III. Erzeugnisse der chemischen Großindustrie.

Wir haben uns bisher ausschließlich mit der Verarbeitung von Urprodukten befaßt, wobei es, wie bei der Industrie der Heiz- und Leuchtstoffe, hauptsächlich auf ihre Reinigung, bei der Verarbeitung der Erze vornehmlich auf die Abscheidung der darin enthaltenen Metalle ankam. Außer den kohlenstoffhaltigen Verbindungen der fossilen Heiz- und Leuchtstoffe und den Metallen kennen wir jedoch noch eine Reihe wichtiger Elemente, die man als „Nichtmetalle" bezeichnet. Der Schwefel, die Halogene Chlor, Brom, Jod und Fluor, der Stickstoff, das Arsen und viele andere sind Beispiele dieser Art.

Die meisten dieser Elemente liefern Verbindungen von hoher technischer Wichtigkeit. Der Schwefel dient zur Erzeugung der Schwefelsäure und anderer schwefelhaltiger Verbindungen, das Chlor tritt uns in der Salzsäure und in den Bleichpräparaten, der Stickstoff in der Salpetersäure, dem Ammoniak und den Sprengstoffen entgegen. Doch auch viele Metalle werden in Form von Verbindungen technisch benutzt, um nur einige Beispiele zu nennen, weisen wir auf die Soda und die Pottasche, auf wichtige Farbstoffe, wie Bleiweiß, Zinkweiß, Kadmiumgelb usf. hin und erwähnen schließlich noch, daß auch gewisse Aluminium-, Antimon-, Kupfer-, Eisenverbindungen etc. hohe technische Bedeutung besitzen.

Mit der Darstellung aller dieser Verbindungen befaßt sich die chemische Großindustrie, die man, je nach der Natur der verarbeiteten Rohstoffe, auch in die Fabriksindustrie anorganischer und organischer Stoffe einteilen kann. Während wir uns hier zunächst nur mit der Verarbeitung der Rohstoffe unorganischer Natur befassen wollen, wird im zweiten Bande ausschließlich die Verarbeitung organischer Rohstoffe besprochen werden. Allerdings ist es auch hier nicht möglich, eine scharfe Grenze zu ziehen, weil beispielsweise der Steinkohlenteer, dessen weitere Verarbeitung die Grundlage einer Reihe hochwichtiger organischer Industrien ist, aus fossilen Mineralien stammt und weil Erzeugnisse der unorganischen Fabriksindustrie, z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorpräparate etc. in gewaltigen Mengen in der Fabriksindustrie organischer Stoffe verbraucht werden.

Die chemische Fabriksindustrie besitzt heute eine Ausdehnung und wirtschaftliche Bedeutung, die nicht hoch genug angeschlagen werden kann. Unsere gesamte kulturelle Entwickelung ist mit ihr auf das innigste verknüpft und es ist kein weiterer Fortschritt denkbar, der nicht mit ihr teils mittelbar, teils unmittelbar im engsten Zusammenhange stände. Der Ausbau und die weitere Vervollkommnung dieser gewaltigen Industrie, die auf rein chemischer Grundlage fußt, ist jedoch nur der Entwickelung der Wissenschaften zu danken, in letzter Linie der stillen Arbeit des Forschers in seinem Laboratorium, während es Sache des technischen Chemikers ist, die von der Wissenschaft zutage geförderten Wahrheiten in die Tat umzusetzen.

1. Schwefel und Schwefelverbindungen.

Der *Schwefel* ist ein höchst reaktionsfähiges Element. An der Luft verbrannt, liefert er schwefelige Säure, die teils im freien Zustande, teils in Form von Salzen technische Bedeutung besitzt. Durch Oxydation geht sie in Schwefelsäure über, die sowohl im freien Zustande, als in Form von Salzen die weitgehendste Verwendung findet und als Grundlage für andere Industrien unentbehrlich ist. Mit Chlor bildet der Schwefel den Chlorschwefel, mit Kohlenstoff den Schwefelkohlenstoff, mit Wasserstoff vereinigt er sich zu Schwefelwasserstoff. Wir begegnen ihm also in einer großen Zahl technisch hochwichtiger Verbindungen, deren Darstellung wir nun besprechen wollen.

Der Schwefel kommt in der Natur sowohl gediegen, als in Form zahlreicher Verbindungen vor, unter denen die schwefelhaltigen Erze (Schwefelkies, Zinkblende etc.) und die Salze der Schwefelsäure, wie z. B. Gips, die wichtigsten sind. In vulkanischen Gegenden werden ferner auch Exhalationen von Gasen, die schwefelige Säure oder Schwefelwasserstoff enthalten, beobachtet.

Die wichtigsten Fundstätten von gediegenem Schwefel befinden sich in Sizilien, und zwar kommt er in ausgedehnten Lagerstätten, meist mit Gips untermengt, vor. Um daraus den Schwefel zu gewinnen, müssen die Erze ausgeschmolzen werden, was früher in höchst primitiver Weise geschah. Man errichtete aus dem schwefelführenden Gesteine große Haufen, die man entzündete; ein Teil des Schwefels verbrannte und die erzeugte Wärme reichte hin, um einen anderen Teil auszuschmelzen, der

sich in Gruben ansammelte und dann noch weiter durch Sublimation gereinigt wurde. Dieses Verfahren war ebenso unrationell wie nachteilig, weil die großen Mengen entweichender schwefeliger Säure die Vegetation im weiten Umkreise der „Kalkaroni" vernichteten. Man konstruierte deshalb Öfen, in denen eine bessere Ausnützung der Wärme stattfand, und ging zum Ausschmelzen des Schwefels durch gespannten Wasserdampf über; sein Schmelzpunkt liegt bei 113°.

Eine interessante Gewinnungsweise des Schwefels wird bei Lake Charles in Louisiana angewendet, wo gelegentlich Petroleumbohrungen ein in 240 *m* Tiefe liegendes Lager aus reinem Schwefel angefahren wurde. Die Ausbeutung durch Abteufen eines Schachtes würde zu hohe Kosten verursachen, weil eine etwa 100 *m* mächtige Schwimmsandschichte durchörtert werden müßte. *Frasch* ging daher in der Weise vor, daß er drei ineinander steckende Rohre bis in das Schwefellager niedertrieb und durch den Zwischenraum zwischen dem ersten und zweiten Rohre überhitztes Wasser von 160° in die Tiefe drückt. Es tritt durch sämtliche Öffnungen aus und schmilzt den Schwefel, der dann durch Druckluft, die im innersten Rohre eintritt, in dem Zwischenraume zwischen dem zweiten und dritten Rohre emporsteigt. Da dieser Schwefel sehr rein ist, braucht er für technische Zwecke nicht weiter gereinigt zu werden.

Auch aus Salzen der Schwefelsäure kann Schwefel gewonnen werden, ebenso aus schwefeliger Säure, die sich mit Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel umsetzt:

$$SO_2 + 2\,H_2S = 3\,S + 2\,H_2O$$

Schwefelige Säure Schwefelwasserstoff Schwefel Wasser.

