

Strohzellstoffverfahren. Man sieht daraus, wie weit dieses Kalkaufschließungsverfahren in seiner Wirkungskraft hinter anderen zurücksteht; und so gestattet der Vergleich die Beobachtung verschiedener Einzelheiten, die jedem Interessenten selbst überlassen werden muß.

Oft ist dem Verfahren zur Herstellung von Kraftstroh der Vorwurf gemacht worden, daß viel wertvolle Substanz vernichtet wird ohne wesentlichen Gewinn. Dieser Vorwurf ist nicht nur laienhaft, sondern töricht. Wie die nachstehende Tabelle zeigt, wird die durch Fütterungsversuche festgestellte Verdaulichkeit des Strohes durch das Aufschließungsverfahren ganz außerordentlich verbessert, und der Stärkewert des Rohstrohes von etwa 13 Einheiten auf annähernd 70 Einheiten gesteigert.

Vergleich der Verdaulichkeit von Stroh und Kraftstroh (auf absolut trockene Substanz berechnet).

Art des Strohes	Verdauliche Rohfaser %	Verd. N-fr. Extraktstoffe %	Stärkewerte
Winterhalbmstroh . . . .	25,67	15,2	13,3
Aufgeschlossenes Stroh			
1. Unter Druck mit Natronlauge	50,79	21,26	67,82
2. Offen gekocht mit Natronlauge	52,79	21,13	68,67
3. Unter Druck mit Kalk . . .	45,14	3,85	40,93
4. Offen gekocht mit Kalk . .	51,91	11,56	55,26
5. Kaltes Verfahren mit Natronlauge . . . . .	44,93	23,37	63,50

Selbst bei einer so geringen Ausbeute wie 50%, welche sicher die unterste nötige Grenze darstellt, gewinnt man also an Stelle von 13 immer noch 35 Stärkewerte, d. h. man kann mit 100 kg des Ausgangsrohstrohes im Futter 11 kg Stärke und mit 50 kg des gewonnenen Kraftstrohes 34 kg Stärke ersetzen. Aber dieser Fall ist ein verhältnismäßig sehr ungünstiger. Beim Beckmannschen Verfahren kann man bei einer Ausbeute von annähernd 80% auf ein Kraftstroh von 60 und mehr Stärkewerte rechnen, so daß man an Stelle der durch das Rohstroh ersetzbaren 13 kg durch das Beckmannsche Kraftstroh 48 kg Stärke ersetzen kann.

Durch diese Bemerkungen und zahlenmäßigen Beispiele ist jedoch der Wert der Aufschließungsverfahren keineswegs erschöpft: nur mit ihrer Hilfe gelingt es überhaupt, rohfaserreiche Produkte in Futtermittel von hoher Verdaulichkeit und hohem Energiewert umzusetzen. Das weitere ist natürlich die Aufnahmefähigkeit eines Tieres für die absolute Masse an Futter beschränkt; man kann also nicht mit einer gewissen Naivität einfach antworten: da geben wir eben dem Ochsen 6 mal soviel von dem billigen Stroh zu fressen, und seine Nahrung enthält dann genau die gleichen Nährwerte wie in dem teuren Kraftstroh. Der Ochse nimmt eben nur eine gewisse Menge Stroh auf und wird seine Arbeitsleistung nicht erfüllen können, wenn ihm nicht irgendein anderes kraftspendendes Futter geboten wird. Hierzu aber ist das Kraftstroh außerordentlich geeignet. Man muß an dieses Futter nur keine unberechtigten Forderungen stellen. Jedermann weiß, daß es nicht nur eiweißarm, sondern so gut wie frei von verdaulichem Eiweiß ist. Kälber kann man damit nicht aufziehen, Kühe nicht in der Milchproduktion steigern, Schweine nicht fettmachen und Ochsen nicht wästen, aber man kann damit Pferde und Ochsen füttern, die Arbeit leisten sollen.

Natürlich wäre es noch vorteilhafter, an Stelle von Stroh zur Herstellung eines cellulosehaltigen Futtermittels Holzabfälle, z. B. in Gestalt von Sägespänen, zu verwerten, und theoretisch steht dem durchaus nichts im Wege. Reine Cellulose, wie man sie mit Hilfe des Sulfitecelluloseverfahrens oder auch Natronverfahrens gewinnen kann, hat sich als durchaus hochverdaulich erwiesen, und in dem holz- und pyritreichen Schweden hat man auch während des Krieges Sulfitecellulose mit Erfolg verfüttert. Mit Natronlauge jedoch läßt sich Holz trotz seines nicht wesentlich höheren Ligningehaltes als Stroh, offenbar wegen der anderen Qualität des Lignins nur aufschließen, wenn man mit dem Alkali sehr verschwenderisch umgeht. Selbst 20% Ätznatron, bezogen auf Holztrockensubstanz, genügen nicht, um dieses Ziel zu erreichen; es sind dazu etwa 25% notwendig, die tatsächlich in den stroharmen Gebieten im besetzten Osten teilweise für diesen Zweck Verwendung gefunden haben. Ein rentables Verfahren läßt sich hierauf jedoch nicht aufbauen.

