


Fig. 1.

Dimensionen dem oben erwähnten, vom Verein deutscher Eisenhüttenleute angenommenen Kolben, nur ist der Hals desselben etwas weiter genommen und das Seitenrohr etwas höher angesetzt. Am unteren Ende des Kühlers befindet sich noch ein kleines, nur wenig gekrümmtes Glasähnchen, an welches ein Glaseimerchen mit der zu untersuchenden Eisenprobe angehängt werden kann. Durch eine geringe Neigung des Kolbens findet eine leichte Auslösung des Eimerchens statt, so dass das Lüften des Apparates bei der bisherigen Einfüllweise wegfällt und sich das Arbeiten mit dem neuen Kolben zu einem bequemen, eleganten und äusserst genauen gestaltet.

Der neue Kolben ist von der Thüringischen Glasinstrumentenfabrik von Alt, Eberhardt & Jäger in Ilmenau zu beziehen.

1) Chem.-Ztg. 1894, 485.

2) Ledebur, Leitfaden für Eisenhütten-Laboratorien 1895, 61.