Die *Schwefelproduktion* der Erde ist unausgesetzt im Steigen begriffen. Sie betrug 1895 rund 400.000 Tonnen, 1906 schon 830.000 Tonnen und dürfte gegenwärtig mindestens eine Million Tonnen betragen.

a) Schwefelkohlenstoff.

Wirkt Schwefeldampf auf rotglühende Kohlen ein, so verbindet sich der Kohlenstoff mit dem Schwefel zu Schwefelkohlenstoff:

$$C + S_2 = CS_2$$

Kohlenstoff Schwefel Schwefelkohlenstoff.

Die Schwefelkohlenstoffdämpfe werden aufgefangen und verdichtet, worauf der rohe Schwefelkohlenstoff, der stets

Schwefel gelöst enthält, durch abermalige Destillation gereinigt wird.

Die *Darstellung* des *Schwefelkohlenstoffes* geschieht heute fast allgemein in elektrisch geheizten Öfen (Abb. 39). In diesem von *Taylor* konstruierten Ofen befinden sich die Elektroden am Fuße eines mit kleinen Koksstückchen gefüllten Schachtes, die Kohle wird von oben eingetragen. Der geschmolzene Schwefel fließt durch besondere Kanäle in ein Becken unterhalb der Kohle, umgibt die Elektroden, wird verdampft und steigt in Dampfform durch die ebenfalls im unteren Teile glühenden Kohlen auf, wobei die Vereinigung zu Schwefelkohlenstoff stattfindet. Die Schwefelkohlenstoffdämpfe entweichen durch das oben angebrachte Rohr und gelangen nach der Kondensationsvorrichtung.

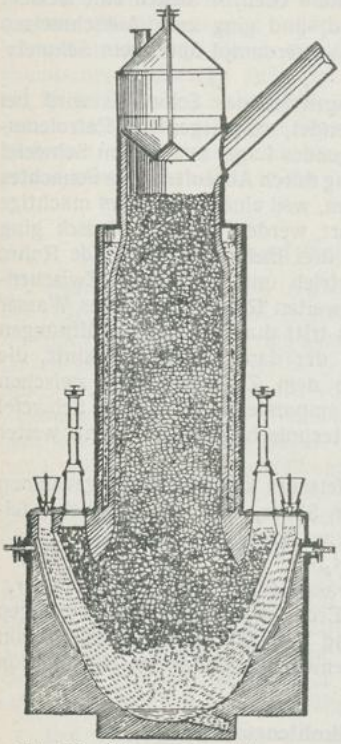

Abb. 39. Ofen zur Darstellung von Schwefelkohlenstoff nach Taylor.

Reiner Schwefelkohlenstoff ist eine wasserhelle, leicht bewegliche und das Licht stark brechende Flüssigkeit vom spezifischen Gewichte 1·26, die bei 46° siedet und deren Dämpfe sehr leicht entzündlich sind. Er riecht im reinen Zustande angenehm aromatisch, sonst nach faulem Rettig. Seine Anwendung in der Technik beruht vor allem auf seinem Lösungsvermögen für viele organische Stoffe, wie Fette, Harze und ätherische Öle, Kautschuk, Guttapercha, Wachs, Kampfer, ferner auch Phosphor und Jod. Man benützt ihn als Extraktionsmittel zur Gewinnung des Fettes aus Knochen und fetthaltigen Samen, zur Vulkanisation des Kautschuks und — da er auch Schwefel zu lösen vermag — zur

Extraktion von Schwefel aus schwefelhaltigen Gesteinen und aus der Gasreinigungsmasse. Seiner Giftigkeit und Feuergefährlichkeit wegen wird er gegenwärtig vielfach durch andere Lösungsmittel, besonders durch Benzin, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff ersetzt.

b) Schweflige Säure.

Wird Schwefel an der Luft verbrannt, so bildet sich ein eigentümlich stechend riechendes Gas, die *schwefelige Säure* oder *Schwefeldioxyd*:

$$\underset{\text{Schwefel}}{S} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O_2} = \underset{\text{Schwefeldioxyd.}}{SO_2}$$

Die gleiche Verbindung wird auch durch Rösten von Schwefelmetallen oder durch Reduktion von Schwefelsäure erhalten, weitaus die größten Mengen werden jedoch durch Rösten von Schwefelkies und Blende dargestellt. Einmal entzündet, wird beim Rösten des Schwefelkieses soviel Wärme entwickelt, daß er von selbst fortbrennt; die Reaktion, die also unter Wärmeentwickelung vonstatten geht, verläuft nach dem folgenden Schema:

$$\underset{\text{Schwefelkies}}{2\,FeS_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{11\,O} = \underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe_2O_3} + \underset{\text{Schwefeldioxyd.}}{4\,SO_2}$$

Das *Rösten* der *Kiese* geschieht in besonderen Öfen, in denen sie in dünner Schichte ausgebreitet und fortbewegt werden. In neuerer Zeit wendet man meist runde Etagenöfen an, denen das Röstgut oben aufgegeben wird, worauf es sich bewegende Arme von einer Etage auf die nächste, tieferliegende schaffen.

Die schwefelige Säure löst sich sehr leicht in Wasser, 1 *l* vermag bei 20° nahezu 40 *l* zu lösen. Durch Druck oder starke Abkühlung wird die schwefelige Säure flüssig, die wasserfreie, flüssige Säure greift Eisen nicht an und kann daher in Stahlflaschen versendet werden.

Da die schwefelige Säure stark bleichend auf viele Farbstoffe wirkt, wird sie als Bleichmittel verwendet, ihrer stark desinfizierenden Eigenschaften wegen ferner als Desinfektionsmittel, z. B. zum Ausschwefeln der Fässer, in der Zuckerfabrikation, zum Schwefeln des Hopfens usf. Ihre wichtigste Anwendung findet sie zur Fabrikation der Schwefelsäure; da flüssige schwefelige Säure beim Verdampfen sehr stark Wärme bindet, wird sie auch in den Eismaschinen zur Erzeugung von Kunsteis verwendet.

Die Salze der schwefeligen Säure heißen *Sulfite*. So erhält man z. B. Kalziumsulfit bzw. Kalziumbisulfit, indem schwefelige

Säure in Türme geleitet wird, die mit Kalkstein gefüllt sind, während von oben Wasser herabrieselt. *Kalziumsulfit* $Ca\,SO_3$ wird in großen Mengen zur Herstellung des Zellstoffes in der Papierfabrikation verbraucht. *Natriumbisulfit*, ein ebenfalls häufig angewendetes Salz der schwefeligen Säure, besitzt die Formel $Na\,HSO_3$ und wird meist durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Sodalösung dargestellt.