Was zum Schluß die Beantwortung der schwierigen Frage der Übernahme der Kraftstrohfabrikation in die Friedenswirtschaft angeht, so kann bei der Unsicherheit der Verhältnisse Definitives

kaum gesagt werden. Solange die Einfuhr von Kraftfutter aus dem Auslande durch die sonstigen finanziellen und Valutaverhältnisse erschwert wird, erscheint die Herstellung von Kraftstroh für die nahe Zukunft jedenfalls noch immer angezeigt. Wenn der Landwirt sich sein Stroh selbst nach dem Beckmannschen Verfahren in der Kälte mit Ätznatron aufschließt, wird er sich wohl dabei immer gut stehen und sich ein nutzbringendes Futter verschaffen. Die Herstellung von Kraftstroh im Großbetriebe erscheint einerseits gebunden an die Belieferung mit der nötigen Menge Melasse, welche bei der unglückseligen Verminderung des Zuckerrübenanbaues ihre Schwierigkeiten haben dürfte. Aber auch die Verbesserungen der landwirtschaftlichen Erzeugung, welche ja die erste Grundbedingung für den Wiederaufbau unseres Wirtschaftslebens ist, ist auf das engste verknüpft mit der Steigerung des Hackfruchtbaues, also auch mit der Wiederhebung der Zuckerrübenengewinnung. Abgesehen von der Beschaffung der Melasse muß der Preis des Kraftstrohes beeinflusst werden durch den Preis des Strohes, der Natronlauge, der Kohle und der Löhne. Stroh müßte unter einigermaßen normalen Bedingungen immer in genügender Menge vorhanden sein. Der Preis der Natronlauge wird stark beeinflusst durch die Verwertungsmöglichkeit des bei der Ätznatronfabrikation zugleich anfallenden Chlors, welches während des Krieges für die Gasangriffe ausgedehnte Verwendung fand, und das zurzeit nicht so recht unterzubringen ist, und die Unkosten für Kohle und Löhne sind natürlich Berechnungsgrundlagen, die bei der Rentabilität irgendeiner Industrie für die Zukunft als Unsicherheitsfaktoren eingesetzt werden müssen.

[A. 106.]

## Über Gaswaschflaschen und Absorptionsapparate \*).

VON FRITZ FRIEDRICHS.

(Mitteilung aus dem glastechnischen Laboratorium der Firma Greiner & Friedrichs G. m. b. H., Stützerbach.)

(Eingeg. 4.7. 1919.)

Gaswaschgeräte dienen zur Reinigung von Gasströmen von Beimengungen fremder Gase und Dämpfe durch ein flüssiges Absorptionsmittel. Handelt es sich darum, die fremden Beimengungen quantitativ zu bestimmen, so verwendet man eine besondere Art der Gaswaschgeräte, die Absorptionsapparate. Dieselben müssen eine nachträgliche Analyse der Absorptionslösung gestatten, sei es durch Titrimetrie oder Gewichtsanalyse, wie bei den Bestimmungen von Ammoniak, Schwefeldioxyd usw., oder einfach durch Gewichtszunahme des Apparates, wie bei Kohlendioxydbestimmungen. Von der Verwendung von Glasperlen, Bimssteinstücken und ähnlichen, die getränkt mit dem Absorptionsmittel dem Gas eine möglichst große Oberfläche darbieten sollen, wollen wir hier absehen, da die hierbei verwandte Apparatur im allgemeinen den Absorptionsapparaten für feste Absorptionsmittel gleicht und daher auch mit diesen behandelt werden soll. Von den oben geschilderten Gesichtspunkten aus werden die Gaswaschgeräte in drei Gruppen geteilt:

1. Die Gaswaschflaschen mit dem einzigen Zweck, einen Gasstrom zu reinigen ohne nachträgliche Verwendung der Lösung.
2. Die Absorptionsapparate zur quantitativen Bestimmung der Gasbeimengungen durch Gewichtsanalyse oder Titrimetrie.
3. Die Kaliapparate zur Bestimmung von Gasbeimengungen durch Gewichtszunahme des Apparates.

Die Hauptbedingungen, welche wirklich brauchbare Gaswaschgeräte erfüllen müssen, sind kurz die folgenden:

1. Größtes Absorptionsvermögen.
2. Möglichst geringer Widerstand. Besonders bei Gaswaschflaschen erforderlich, da hier oft eine große Zahl hintereinander geschaltet werden muß, was bei zu großem Widerstand besondere

\*) Sonderdrucke dieses Aufsatzes sind vom Verlag für angewandte Chemie G. m. b. H., Leipzig, Nürnberger Straße 48, zum Preise von M —.50 für das Stück zu beziehen. Versand gegen vorherige Einsendung des Betrages oder gegen Nachnahme. Bei Bestellungen die nach dem 23. August 1919 hier eingehen, erhöht sich der Preis auf M —.60.

Vorrichtungen am Gaserzeuger, — z. B. bei Kippischen Apparaten Aufsetzen einer vierten Kugel —, und solche zur Abdichtung von Gummiverbindung und Schläffen erfordert.

3. Standfestigkeit, für Gaswaschflaschen erforderlich, für die übrigen Gaswaschgeräte erwünscht.

4. Möglichkeit, nach dem Versuche ohne allzu großen Bedarf an Waschflüssigkeit die Lösung quantitativ überspülen zu können; bei Absorptionsapparaten erforderlich.

5. Genügendes Fassungsvermögen des Einleitungsrohres oder andere Vorrichtungen, um Zurücksteigen zu vermeiden; bei Gaswaschflaschen erwünscht, bei Absorptionsvorlagen und Kaliapparaten erforderlich.

6. Geringe Zerbrechlichkeit.

7. Leichte Herstellbarkeit.

8. Geringer Raumbedarf.

9. Geringes Gewicht, nur bei Kaliapparaten erforderlich.

10. Glatte Oberfläche, nur bei Kaliapparaten erforderlich, bei den übrigen Gaswaschgeräten erwünscht.

Wie in einer früheren Arbeit aus hiesigem Laboratorium<sup>1)</sup> die Kaliapparate eingehend untersucht worden sind, so sollen heute die Gaswasch- und Absorptionsapparate, soweit mir die einschlägige Literatur zugänglich war, einer Prüfung und Sichtung unterzogen werden.<sup>2)</sup> Wie jene, lassen sich auch die Gaswaschflaschen wie folgt klassifizieren:

1. Die gewöhnlichen Gaswaschflaschen in einfacher und mehrfacher Wirkung. Bunsen<sup>3)</sup>, Drechsel<sup>4)</sup>, Habermann<sup>5)</sup>, Muencke<sup>6)</sup>, Pollak und Wilde<sup>7)</sup>, Friedrichs I<sup>8)</sup>, Artmann<sup>9)</sup>, Hoppe<sup>10)</sup>, Bork<sup>11)</sup>, Cunnning<sup>12)</sup>, Friedrichs II<sup>13)</sup>, Maull<sup>14)</sup>, Allihn<sup>15)</sup>, Fuchs<sup>16)</sup>, Michel<sup>17)</sup>.