Sehr wichtig sind auch die Salze der *unterschwefeligen Säure* $H_2\,S_2\,O_3$, Thiosulfate oder — nach der älteren Bezeichnung — auch Hyposulfite genannt. Man stellt sie beispielsweise nach dem Verfahren von *Destrée & Co.* (D. R.-P. Nr. 208.633) durch Einwirkung von Schwefelnatrium auf Natriumbisulfit dar:

$$\underset{\text{Natriumbisulfit}}{6\,Na\,HSO_3} + \underset{\text{Schwefelnatrium}}{2\,Na_2\,S_2} = \underset{\text{Natriumthiosulfat}}{5\,Na_2\,S_2\,O_3} + \underset{\text{Wasser.}}{3\,H_2O}$$

Thiosulfat wird vielfach in der Technik, besonders in der Färberei, angewendet, ferner dient es ganz allgemein als Fixiermittel in der Photographie, weil es die Eigenschaft besitzt, Silbersalze unter Bildung leicht löslicher Doppelsalze zu lösen.

Hydrosulfite sind die Salze der *hydroschwefligen Säure* $H_2S_2O_4$, die in neuerer Zeit auch in fester Form dargestellt werden. Man erhält sie z. B. nach dem Verfahren von *Bernthsen* durch Reduktion einer mit Schwefeldioxyd versetzten Lösung von Natriumbisulfit mit Zink:

$$\underset{\text{Natriumbisulfit}}{2\,Na\,HSO_3} + \underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Zink}}{Zn} = \underset{\text{Zinksulfat}}{Zn\,SO_4} + \underset{\text{Natriumhydrosulfit}}{Na_2\,S_2\,O_4} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2\,O}$$

Hydrosulfite werden als kräftig wirkendes Reduktionsmittel, besonders in der Indigofärberei, angewendet, die unter den Bezeichnungen „*Rongalit, Hydralit*“ etc. verwendeten Präparate sind Verbindungen von Hydrosulfiten mit Formaldehyd.

c) Schwefelsäure.

Schwefelsäure entsteht durch Oxydation der schwefeligen Säure nach der allgemeinen Formel:

$$\underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} + \underset{\text{Wasser}}{H_2\,O} = \underset{\text{Schwefelsäure.}}{H_2\,SO_4}$$

Die Oxydation des Schwefeldioxydes vollzieht sich jedoch nicht glatt an der Luft, sondern muß durch Vermittelung eines leicht Sauerstoff übertragenden Körpers besorgt werden. Dem-

nach haben sich zwei Verfahren herausgebildet, der ältere Bleikammerprozeß, wobei Stickstoffoxyde die Sauerstoffübertragung besorgen und die neueren katalytischen Prozesse, wobei Schwefeldioxyd und Sauerstoff unter Vermittelung einer Kontaktsubstanz, eines Katalysators, meist fein verteiltes Platin, zunächst zu Schwefeltrioxyd SO_3 vereinigt werden, das, in Wasser gelöst, Schwefelsäure von jeder beliebigen Konzentration, besonders aber die in steigenden Mengen verbrauchte „rauchende Schwefelsäure" zu erzeugen gestattet. Beide Verfahren werden heute nebeneinander ausgeübt und eine Überlegenheit des katalytischen Prozesses ist deshalb noch nicht zu verzeichnen, weil man inzwischen auch den alten „Bleikammerprozeß" wesentlich verbesserte.

Beide Verfahren gehen von der schwefeligen Säure aus. Sie wird durch Verbrennen von Schwefel in besonderen Öfen, durch Abrösten von Gasreinigungsmasse oder — und dies ist zumeist der Fall — von Schwefelkies dargestellt, und muß, ehe sie weiter verarbeitet wird, längere Kanäle passieren, in denen sich der mitgerissene Flugstaub absetzt. Er ist meist sehr reich an dem dem Schwefel nahe verwandten Elemente *Selen*.

Wie erwähnt, verläuft die Oxydation der schwefeligen Säure zu Schwefelsäure durchaus nicht glatt, sondern sie muß durch einen Sauerstoffüberträger vermittelt werden. Man verwendet zu diesem Zwecke Stickoxyd, das aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und in Stickstoffdioxyd übergeht. Trifft nun Stickstoffdioxyd mit Schwefeldioxyd zusammen, so gibt das Stickstoffdioxyd ein Atom Sauerstoff an die schwefelige Säure ab, die in Schwefeltrioxyd übergeht, während das Stickoxyd sich wieder zu Stickstoffdioxyd zu oxydieren und neuerdings Sauerstoff an schwefelige Säure abzugeben vermag. Ist gleichzeitig Wasserdampf vorhanden, so geht das Schwefeltrioxyd in Schwefelsäure über.

Diese Vorgänge spielen sich nicht nacheinander, sondern gleichzeitig nebeneinander ab, wobei das Stickoxyd in einem beständigen Kreisprozesse begriffen ist. Es spielt mithin nur die Rolle eines Sauerstoffüberträgers und theoretisch wäre man imstande, mit einer geringen Menge Stickoxyd unendliche Mengen Schwefelsäure darzustellen. Die Vorgänge bei der Schwefelsäurefabrikation lassen sich am besten durch den Apparat (Abb. 40) veranschaulichen.

Der Ballon *A* ist mit einem fünffach durchbohrten Kork verschlossen. Durch die Bohrungen führen vier rechtwinklig gebogene Glasrohre bis in die Mitte des Ballons, die fünfte unter dem Korke endigende Röhre *e* soll den überschüssigen Gasen den Austritt gewähren. Drei dieser gebogenen Glasrohre verbinden den Ballon *A* mit Kochflaschen, von denen *a* zur Darstellung der schwefligen Säure, *b* zur Darstellung von Stickoxyd aus Kupfer und verdünnter Salpetersäure und *c* zur Erzeugung von Wasserdampf bestimmt ist. Der Kolben *b* ist mit einem fast bis auf den Boden reichenden Trichterrohre versehen, das zum Eingießen von Salpetersäure dient. Durch das Rohr *d* kann mit Hilfe eines Blasebalges Luft eingeblasen werden.

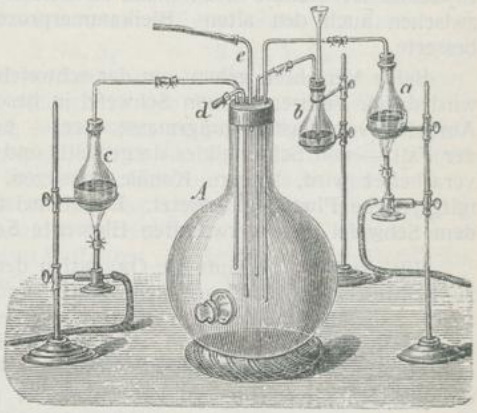

Abb. 40. Laboratoriumsapparat zur Veranschaulichung des Bleikammerprozesses.

Zunächst entwickelt man im Kolben *b* Stickoxyd. Es ist dies ein farbloses Gas, das sich aber sofort, wie es in den Kolben *A* eintritt, durch Sauerstoffaufnahme in Stickstoffdioxyd verwandelt, das rote Nebel bildet, wodurch sich der Ballon *A* mit roten Dämpfen füllt. Läßt man nun schweflige Säure und Wasserdampf hinzutreten, so verschwindet die rote Färbung sehr bald und es entsteht Schwefelsäure, die sich an den Wänden des Ballons verdichtet und sich auf seinem Boden, durch kondensiertes Wasser verdünnt, ansammelt. Bläst man nun wieder Luft ein, so bemerkt man sofort neuerlich die Bildung von Stickstoffdioxyd, das die Hälfte seines Sauerstoffes abermals an schweflige Säure abgibt, sich dabei entfärbt usf. Läßt man dagegen ununterbrochen Schwefeldioxyd, Wasserdampf und Luft in den Kolben treten, so spielen sich diese Vorgänge gleichzeitig ab und es wird fortlaufend Schwefelsäure gebildet.

Es muß also stets genügend Luft und Wasserdampf vorhanden sein. Fehlen diese, so erleidet der Betrieb dadurch eine Störung, daß sich nicht Schwefelsäure, sondern eine kristallisierte Verbindung, *Nitrosylschwefelsäure* bildet und die sogenannten „*Bleikammerkristalle*“ entstehen. Läßt man nämlich zu wenig Wasserdampf in den Ballon *A* eintreten, so überziehen sich seine Wände sehr bald mit eisblumenähnlichen Gebilden. Führt man nun wieder genügend Wasserdampf und Luft zu, so zerfließen diese Kristalle zu einer gelben Flüssigkeit, wobei die Nitrosylschwefelsäure zerfällt, es wird wieder Stickstoffoxyd abgespalten, das in Stickstoffdioxyd übergeht usf.

Während nach älteren Vorstellungen angenommen wird, daß sich als Zwischenstufe stets stickstoffhaltige Schwefelsäureverbindungen, z. B. Nitrosulfosäure $HSNO_4$ und ähnliche Verbindungen bilden, muß man nach den neueren Forschungen, besonders jenen von *Trautz*, annehmen, daß das Stickstoffoxydul nur als Katalysator, also als Sauerstoffüberträger wirkt und sich aktiv an dem Bleikammerprozesse überhaupt nicht beteiligt. Man kann mithin den Vorgang der Schwefelsäurebildung durch die folgende Gleichung darstellen:

$$\underset{\text{Schwefeldioxyd}}{SO_2} + \underset{\text{Stickstoffoxydul}}{2\,NO} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} + \underset{\text{Stickstoffoxydul}}{2\,NO}$$

und die „Bleikammerkristalle“ entstehen eben nur dann, wenn die Mengen der reagierenden Produkte nicht in den richtigen Verhältnissen vorhanden sind.

Die wesentlichsten Teile einer *Schwefelsäurefabrik*, die nach dem Bleikammersysteme arbeitet, sind die Bleikammern, der Gloverturm und der Gay-Lussacturm. Der *Gloverturm*, in den die Röstgase zunächst eintreten, ist eigentlich nichts anderes als eine Bleikammer von turmförmiger Gestalt, die mit säurefesten Materialien ausgekleidet und außerdem noch mit Koksstücken gefüllt ist. An seiner höchsten Stelle trägt er ein aus Bleiplatten angefertigtes Reservoir, welches mit der von einem späteren Stadium der Fabrikation stammenden nitrosen Säure, kurz „*Nitrose*“ genannt, gefüllt ist.

Diese Nitrose ist Schwefelsäure, die mit Stickstoffverbindungen beladen ist, die sonst verloren gehen würden, sie wird im *Gay-Lussacturm* erhalten. Die Nitrose rieselt im Gemenge mit 62% iger

Schwefelsäure über die Koksstücke des Gloverturmes herab, während gleichzeitig in den unteren Teil des Turmes die mit schwefeliger Säure beladenen Gase, deren Temperatur meist über 300° beträgt, eintreten. Die Wärme dient dazu, um die herabrieselnde Schwefelsäure zu konzentrieren, ferner wird hier auch die Nitrose denitriert, d. h. die Röstgase entziehen ihr die Stickstoffverbindungen, beladen sich mit ihnen und führen sie neuerdings in den Betrieb ein. Ferner wird auch im Gloverturme selbst schon Schwefelsäure gebildet, da Stickoxyd entsteht und Sauerstoff, wie Wasserdampf vorhanden sind, endlich werden die Röstgase auch auf etwa 80° abgekühlt, mit welcher Temperatur sie in die erste Bleikammer eintreten.

Die *Bleikammern* sind mächtige Räume, die hergestellt werden, indem man an einem Balkengerüste Bleiplatten befestigt und untereinander mittels des Knallgasgebläses verschmilzt. Meist sind drei bis vier solcher Kammern vorhanden, deren größte einen Fassungsraum von etwa 4000 m^3 besitzt. Die einzelnen Kammern sind durch weite Bleirohre untereinander verbunden und zu einem Systeme vereint. Mit einem solchen Systeme ist man imstande, rund 10.000 *kg* „*Kammersäure*" in 24 Stunden herzustellen.

Die Röstgase treten zwar schon mit Stickoxyd beladen in die erste Kammer ein, doch ist es, um die unvermeidlichen Verluste auszugleichen, stets nötig, noch weitere Stickstoffverbindungen einzuführen. Dies geschieht, indem man die Gase in geeigneter Weise mit Salpetersäure in Verbindung bringt, wobei sich Stickoxyd bildet, das dann in den Kreisprozeß eintritt. Gleichzeitig wird Wasserdampf in die Kammer geleitet und Luft eintreten gelassen; alle Kammern stehen untereinander und schließlich mit einem Schlote in Verbindung, um im Kammersysteme einen Luftzug zu erzeugen, der das Weiterrücken der Gase ermöglicht. Das Wasser muß den Gasen in fein verteilter Form zugeführt werden, man läßt es daher mit Dampf durch Zerstäubungsapparate eintreten. Solche Zerstäuber werden in entsprechender Anzahl an den Kammerwänden angebracht, die Ausströmung des Wasserdampfes erfolgt in der Richtung des Gasstromes, der dadurch ebenfalls beschleunigt wird. Die Luft läßt man durch Rohre einströmen, deren Querschnitt durch Schiebervorrichtungen reguliert werden kann.

Die Umwandlung der schwefeligen Säure in Schwefelsäure verläuft am lebhaftesten in der ersten Kammer, in der sich un-

gefähr 74% der gesamten Säuremenge bilden. Die Säure sammelt sich auf dem Boden der Kammer an und wird von hier zur weiteren Reinigung und Konzentration abgeleitet. Die hier nicht oxydierte schwefelige Säure tritt in die zweite Kammer ein, wo abermals Luft und Wassersdampf eintritt usf. In der letzten Kammer ist dann meist keine schwefelige Säure mehr vorhanden, dagegen ist sie mit den rotbraunen Dämpfen des Stickstoffdioxydes erfüllt. Zur Widergewinnung dieser „Salpetergase" dient der Gay-Lussacturm.