2. Gaswaschflaschen mit Glocken oder Glasscheiben am Einleitungsrohr, Drechsel<sup>18)</sup>, Friedrichs III<sup>19)</sup>, Wetzels<sup>20)</sup>, Mitscherlich<sup>21)</sup>, Adämer<sup>22)</sup>.

3. Waschflaschen nach dem Schlangen- oder Schraubenprinzip Walter<sup>23)</sup>, Hahn<sup>24)</sup>, Schraubenwaschflaschen<sup>25)</sup>.

Dem Vergleich der verschiedenen Waschflaschentypen wurde die Absorption des Kohlendioxyds durch Kalilauge zugrunde gelegt, da es leicht ist, Kohlensäure-Luftgemische in jeder beliebigen Konzentration herzustellen und das nicht absorbierte Kohlendioxyd durch Gewichtszunahme eines hinter die zu untersuchende Gaswaschflasche geschalteten Natronkalkrohres zu bestimmen.

Methode und Apparat waren im allgemeinen die gleichen, wie sie früher bei Prüfung der Kaliapparate verwandt wurden. Die Geschwindigkeit des aus einem Aspirator ausströmenden Gasgemisches wurde mittels Druckregulator, an welchem der Wider-

stand der Waschflasche kompensiert wurde und Capillare konstant gehalten. Als Geschwindigkeit wurde hier eine für Gaswaschflaschen normale gewählt von 75 cm/Min., im Gegensatz zu der bedeutend größeren für Kaliapparate<sup>26)</sup>, weshalb auch die hier gefundenen mit den früheren Werten nicht ohne weiteres vergleichbar sind. Nach Passieren der zu untersuchenden Waschflasche trat das Gas durch zwei Chlorcalciumrohre, um den in der Waschflasche mitgerissenen Wasserdampf zu absorbieren, ein gewogenes Natronkalkrohr und ein drittes Chlorcalciumrohr, um etwa zurücksteigenden Wasserdampf vom Natronkalkrohr abzuhalten, in das Eudiometer, mittels welchem die Geschwindigkeit des austretenden Gases gemessen wurde. Um der praktischen Verwendung der Waschflaschen besser zu entsprechen, wurde der Gasstrom während der Wägung des Natronkalkrohres nicht unterbrochen, sondern durch einen Friedrichsschen Zweiweghahn mit besonderem Umgehungsrohr umgeleitet, so daß die Gaswaschflasche während der ganzen Versuchsdauer ein kontinuierlicher Gasstrom von gleicher Geschwindigkeit passierte. Die Gewichtszunahme des Natronkalkrohres in einer bestimmten Zeit gab die Menge des nicht absorbierten Kohlendioxyds an.

Aus der Gasgeschwindigkeit und der gasanalytisch gefundenen Zusammensetzung des Gasgemisches wurde die Menge des in einer Minute in die Waschflasche eintretenden Kohlendioxyds berechnet. Hieraus und aus der Gewichtszunahme des Natronkalkrohres ergaben sich die Absorptionsprozente, d. h. die Menge des von der Waschflasche absorbierten Kohlendioxyds bezogen auf 100 Teile des in die Waschflasche eingetretenen.

Der Absorptionswert einer Waschflasche ist von folgenden Faktoren abhängig:

1. Geschwindigkeit der durchströmenden Gase.

2. Konzentration des Gasgemisches.

3. Konzentration des Absorptionsmittels.

4. Größe der Gasblasen, da die Absorption naturgemäß nur an der Oberfläche derselben erfolgen kann, und die Oberfläche mit Abnahme des Blasendurchmessers wächst.

5. Dauer der Einwirkung des Absorptionsmittels, also Dauer des Aufsteigens der Blasen durch das Absorptionsmittel.

Der Einfluß der Geschwindigkeit des durchströmenden Gases wurde dadurch eliminiert, daß, wie schon oben erwähnt, dieselbe bei allen Versuchen konstant gehalten wurde.

Zur Feststellung des Einflusses der Kohlendioxydkonzentration auf den Absorptionswert wurden Gasgemische verschiedener Konzentration durch eine Drechselsche Waschflasche geschickt und für jedes dieser Gemische der Absorptionswert bestimmt. Es ergaben sich die folgenden Werte:

6% CO<sub>2</sub> 89,3% absorbiert

10% CO<sub>2</sub> 89,0% „

20% CO<sub>2</sub> 89,5% „

30% CO<sub>2</sub> 92,4% „

Wie aus diesen Zahlen hervorgeht, sind bei Verdünnungen unter 20% die Absorptionswerte innerhalb der Fehlergrenzen konstant. Erst bei größeren Konzentrationen werden sie günstiger. Bei allen weiteren Versuchen wurde mit einer Gaskonzentration von 10% gearbeitet, da die niedrigere Konzentration der praktischen Verwendung der Waschflasche besser entspricht.

Die Konzentration der Absorptionslösung an KOH wurde für die Ausgangslösung nach der Methode von Winkler titrimetrisch bestimmt, für alle weiteren Konzentrationen aus der Gesamtmenge des absorbierten Kohlendioxyds errechnet.