Der *Gay-Lussacturm* ist ähnlich dem Gloverturme eingerichtet. Er trägt ein Reservoir, welches mit Schwefelsäure gefüllt wird, die über die Koksfüllung herabrieselt. Von unten treten die Gase aus der letzten Kammer ein und werden von der Säure absorbiert. Diese gelangt dann als „Nitrose" auf den Gloverturm.

Die aus den Bleikammern abgeleitete Säure, die „*Kammersäure*" enthält etwa 64% Säure und ist für viele Zwecke unmittelbar verwendbar. Zur weiteren Reinigung und Konzentrierung wird die Kammersäure zunächst in gußeisernen oder Bleipfannen eingedampft und dadurch auf eine Konzentration von 77% („*Pfannensäure*") gebracht. Die rohe Säure enthält als Verunreinigungen Arsen, Selen, Eisen und Blei, die Entfernung des Bleies geschieht durch Verdünnen, weil das schwefelsaure Blei nur in der konzentrierten Säure löslich ist, Arsen wird durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Zum weiteren Eindampfen der Säure dienen Glasretorten oder Platinapparate, die jedoch in neurer Zeit durch die weit billigeren Schalen aus Quarz ersetzt werden.

Das von *Cl. Winkler* angegebene *Kontaktverfahren* zur Darstellung der Schwefelsäure beruht darauf, Schwefeldioxyd und Sauerstoff unter Vermittlung eines geeigneten Katalysators unmittelbar zu vereinen. Als Kontaktsubstanz dient entweder fein verteiltes Platin, das auf Asbest oder Ton niedergeschlagen ist, oder Eisenoxyd in Form von Pyritabbränden. Über die Durchführung des Verfahrens selbst ist wenig bekannt, weil es von den Fabriken geheim gehalten wird.

Die Röstgase müssen gründlich von Flugstaub und namentlich von Arsenverbindungen befreit werden, weil sich das Arsen auf dem Platin niederschlägt und es unwirksam macht. Bei der Vereinigung von Schwefeldioxyd und Sauerstoff wird Wärme frei, ist der Prozeß daher einmal im Gange, so verläuft er ohne Wärmezufuhr weiter. Da aber Schwefeltrioxyd bei höherer Tem-

peratur wieder in Sauerstoff und schwefelige Säure dissoziiert, müssen die Kontaktkörper gekühlt werden, um das Temperaturoptimum nicht zu überschreiten. Der Vorgang verläuft nur bei Sauerstoffüberschuß richtig, nach *Knietsch* werden Röstgase mit einem Gehalte von 7 Volumprozent Schwefeldioxyd, 12 Volumprozent Sauerstoff und 81 Volumprozent Stickstoff bei einer Temperatur zwischen 400 und 500° durch platinierten Asbest bis zu 99% der vorhandenen schwefeligen Säure in Schwefeltrioxyd übergeführt. Der Prozeß verläuft folgendermaßen:

$$2\,SO_2 + 3\,O_2 = 2\,SO_3 + 2\,O_2$$

Schwefeldioxyd Sauerstoff Schwefeltrioxyd Sauerstoff.

Dabei werden 226 Wärmeeinheiten frei, weshalb künstlich gekühlt werden muß.

Die Kondensation des Reaktionsproduktes selbst ist schwierig, man mischt es daher entweder mit Wasserdampf und gewinnt dadurch Schwefelsäure oder man läßt es von Schwefelsäure absorbieren. Dadurch kann man entweder Schwefelsäure von jeder beliebigen Konzentration oder auch *rauchende Schwefelsäure* darstellen, das sogenannte „*Nordhäuser Vitriolöl*", das früher nur durch Destillation von Eisenvitriol bereitet werden konnte, während man jetzt diese Art der Gewinnung ganz aufgegeben hat.

Die konzentrierte reine Schwefelsäure besitzt ein spezifisches Gewicht von 1·8384 und ist eine dickflüssige, ölartige, farblose Flüssigkeit, die organische Stoffe durch Wasserentziehung unter Abscheidung von Kohle zerstört und auch aus der Luft begierig Wasser anzieht. Mit Wasser gemischt, entwickelt sie viel Wärme, ihr Siedepunkt liegt bei 338°.

Die Schwefelsäure findet eine außerordentlich ausgedehnte und mannigfache Anwendung. So dient sie zur Darstellung vieler Säuren, wie Salpetersäure, Salzsäure, schwefliger Säure, Kohlensäure, Weinsäure Zitronensäure, Stearinsäure, Palmitinsäure und Ölsäure, die sie aus ihren Salzen verdrängt, zur Bereitung von Superphosphat, Chlor, Glaubersalz zum Zwecke der Sodafabrikation usf. Sie wird zur Darstellung des Nitroglyzerins, der Schießbaumwolle, der Pikrinsäure, zur Entsilberung des Kupferstein und des Schwarzkupfers durch die sogenannte Schwefelsäurelaugerei, zum Raffinieren von Rüböl, Erdöl und Paraffin, zur Darstellung vieler Teerfarbstoffe, zur Verzuckerung der Stärke zwecks Darstellung von Stärkezucker, zur Anfertigung von Pergamentpapier, zum Beizen von Metallen und zu vielen anderen Zwecken verwendet. Es gibt überhaupt heute kaum

einen Zweig der chemischen Technologie, worin nicht zu irgend einem Zwecke Schwefelsäure verwendet wird, die man daher wohl auch als die wichtigste aller anorganischen Säuren bezeichnen kann.

Die jährliche Produktion an Schwefelsäure ist daher heute auch ganz gewaltig und kann mit rund 5 Millionen Tonnen veranschlagt werden. Die Schwefelsäure wird meist in starkwandigen Glasballons, die mit Weidengeflecht umgeben sind, versendet.

2. Halogene und Halogenverbindungen.

Als „Halogene", d. i. Salzbildner, bezeichnet man die Elemente Fluor, Chlor, Brom und Jod, deren Wasserstoffverbindungen ausgesprochenen Säurecharakter besitzen und den Säurewasserstoff sehr leicht gegen Metalle austauschen, wodurch wohlcharakterisierte Salze entstehen. Die Wasserstoffverbindung des Chlores ist der Chlorwasserstoff oder Salzsäure, HCl; tritt Natrium an Stelle des Wasserstoffes, so entsteht Chlornatrium oder Kochsalz. Die Halogene sind ungemein reaktionsfähige Körper, besondere Wichtigkeit besitzen gewisse sauerstoffhaltige Verbindungen des Chlors, die als Bleich- und Desinfektionsmittel hohe technische Bedeutung erlangten. Doch auch Fluor-, Brom- und Jodverbindungen werden vielfach verwendet.

a) Fluorverbindungen.

In reinem Zustande wird das seiner enormen Reaktionsfähigkeit wegen schwer darzustellende Fluor nicht angewendet, dagegen für verschiedene Zwecke die *Fluorwasserstoffsäure.* Man stellt sie durch Zerlegung von Flußspat, Fluorkalzium, durch Schwefelsäure unter Erwärmen dar, der Vorgang spielt sich folgendermaßen ab:

$$\underset{\text{Fluorkalzium}}{CaFl_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Fluorwasserstoff}}{2\,HFl} + \underset{\text{Gips.}}{CaSO_4}$$

Da der Fluorwasserstoff oder die Flußsäure Glas und die meisten Metalle sehr heftig angreift, wird die Zersetzung in Bleigefäßen ausgeführt, das entweichende Gas wird in Wasser aufgefangen. Man bewahrt die Flußsäure in Gefäßen aus Blei, Hartgummi, Guttapercha oder Eisen auf, verwendet wohl auch Glasgefäße, die innen mit Guttapercha oder Paraffin überzogen sind.

Die wichtigste Anwendung findet die Fluorwasserstoffsäure zum *Ätzen* des *Glases,* das sie unter Bildung von Kieselfluorwasser-

stoffsäure zersetzt. Während reine Flußsäure helle Ätzungen bewirkt, ätzt fluorammonhaltige Säure das Glas matt. Man überzieht zunächst die zu ätzenden Glastafeln oder Gefäße mit einer Wachskomposition, in die man die auszuführende Zeichnung eingräbt und gießt dann die Flußsäure auf. Nach einiger Zeit wird die Säure abgegossen und die Wachsschichte entfernt, worauf die Ätzfiguren sichtbar werden.

Andere Verwendungsarten der Flußsäure beruhen auf den antiseptischen Eigenschaften, so wird sie nach dem *Effront*schen Verfahren in der Brennerei zur Unterdrückung von unliebsamen Nebengärungen benützt. Zur Konservierung von Nahrungs- und Genußmitteln dürfen Flußsäure und Fluorpräparate *nicht* verwendet werden.

Leitet man Fluorsilizium, $SiFl_4$, durch Einwirkung von Flußsäure auf kieselsaure Materialien erhalten, in Wasser, so bildet sich neben Kieselsäure, die sich ausscheidet, *Kieselfluorwasserstoffsäure*:

$$3\,Si\,Fl_4 + 3\,H_2O = H_2SiO_3 + 2\,H_2Si\,Fl_6$$

Fluorsilizium Wasser Kieselsäure Kieselfluorwasserstoffsäure.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist unzersetzt flüchtig, sie wird zum Teile als Nebenprodukt bei der Darstellung der Superphosphate durch Zerlegung fluorhaltiger Rohmaterialien mit Schwefelsäure erhalten. Gleich der Flußsäure besitzt auch die Kieselfluorwasserstoffsäure und ihre Salze antibakterielle Eigenschaften, besonders wichtig sind jedoch die *Kessler*schen Fluate, die Kalzium- und Magnesiumsalze der Kieselfluorwasserstoffsäure, die zur Haltbarmachung von Kunststeinen vielfach angewendet werden. Ihre Wirkung beruht auf der Bildung fester und dichter Doppelsilikate mit den basischen Bestandteilen der Kunststeine, wodurch deren Widerstandsfähigkeit gegen Witterungseinflüsse sehr bedeutend vermehrt wird. Auch zur Beseitigung von Pilzwucherungen an feuchten Wänden und als Desinfektionsmittel in der Spiritusindustrie und Bierfabrikation werden Silikofluate verwendet. „*Keramyl*", das in 2%iger Lösung als Desinfektionsmittel dient, ist eine 26%ige Lösung von Kieselfluorwasserstoffsäure in Wasser.

b) Chlorverbindungen.

Das Chlor ist ein unter gewöhnlichen Bedingungen gasförmiges Element mit grünlich-gelber Farbe, das die Atmungsorgane ungemein heftig angreift. In feuchtem Zustande zerstört

es organische Farbstoffe und greift die Metalle an, ganz trockenes Chlor zeigt jedoch diese Eigenschaften nicht und kann deshalb auch in flüssigem Zustande in Stahlflaschen versendet werden.

Unter allen Chlorverbindungen besitzt technisch wohl die *Salzsäure* oder der *Chlorwasserstoff* die größte Wichtigkeit. Sie wird in bedeutenden Mengen bei der Darstellung der Soda nach dem *Leblanc*schen Verfahren durch Zerlegung von Chlornatrium durch Schwefelsäure erhalten. Die entweichenden Dämpfe werden in Wasser aufgefangen, das ansehnliche Mengen Salzsäuregas zu lösen vermag, und zwar um so mehr, je niederer die Temperatur des Wassers ist, wie die folgenden Zahlen zeigen. 1 *g* Wasser löst bei

Temperatur	Chlorwasserstoff	Temperatur	Chlorwasserstoff
0°	0·825 *g*	24°	0·700 *g*
4°	0·804 *g*	28°	0·682 *g*
8°	0·783 *g*	32°	0·665 *g*
12°	0·762 *g*	36°	0·649 *g*
16°	0·742 *g*	40°	0·633 *g*
20°	0·721 *g*	44°	0·618 *g*

Die Absorption der Salzsäure geschieht in Tongefäßen, die untereinander durch Röhren verbunden sind. Man wendet hierbei das Gegenstromprinzip an, derart, daß die schon nahezu gesättigte Salzsäurelösung mit den konzentriertesten Gasen in Berührung kommt.

Salzsäure ist eine farblose, jedoch häufig durch Verunreinigungen, wie Eisenchlorid oder organische Stoffe gelblich gefärbte Flüssigkeit, die stechend riecht, rein sauer, im verdünnten Zustande angenehm schmeckt und an der Luft weiße Nebel ausstößt. Man verwendet sie zur Darstellung des Chlors und anderer Chlorverbindungen, zur Fabrikation des Salmiaks oder Ammoniumchlorids, zur Austreibung von Kohlensäure aus Karbonaten, in der Farbenfabrikation, als Lötwasser und zu vielen anderen Zwecken.

Chlor kann auf verschiedene Weise gewonnen werden. Zu den älteren Verfahren gehört der *Weldon*- und der *Deaconprozeß*, in den letzten Jahren hat jedoch die Elektrolyse sehr an Ausdehnung gewonnen. Das einfachste Verfahren, Chlor darzustellen, besteht darin, daß man Salzsäure mit Mangandioxyd (Braunstein) erwärmt:

$$\underset{\text{Braunstein}}{MnO_2} + \underset{\text{Salzsäure}}{4\,HCl} = \underset{\text{Manganchlorid}}{MnCl_2} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Chlor.}}{Cl_2}$$

Man nimmt die Zersetzung in großen, aus geteerten Steinplatten aufgebauten Kästen vor (Fig. 41) und erwärmt durch Einleiten von Wasserdampf. *A* dient zur Zuführung der Salzsäure, *B* zur Einbringung des Weldonschlammes, der Mangandioxyd enthält, *C* zur Ableitung der Chlorgase und *D* zur Zuführung von Dampf. Die Darstellung des Chlors kann auch unmittelbar aus Kochsalz erfolgen, das man bei Gegenwart von Braunstein durch Schwefelsäure zerlegt, dann verläuft der Vorgang nach der folgenden Gleichung:

$$\underset{\text{Kochsalz}}{2\,NaCl} + \underset{\text{Braunstein}}{MnO_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2\,H_2SO_4} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Mangansulfat}}{MnSO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2\,H_2O} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2}$$

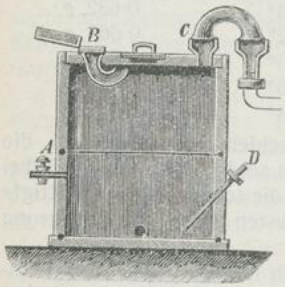

Abb. 41. Gefäß zur Entwicklung von Chlorgas.

doch ist dann Erwärmung auf höhere Temperatur nötig.