Die Wirkung der Blasengröße auf die Absorptionsprozente wurde gleichfalls an einer Drechselschen Waschflasche durch Verengung oder Erweiterung der Austrittsöffnung des Einleitungsrohres erreicht. Die hierbei gefundenen Werte nebst des zur Überwindung des Widerstandes erforderlichen Druckes  $p$  in cm Wassersäule sind die folgenden:

Durchmesser	%	$p$
10	88,2	4 cm
5	88,3	4 cm
2,8	88,0	4 cm
1,5	90,0	4,5 cm
0,7	92,6	6,7 cm

<sup>26)</sup> Dennis, Gasanalyse 1913, S. 125.

<sup>1)</sup> Friedrichs, Angew. Chem. 32, 129 [1919].

<sup>2)</sup> Bunsen-Arendt, Technik der Experimentalchemie 1900, S. 194.

<sup>3)</sup> Drechsel, Anal. Chemie 15, 446 [1876]; Arendt, Techn. der Experimentalchemie 1900, S. 194.

<sup>4)</sup> Habermann, Anal. Chemie 24, 79 [1885]; Arendt, Techn. der Experimentalchemie 1900, S. 195.

<sup>5)</sup> Muencke-Heumann-Kühling, Anal. z. Experimentieren 1904, S. 155.

<sup>6)</sup> Pollak und Wilde, Chem.-Ztg. 11, 1317 [1889]; Arendt, Technik d. Experimentalchemie 1900, S. 196.

<sup>7)</sup> Friedrichs, Angew. Chem. 7, 173 [1894].

<sup>8)</sup> Artmann, Chem.-Ztg. 34, 50 [1910].

<sup>9)</sup> Hoppe, Chem.-Ztg. 35, 656 [1911].

<sup>10)</sup> Bork, Chem.-Ztg. 35, 1232 [1911].

<sup>11)</sup> Cunnning, Chem. News 101, 39–40 [1910]. Chem.-Ztg. (R.) 34, 73 [1910].

<sup>12)</sup> Friedrichs, Chem.-Ztg. 714 [1912].

<sup>13)</sup> Maull, Anal. Chem. 33, 454 [1894].

<sup>14)</sup> Allihn, Anal. Chem. 24, 240 [1885].

<sup>15)</sup> Fuchs, Angew. Chem. 11, 77 [1898].

<sup>16)</sup> Michel, Chem.-Ztg. 34, 1228 [1910].

<sup>17)</sup> Drechsel, Winkler, Techn. Gasanalyse 1901, 136.

<sup>18)</sup> Friedrichs, Angew. Chem. 25, 1059 [1912]; J. Am. Chem. Soc. 34, 285 [1912].

<sup>19)</sup> Wetzels, Stähler, Arbeitsmethoden IV, 1, 3 [1916].

<sup>20)</sup> Mitscherlich-Hempel, Gasanal. Methoden 1913, S. 88.

<sup>21)</sup> Adämer, Chem.-Ztg. 34, 949 [1910].

<sup>22)</sup> Walter, Prakt. Chem. 55, 507, 321 [1897]; Arendt, Technik der Experimentalchemie 1900, S. 197.

<sup>23)</sup> Hahn, Angew. Chem. 26, 448 [1913].

<sup>24)</sup> Friedrichs, Anal. Chem. 50, 175 [1911].

Die Absorptionsprozente sind bei Öffnungen der Austrittsdüse zwischen 10 und 1,5 mm praktisch konstant, erst unterhalb 1,5 mm treten etwas günstigere Werte auf. Mit abnehmendem Durchmesser steigt jedoch, wie Spalte *p* zeigt, der Druck, der nötig ist, den Widerstand der durch Capillarität geschlossenen Düse zu überwinden. Es erscheint als nicht ratsam, mit der Düsenöffnung unter 2 mm herabzugehen, da die Verbesserung der Absorptionswirkung nur so gering ist, daß eine Erhöhung des Widerstandes nicht gerechtfertigt erscheint. Durch Einbohren vieler enger Löcher in das geschlossene Ende des Einleitungsrohres hat man versucht, den Absorptionswert der Drechsel'schen Waschflasche zu steigern, jedoch auf Kosten des Druckes, da zur Überwindung des Druckes nur der Capillarwiderstand der Absorptionsflüssigkeit in der engen Öffnung, also der Durchmesser eines Loches, nicht aber die Zahl der Löcher maßgebend sind. Ferner tritt das Gas erst bei unzulässig hoher Geschwindigkeit aus mehr als einem Loche aus, da es praktisch unmöglich ist, mehrere Löcher von genau gleichem Widerstand zu bohren.

Die Dauer der Einwirkung der Absorptionslösung auf das Gas ist abhängig vom Füllungsgrad der Waschflasche oder von der Eintauchtiefe des Einleitungsrohres. Es war jedoch nicht möglich, zwischen Eintauchtiefen von 1 und 6 cm bei Drechsel'schen Waschflaschen einen irgendwie beträchtlichen Unterschied festzustellen. Der Grund hierfür liegt in dem sehr geringen Zeitunterschiede, welchen das Gas bei größeren Eintauchtiefen in der Flüssigkeit verweilt, und läßt vermuten, daß die Hauptmenge schon während der Bildung der Blase an der Düse absorbiert wird.

Um bei fortschreitender Verdünnung des Absorptionsmittels ein anschauliches Bild des ganzen Absorptionsverlaufes zu geben, wurden von einer Anzahl charakteristischer Vertreter der einzelnen Prinzipien die Absorptionsprozente bei fortschreitender Sättigung der Lösung bestimmt und im Diagramm Fig. 1 dargestellt.