Der teuerste Stoff bei diesem Prozesse ist der Braunstein, den man daher aus dem Manganchlorid zu regenerieren trachtete. Man erreicht dies nach dem *Weldonschen Verfahren*. Die Manganlaugen bilden nicht nur ein lästiges Nebenprodukt, weil sie stets noch Chlor entweichen lassen und überdies freie Salzsäure enthalten, sondern es ist ein Gebot der Ökonomik, das Mangan in einem Kreisprozeß immer wieder zu verwenden. Zur Ausführung des *Weldon*prozesses wird die saure Lösung zunächst mit kohlensaurem Kalk neutralisiert und absitzen gelassen. Die klare Flüssigkeit bringt man dann in hohe Bottiche, in denen sie mit einem Überschusse von Kalkmilch versetzt wird, zum Zwecke der Durchmischung der Flüssigkeit wird am Boden ein Luftstrom eingeblasen. Der Kalk bewirkt die Fällung des Mangans als Manganhydroxyd; wird dann noch ein kräftiger Luftstrom mehrere Stunden hindurch bei einer Temperatur von 50 bis 60° durch die Masse geblasen, so bewirkt der Luftsauerstoff die Überführung des Manganhydroxyds in Mangandioxyd, das in Verbindung mit Ätzkalk als Kalziummanganit in Form eines körnigen, schwarzbraunen Schlammes gewonnen wird. Dieser Schlamm enthält nun wieder das Mangan in

einer zur Darstellung des Chlores geeigneten Form und wird nun wieder in die Chlorentwicklungsgefäße gebracht.

Die Darstellung des Chlors beruht auf der Oxydation des Wasserstoffes der Salzsäure. Dies besorgt der Sauerstoff des Mangandioxyds, das, da es mit Hilfe des Luftsauerstoffes regeneriert werden kann, nur die Rolle eines Sauerstoffüberträgers spielt. Man hat jedoch auch mit Erfolg versucht, den Luftsauerstoff direkt zur Oxydation zu verwenden, dies geschieht nach dem Verfahren von *Deacon* und *Hurter*.

Deacons Verfahren beruht auf dem eigentümlichen Verhalten des Kupferchlorids; wird es erhitzt, so spaltet es Chlor ab und geht in Kupferchlorür über. Befeuchtet man das Kupferchlorür dann mit Salzsäure, so geht es bei Gegenwart von Luft und bei höherer Temperatur wieder in Chlorid über. In der Praxis wird dieses Verfahren in der Weise ausgeführt, daß über erhitzte Tonkugeln, die mit Kupferchlorid getränkt sind, ein Gemisch aus Salzsäuredampf und Luft geleitet wird. Es entsteht Chlorgas, gleichzeitig wird das Kupferchlorür immer wieder regeneriert.

Die *Gewinnung von Chlor durch Elekrolyse* kann nach zwei Verfahren geschehen, entweder wird Salzsäure der Elektrolyse unterworfen oder wässerige Lösungen von Chloriden, bzw. geschmolzene Chloralkalien, wobei dann gleichzeitig auch Alkalien gewonnen werden. Aus Salzsäure erhält man durch Elektrolyse nur dann reines Chlor, wenn die Lösung mehr als 23% Salzsäure enthält, sonst entsteht nebenbei Sauerstoff. Die besten Resultate liefert jedoch eine mit Schwefelsäure versetzte konzentrierte Kochsalzlösung, die ein sehr geringes Lösungsvermögen für Chlor besitzt und schon bei geringer Stromdichte zerlegt wird.

Die Verfahren zur Chlordarstellung neben Alkaliengewinnung sind zahlreich. Nach *Geuther* (Dammers chem. Techn. d. Neuzeit) lassen sie sich in das Diaphragmaverfahren, das Quecksilberverfahren, das Glockenverfahren und das Schmelzflußverfahren einteilen. *Geuther* charakterisiert dieses Verfahren folgendermaßen:

Diaphragmaverfahren. Wird eine Lösung von Chlornatrium oder Chlorkalium elektrolysiert, so werden zu Beginn der Elektrolyse nur Natrium- und Chlorionen vorhanden sein. Die Chlorionen streben der Anode zu, werden dort entbunden und das Chlor tritt frei aus dem Elektrolyten aus. Die Natriumionen bewirken an der Kathode eine Wasserzersetzung und streben in dem Maße, als sie sich anhäufen, als Hydroxylionen zurück zur Anode, wo sie zu Nebenreaktionen Anlaß geben. Diese Rückwanderung

soll durch das Diaphragma erschwert werden. Die Betriebe, in denen unter Verwendung einer Tonzelle, eines „Diaphragmas", elektrolysiert wird, erlauben meist keine ununterbrochene Elektrolyse. Bei Verwendung von Kohlenanoden erleiden diese chemische Angriffe. Die Stromausbeute nimmt in dem Maße, als Alkali gebildet wird, ab, der Vorgang muß unterbrochen werden, wenn noch die Lauge viel unzersetztes Alkalichlorid enthält. Dieses scheidet sich jedoch beim Konzentrieren der Ätzalkalilaugen in den Vakuumverdampfern leicht ab, weil es in starker Hydratlauge unlöslich ist. Das beim Diaphragmaprozesse entstehende Chlor enthält stets einige Prozente Kohlensäure, was bei der Chlorkalkfabrikation störend wirken würde.

Bei dem *Quecksilberverfahren* dient das Quecksilber als Kathode, es nimmt das Natrium als Amalgam auf und gibt es an einer anderen Stelle wieder ab, und zwar an Wasser als Alkalihydrat. Die in der Nebenzelle entstehende Ätzlauge ist daher auch völlig chlorfrei und liefert beim Kalzinieren ein sehr reines Produkt. Die Elektrolyse liefert mithin hier direkt recht konzentrierte Alkalilaugen und ist, weil ein Diaphragma fehlt, bei einer niedrigen Betriebsspannung durchführbar, wodurch eine gute Stromausnützung möglich wird. Doch verursachen die großen Quecksilbermengen hohe Anschaffungskosten.

Bei dem *Glockenverfahren* sind die störenden Nebenreaktionen, die durch die Rückwanderung der Hydroxylionen an der Anode bewirkt werden, durch die horizontale Lage der Anode vermieden, weil sich unter ihr eine neutral wirkende Flüssigkeitsschichte bildet, die bei der Elektrolyse den gleichen Effekt wie ein Diaphragma hervorbringt.