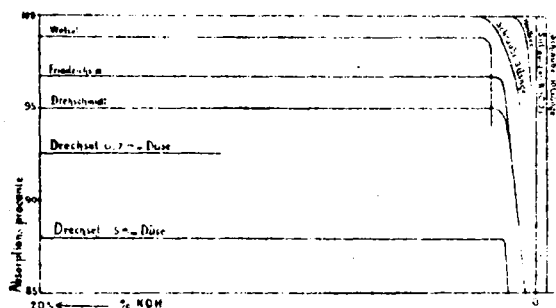


Fig. 1.

Um Zeit und Material zu sparen, wurde mit zwei verschiedenen Lösungen gearbeitet, einer 50% igen und einer 3% igen Kalilauge (1:1 und 3:100). Erstere zur Bestimmung der Anfangswerte, letztere für Endwerte bis zur vollständigen Sättigung.

Für die Gruppe der einfachen Gaswaschflaschen wurde die Gaswaschflasche nach Drechsel als charakteristischer Typ zugrunde gelegt, da sie wohl die weiteste Verbreitung von allen Konstruktionen erlangt hat. Als Weite des Einleitungsrohres wurde das übliche Maß von 5 mm gewählt. Die erhaltenen Werte sind in folgender Tabelle zusammengestellt und in dem Diagramm als Kurve „Drechsel“ eingetragen.

KOH 100 cem.	Absorption %
50,0	89,0
2,0	88,0
1,7	89,6
1,3	88,0
1,2	87,8
0,6	81,0
0,1	77,6

Die Konzentration des Absorptionsmittels ist bis zu einer Verdünnung zu 1,7% praktisch ohne jeden Einfluß auf die Absorptionsfähigkeit des Apparates. Erst bei weiterer Verdünnung steigt die Menge des unabsorbiert durchgehenden Kohlendioxyds.

Von der zweiten Gruppe der Gaswaschflaschen sind die Waschflaschen nach Drechsel, Wetzel und Friedrichs näher untersucht worden. Die Ergebnisse, ebenfalls im Diagramm Fig. 1 veranschaulicht, sind die folgenden:

Drechsel		Wetzel		Friedrichs III.	
KOH/100 cem	Abs. %	KOH/100 cem	Abs. %	KOH/100 cem	Abs. %
50,0	95,0	50,0	99,0	50,0	96,8
2,2	95,0	2,9	98,9	2,7	96,8
0,8	86,6	2,5	96,1	2,1	91,0
0,5	77,9	2,4	94,3	1,1	84,7
0,3	39,6	2,3	93,8	0,9	73,1
				0,6	47,4
				0,5	
				0,4	21,2

Auffällig ist hier das frühe Abfallen der Kurve, was jedenfalls in der durch die Glocken und Scheiben verhinderten Zirkulation des Absorptionsmittels seine Ursache hat.

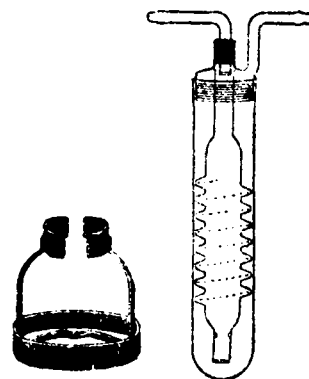


Fig. 2.

Von der dritten Gruppe wurde nur die Schraubenflasche (Fig. 2)<sup>26)</sup> einer Prüfung unterzogen und zwar bei verschiedener Füllhöhe, so daß 1, 3 und 10 Schraubengänge in Wirkung traten. Die Resultate sind folgende:

1 Gang		3 Gänge		10 Gänge		CO <sub>2</sub> <sup>27)</sup> %
KOH/100 cem	Abs. %	KOH/100 cem	Abs. %	KOH/100 cem	Abs. %	
50,0	100,0	50,0	100,0	50,0	100,0	
		3,0	100,0	2,2	100,0	
		2,2	99,4	1,3	100,0	
		1,4	97,8	0,4	100,0	
		0,8	66,4	0,0	100,0	0,23
		0,3	31,0	0,0	100,0	0,41
				0,0	88,3	0,49
				0,0	75,2	0,54

Die Absorptionswirkung dieser Waschflasche ist eine ganz überraschende, auch nach einstündigem Durchleiten des Gases konnte nicht die geringste Gewichtszunahme des Natronkalkrohrs nachgewiesen werden. Die totale Absorption geht, wie auf dem Diagramm ersichtlich, noch ein ganzes Stück über die theoretische Sättigungslinie hinaus, sie macht also nicht schon beim neutralen Carbonat halt, sondern geht bis fast zum Bicarbonat weiter. Bei nicht vollständiger Füllung ist, wenn die Verdünnung nicht allzu groß ist, schon beim ersten Gang die Absorption eine vollkommene, bei Einschaltung von drei Gängen ist auch bei großen Verdünnungen die Absorption eine für Gaswaschflaschen volllauf genügende.

### Kritische Besprechung der einzelnen Konstruktionen.

#### Die gewöhnlichen Gaswaschflaschen.

Die ältesten Gaswaschflaschen sind Kolben mit doppelt durchbohrtem Kork, welcher Zu- und Ableitungsrohr trägt, und die Woulff'schen Flaschen. Dann erscheint die Waschflasche nach

<sup>26)</sup> Die Firma Greiner & Friedrichs G. m. b. H., Stützerbach, bringt die Schraubenwaschflaschen in dieser Form mit Eisenfuß in den Handel. Der Eisenfuß ermöglicht ein Einstellen von Zu- und Ableitungsrohr auf die erforderliche Höhe, die Abrundung des Bodens ein Erläutern der Waschflasche, ohne Gefahr des Zerspringens.

<sup>27)</sup> Über die Bildung von neutralem Carbonat hinaus absorbiertes Kohlendioxyd.

Bunsen, welche den Nachteil hat, daß gewöhnlich das Ableitungsrohr zu tief sitzt. Es bilden sich daher Gassäcke, und die Luft ist erst nach langem Durchleiten zu verdrängen. Ferner hat sie die Unannehmlichkeit, daß Zu- und Ableitungsrohr nicht in gleicher Höhe sind, was Hintereinanderschalten erschwert. Eine Verbesserung stellt die Waschflasche nach Drechsel dar, welche die beiden letzten Übelstände der Bunsenschen Flasche vermeidet. Um das Zurücksteigen zu vermeiden, erweitert Habermann das Zuleitungsrohr so weit, daß es die ganze Waschflüssigkeit fassen kann. Zu- und Ableitungsrohr sind jedoch auch hier nicht in gleicher Höhe. Die Nachteile sind hier die gleichen, wie bei der Waschflasche nach Bunsen, und erst durch die Muenckesche Form vermieden. Die Waschflasche nach Pollak und Wilde ermöglicht durch Ausbildung des eingeschliffenen Einleitungsrohres zum Hahnstopfen gleichzeitigen Verschluss von Zu- und Ableitungsrohr, doch dürfte auch hier die Verdrängung der Luft nicht so leicht vonstatten gehen, wie bei Konstruktion Drechsel und Muencke. Das Zurücksteigen wird durch Ventil oder Erweiterung des Einleitungsrohres vermieden. Die Waschflasche nach Friedrichs I sieht noch einen zweiten Schliff zur Füllung der Waschflaschen vor und dürfte neben einigen Spezialfällen zur Füllung mit Gasperlen oder Bimsteinstückchen von Vorteil sein. Die Waschflasche nach Artmann unterscheidet sich kaum von der nach Pollak und Wilde. Die Hoppeche Konstruktion stellt im wesentlichen eine Kombination der Waschflaschen von Drechsel und Habermann dar. An Stelle von Löchern soll hier durch sägeförmiges Ausschneiden des unteren Randes des Einleitungsrohres eine feinere Verteilung des Gases erreicht werden, was jedoch sehr bezweifelt werden muß. Das die Waschflasche wesentlich verteuernde Ausschleifen der Schlitz erscheint keinesfalls gerechtfertigt. Das gleiche gilt von der Konstruktion von Bork, die außer dem zwecklosen Ausschleifen der Schlitz noch die Nachteile der Bunsenschen Waschflasche besitzt. Eine Zirkulation der Absorptionsflüssigkeit durch Capillarpumpe wird von der Waschflasche nach Cunningham und Friedrichs II angestrebt, dürfte aber wohl nur bei Verwendung großer Flüssigkeitsmengen erforderlich sein. Bessere Absorptionswirkung sucht Maull durch Erhöhung der zu durchdringenden Flüssigkeitsschicht zu erreichen. Wegen zu hohen Druckes wird die Verwendung dieser Waschflasche nur auf einige wenige Spezialfälle beschränkt bleiben.

Das Zurücksteigen der Waschflüssigkeit kann vermieden werden: durch Erweiterung des Zuleitungsrohres, durch Ventile, durch Sicherheitsrohre oder durch Abschluß von Zu- und Ableitungsrohr nach Gebrauch. Die beste und gebräuchlichste Methode ist die des erweiterten Zuleitungsrohres, da Ventile besonders bei alkalischen Lösungen leicht festsetzen, Sicherheitsrohre Luft einsaugen, und Abschlußvorrichtungen nur bei Nichtgebrauch wirksam sein können.

Doppelte Waschwirkung wird erreicht von den Konstruktionen von Allihn, Fuchs und Michel. Bei der Allihnschen Form tritt das Gas erst durch eine kleine am Zuleitungsrohr angebrachte Waschflasche in das Hauptgefäß, bei der Konstruktion von Fuchs umgekehrt. Der Widerstand der Waschflasche nach Fuchs ist durch eine Austrittsdüse mit vielen feinen Löchern ein unverhältnismäßig hoher. Michel trennt in einem Zylinder mit Einschnürung ähnlich den gebräuchlichen Trockentürmen die beiden übereinander befindlichen Absorptionskammern durch eine Schicht von Gasperlen, was jedoch den Widerstand des Apparates sehr wesentlich erhöhen muß.

Nach den Ergebnissen der oben geschilderten Versuche beträgt bei der einfachen Waschflasche die Absorption 88% des eingeleiteten Kohlendioxyds. Haben wir also ein Gas mit einem Gehalt von 10%  $\text{CO}_2$  zu reinigen, so werden durch eine Waschflasche hiervon rund 90% absorbiert. Das austretende Gas hat also einen Gehalt von 1%  $\text{CO}_2$ . Die Einschaltung einer weiteren Waschflasche vermindert den Gehalt auf 0,1%, einer dritten auf 0,01%, und so fort. Um nun bei Hintereinanderschalten mehrerer Waschflaschen das Absorptionsmittel genügend ausnutzen zu können, und nicht Gefahr zu laufen, daß die Lösung der ersten Flasche durch Sättigung vorzeitig unwirksam wird, müssen die einzelnen Waschflaschen entsprechend der von ihnen absorbierten Gasmengen, also ungefähr im Verhältnis 100:10:1 gefüllt werden. Betrachten wir von diesem Gesichtspunkte aus die Doppelwaschflaschen, wie man sie nennen könnte, da sie die Wirkung zweier hintereinander geschalteter Waschflaschen in sich vereinigen, so finden wir, daß die Waschflasche von Allihn falsch konstruiert ist. Die Anordnung des nur wenige cem fassenden kleinen Innengefäßes ist fast zwecklos, da sein Inhalt in kurzer Zeit durch Sättigung unwirksam wird. Die Waschflasche

von Fuchs, bei welcher das Gas zuerst das äußere große Gefäß und dann erst das kleine Innengefäß passiert, bedeutet eine Verbesserung, wenn sie auch in dieser Richtung nicht beabsichtigt war.

Auch die Kaliapparate nach dem Prinzip Geißler berücksichtigen nicht die Verteilung der Lösung nach der zu absorbierenden Gasmenge, im Gegenteil ist bei vielen Arten das erste Gefäß gerade das kleinste, statt umgekehrt. Für eine Neukonstruktion in dieser Richtung erscheint mir kein Bedarf vorzuliegen, da der Schraubenkaliapparat auch den höchsten Anforderungen in weitaus einfacherer Weise Genüge leistet.

#### Gaswaschflaschen mit Glocken oder Scheiben.

Die älteste dieser Waschflaschen ist wohl die nach Drechsel. Das aus dem Einleitungsrohr austretende Gas wird von einer siebartig durchbohrten Glocke, welche über die Mündung des Einleitungsrohres geschoben ist, aufgefangen und durch die Löcher derselben von neuem verteilt. Die Waschflasche nach Friedrichs III stellt eine Kombination der oben erwähnten Form Friedrichs II und der nach Drechsel dar. Die Waschflasche nach Wetzell hat äußerlich die Form der Muenckeschen, trägt jedoch lose über dem Einleitungsrohr drei Glasscheiben in Abständen übereinander befestigt, welche den Zweck haben, das Gas in längerem Kontakt mit der Flüssigkeit zu halten. Die Waschflasche nach Adämer trägt an Stelle der Vollscheiben Siebplatten. Die Drucke der Waschflaschen von Wetzell und Adämer stehen dicht an der zulässigen Grenze.

Betrachten wir die Kurve für diese Waschflaschengattung, so finden wir, daß nur die Waschflasche von Wetzell den Absorptionswert von zwei hintereinandergeschalteten Drechselschen Waschflaschen erreicht, die anderen aber zurückbleiben.

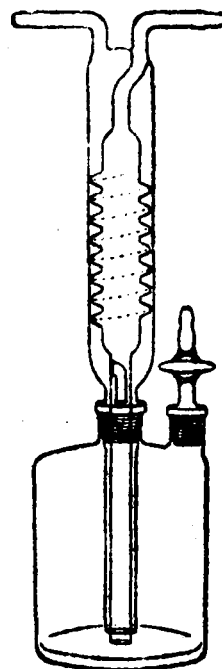


Fig. 3.

#### Schlangen- und Schraubenwaschflaschen.

Walter und Hahn verlängern die Zeit der Einwirkung des Absorptionsmittels auf das Gas durch Einschaltung einer Winklerschen Schlange. Die Wirkung dieser Konstruktion ist eine sehr gute, doch haben beide, vor allem aber die Hahnsche Modifikation, den Nachteil, daß sie nur sehr schwierig gereinigt werden können. Die Schraubenwaschflasche vermeidet diesen Übelstand in sehr vollkommener Weise. Wie schon oben erwähnt, ist ein großer Vorteil dieser Waschflasche der, daß man sie durch entsprechende Füllung dem zu absorbierenden Gase anpassen kann, um jederzeit mit einem Minimum an Druck in den Leitungen arbeiten zu können.

Zur Reinigung sehr großer Gasvolumina schlägt Dennis<sup>23)</sup> eine Kombination der Waschflaschen nach Winkler, Friedrichs III und der Schraubenwaschflasche vor (Fig. 3). Das durchströmende Gas bewirkt durch eine Capillarpumpe automatische Zirkulation der gesamten beliebig großen Flüssigkeitsmenge. Das Schraubenprinzip garantiert größtes Absorptionsvermögen.

Erwünscht wäre die Anfertigung sämtlicher Waschflaschen in gleicher Höhe, damit sie ohne Verwendung von Holzklötzchen Glas an Glas hintereinander geschaltet werden können. Auch annähernd gleicher Durchmesser der Schlauchansätze würde die Verbindung erleichtern.

Nachstehende Tabelle gibt eine kurze Übersicht über die Eigenschaften der einzelnen Waschflaschen und bedarf wohl keiner weiteren Erläuterung.

	Abs. %	Wider- stand	Herstellbar- keit	Bemerkungen
1. Bunsen	88	4	leicht	Gassackbildung
2. Drechsel 5 mm	88	4	leicht	
0,7 mm	93	6,7	leicht	
3. Habermann	88	4	leicht	Gassackbildung
4. Muencke	88	4	leicht	
5. Pollak u. Wilde	88	4	leicht	
6. Friedrichs I	88	4	leicht	
7. Artmann	88	4	leicht	Gassackbildung
8. Hoppe	?	4	mäßig	
9. Bork	?	4	mäßig	Gassackbildung
10. Cuning	?	?	leicht	
11. Friedrichs II	88	4	leicht	
12. Maull	?	über 10	leicht	
13. Allihn	?	8	leicht	
14. Fuchs	?	10	leicht	
15. Michel	?	über 10	leicht	
16. Drehschmidt	95	5,5	leicht	
17. Friedrichs III	97	5	leicht	
18. Wetzell	99	10	schwer	
19. Adämmer	?	über 10	leicht	
20. Walter	100	9	leicht	schwer zu reinig.
21. Hahn	100	über 10	mäßig	(schwer zu reinigen und sehr zerbrechlich)
22. Schraube 1 Gang	100	3	leicht	
3 Gänge	100	9	leicht	
10 Gänge	100	9	leicht	
23. Mitscherlich	100	10	schwer	zerbrechlich
24. Pettenkofer	100	?	leicht	
25. Winkler	100	6,5	leicht	
26. Lunge	100	?	leicht	
27. Volhard-Fresenius	?	?	leicht	
28. Peligot	?	?	leicht	
29. Kyll	100	6,5	leicht	

#### Zusammenfassung.

Nur die Waschflaschen nach dem Schlangen- und Schraubenprinzip gewährleisten vollständige Absorption, so daß alle übrigen Konstruktionen, mit Ausnahme vielleicht der Waschflasche nach Muencke, welche, hintereinandergeschaltet, geringeren Anforderungen genügt, entbehrlich werden.

#### Absorptionsapparate.

Als Absorptionsapparate verwendet Winkler<sup>20)</sup> die Drehschmidtsche Waschflasche, das Pettenkofer'sche Rohr, die Winkler'sche Schlange und die Absorptionsflasche von Wöhler-Fresenius. Hempel<sup>21)</sup> beschreibt die Drehschmidtsche Waschflasche, zu zweit hintereinander geschaltet, die Intensivwaschflasche von Mitscherlich, das Pettenkofer'sche Rohr und die Winkler'sche Schlange. Treadwell<sup>22)</sup> verwendet das Lungesche Zehnkugellohr und die Absorptionsflasche von Wöhler-Fresenius. Dennis<sup>23)</sup> ausschließlich die Schraubenwaschflasche.

<sup>20)</sup> Winkler, Technische Gasanalyse 1901, 135.

Die Drehschmidtsche und die Drehschelsche Waschflasche dürften nach unseren Versuchsergebnissen; wohl kaum höheren Ansprüchen gerecht werden. Der einfachste Absorptionsapparat, welcher auch allen Ansprüchen genügt, ist das Pettenkofer'sche Rohr. Ein Nachteil ist nur die schwierige Handhabung wegen seiner unförmlichen Länge, weshalb Winkler das Rohr zu einer Schlange zusammenbog. Die Winkler'sche Schlange ist jedoch nicht ohne Schwierigkeit quantitativ auszuwaschen. Die Waschflasche nach Mitscherlich, welcher drei Glocken übereinander anordnet, hat sicher einen sehr günstigen Absorptionswert ist jedoch schwer herzustellen und daher recht teuer. Von dem Lungeschen Zehnkugellohr gilt das gleiche wie für das Pettenkofer'sche, seine Ausspülbarkeit ist jedoch nicht ohne Schwierigkeit. Nach eingehenden Versuchen von Dennis und O'Brien<sup>24)</sup>, welche durch meine Versuche voll und ganz bestätigt werden, ist die Absorptionsfähigkeit der Schraubenflasche eine so vollkommene, daß sie das Zehnkugellohr in jeder Beziehung zu ersetzen vermag, z. B. für die Bestimmung von Phosphor im Acetylen. Die Schraubenwaschflasche ist leicht zu handhaben und auszuspülen, stabil, von geringem Raumbedarf und leicht herzustellen. Von den Absorptionsapparaten wurde außer der Schraubenwaschflasche nur noch die Winkler'sche Schlange geprüft und die folgenden Werte gefunden:

KOH/100 ccm	Abs. %	CO <sub>2</sub> %
50,0	100,0	
1,4	100,0	
0,5	99,6	
0,0	40,0	0,08

Vergleichen wir die aus diesen Werten aufgestellte Kurve (Fig. 1) mit der Kurve der Schraubenwaschflasche, so sehen wir, daß die Winkler'sche Kurve früher abfällt, was ja auch nicht verwunderlich erscheint, da die Winkler'sche Schlange nur drei Windungen aufweist gegen zehn allerdings etwas engeren Windungen der Schraube oder gestreckt 62 cm gegen 126 cm Weglänge.

Eine besondere Gruppe der Absorptionsapparate bilden die Absorptionsvorlagen, welche dazu dienen durch Hitze entwickelte und mit Dampf übergehende Gase wie z. B. Ammoniak zu absorbieren. Das erste Gefäß muß daher genügend groß sein, um ein Zurücksteigen bei zufälliger Abkühlung des Entwicklungsgefäßes auch nach Vermehrung der Flüssigkeit durch kondensierten Dampf unter allen Umständen zu verhindern. Es kommen hier die Vorlagen Peligot<sup>25)</sup>, Volhard, Volhard-Fresenius<sup>26)</sup>, Kyll<sup>27)</sup> und die Schraubenwaschflasche in Frage. Das Peligotrohr allein wird wohl nur noch selten verwendet, meist in Verbindung mit anderen Absorptionsapparaten als Vor- oder Schlußgefäß. Die Apparate von Volhard und Volhard-Fresenius unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander und mögen für leicht absorbierbare Gase wie Ammoniak genügen. Die Vorlage nach Kyll, die auch als Kaliapparat Verwendung findet, stellt eine Kombination zwischen dem Volhard'schen Apparat und der Winkler'schen Schlange dar. Die Ausspülbarkeit ist jedoch schwieriger wie die der einfachen Vorlagen. Die Schraubenwaschflasche endlich kann auch hier Verwendung finden, da das Fassungsvermögen des Innenraumes der Schraube genügend groß ist.

Die Schraubenwaschflasche stellt also einen Gaswaschapparat von erstaunlicher Verwendungsmöglichkeit dar und ist geeignet, die große Vielfältigkeit der Gaswaschgeräte durch einen einzigen Apparat zu ersetzen.

[A. 109.]

<sup>21)</sup> Hempel, Gasanalyt. Methode 1913, S. 85—88.

<sup>22)</sup> Treadwell, Lehrbuch der anal. Chemie, 1905.

<sup>23)</sup> Dennis, Gasanalysis 1913, S. 123.

<sup>24)</sup> Dennis und O'Brien, J. Ind. Eng. Chem. 4, 834 [1912].

<sup>25)</sup> Peligot, Treadwell, Lehrbuch der anal. Chemie 1905, S. 262, 329, 347.

<sup>26)</sup> Volhard, Liebigs Ann. 176, 282; Volhard-Fresenius, Anal. Chem. 14, 332 [1875]; Winkler, Gasanal. 1900, 135.

<sup>27)</sup> Kyll, Chem.-Ztg. 30, 1006 [1896].