Das *Schmelzflußverfahren* ist für die Gewinnung von Chlor und Alkali von untergeordneter Bedeutung; es hat nur dort größere praktische Wichtigkeit, wo durch Naturkräfte erzeugte Elektrizität ungemein billig zu haben ist.

Chlor läßt sich durch Druck und Abkühlung leicht verflüssigen und wird in Stahlflaschen, neuerdings sogar in Kesselwagen versendet. Es dient als Bleichmittel, zu Oxydationszwecken, zur Darstellung von Chlorkalk usf.

Chlorkalk wird durch Überleiten von Chlor über staubtrockenen, gesiebten Ätzkalk dargestellt; es findet folgender Vorgang statt:

$$\underset{\text{Ätzkalk}}{CaO} + \underset{\text{Chlor}}{Cl_2} = \underset{\text{Chlorkalk.}}{CaOCl_2}$$

Man bringt den Ätzkalk in Kammern aus Steinzeug oder geteerten Sandsteinplatten und leitet Chlor ein, das unter Wärmeentwickelung absorbiert wird; die Temperatur soll 50° nicht übersteigen. Chlorkalk wird als Bleich- und Desinfektionsmittel in großen Mengen angewendet.

Leitet man Chlor in die Lösung eines Alkalis, so bilden sich, je nach der Temperatur, sauerstoffhaltige Verbindungen, die *Chlorsäuren*, bzw. ihre Salze. Unterchlorigsaures Kalium oder Natrium (Natriumhypochlorit) wird durch Einleiten von Chlor in Natronlauge dargestellt:

$$2\,NaOH + Cl_2 = NaOCl + H_2O$$

Natronlauge Chlor Natriumhypochlorit Wasser.

Die *Hypochlorite* zeichnen sich durch hohe Bleichwirkung aus, die „Fleckwässer" des Handels sind meist Lösungen dieser Salze.

Kaliumchlorat, $KClO_3$, wird durch Einwirkung von Chlor auf Kalkmilch bei höherer Temperatur erhalten; es entsteht zunächst Kalziumchlorat, das sich mit Chlorkalium zu Kaliumchlorat umsetzt. Hypochlorite und Chlorate werden gegenwärtig fast allgemein nach elektrolytischen Verfahren erhalten, indem man Chlornatrium, bzw. Chlorkalium der Elektrolyse unterwirft.

Schmilzt man Kaliumchlorat, so geht es unter Sauerstoffabgabe in *Kaliumperchlorat*, $KClO_4$, über. Perchlorate werden in der Sprengtechnik und in der Feuerwerkerei verwendet. Gegenwärtig werden die Perchlorate ebenfalls allgemein auf elektrolytischem Wege dargestellt, wobei Chlornatrium als Ausgangsmaterial dient. Zunächst entsteht Chlorat und durch fortgesetzte Elektrolyse Perchlorat, durch doppelte Umsetzung mit den betreffenden Chloriden läßt sich dann das Kalium- bzw. Ammoniumsalz darstellen.

c) Bromverbindungen.

Brom, im freien Zustande ein flüssiges, dunkelrotbraun gefärbtes Element von widerlichem Geruche, kommt im Meerwasser vor, wird aber gegenwärtig aus den Endlaugen der Verarbeitung der Staßfurter Kalisalze dargestellt. Seine Darstellung geschieht analog der des Chlors, indem man die bromnatrium- und bromkaliumhaltigen Endlaugen mit Braunstein und Schwefelsäure destilliert. Auch auf elektrolytischem Wege wird heute schon sehr viel Brom gewonnen, außerdem stellt man viel *Eisenbromürbromid* her, das mit kochender Pottaschelösung Brom-

kalium liefert. Reines Brom ist zur Versendung in größeren Mengen nicht geeignet.

Brom wird zu photographischen Zwecken, als Arzneimittel und zur Herstellung organischer Verbindungen verwendet.

d) Jodverbindungen.

Jod kommt einerseits im Meerwasser vor und reichert sich in den Seealgen und Tangen an, anderseits bilden Jodverbindungen stets einen Bestandteil des rohen Chilesalpeters. Auch in einigen natürlichen Salzsolen kommt es vor, die dann zu Heilzwecken benützt werden. Jod wird sowohl aus der Asche von Tangen, als aus den Mutterlaugen der Verarbeitung des Chilesalpeters dargestellt. Man laugt die Asche der Tange mit Wasser aus und erhält dadurch unreines Jodnatrium, das man mit Eisenchloridlösung destilliert:

$$2\,NaJ + Fe_2Cl_6 = 2\,J + 2\,NaCl + 2\,FeCl_2$$

Jodnatrium Eisenchlorid Jod Chlornatrium Eisenchlorür.

Durch Sublimation wird dann das Jod gereinigt, es bildet violett schimmernde Schüppchen, die sich erhitzt in violetten Dampf verwandeln.

In den Mutterlaugen der Salpeterverarbeitung ist das Jod als Jodat vorhanden, es wird durch Natriumbisulfit abgeschieden:

$$2\,NaJO_3 + 3\,Na_2SO_3 + 2\,NaHSO_3 = 5\,Na_2SO_4 + J_2 + H_2O$$

Natriumjodat Natriumsulfit Natriumbisulfit Natriumsulfat Jod Wasser.

Zur Darstellung von Jodsalzen, besonders Jodkalium und Jodnatrium, wird Jod in kleinen Mengen in heiße Kali- oder Natronlauge eingetragen. Es bildet sich Jodalkali neben jodsaurem Alkali; um dieses in Jodalkali überzuführen, wird das Salzgemenge mit Kohle gemengt und geglüht, worauf man mit Wasser auslaugt und das Salz kristallisieren läßt. Die Bildung von Jodaten läßt sich jedoch vermeiden, wenn man Jod auf Alkali bei Gegenwart von Kaliumthiosulfat einwirken läßt:

$$K_2S_2O_3 + 10\,KOH + 8\,J = 8\,KJ + 2\,K_2SO_4 + 5\,H_2O$$

Kaliumthiosulfat Kalilauge Jod Jodkalium Kaliumsulfat Wasser.

Jod wird zu photographischen Zwecken, als Arzneimittel, zur Darstellung gewisser Teerfarben etc. verwendet. Die Hauptmenge wird aus den Mutterlaugen der südamerikanischen Salpeterwerke dargestellt.

3. Ammoniak.

Die wichtigste Quelle für die Gewinnung des Ammoniaks bildeten bis in die jüngste Zeit ausschließlich die fossilen Brennstoffe, deren Stickstoff bei der trockenen Destillation zum größten Teile in Form von Ammoniak abgespalten wird. Durch Destillation des ammoniakhaltigen Gaswassers mit Kalk wurde das Ammoniak ausgetrieben und in Wasser, bzw. zur Darstellung des als Düngemittel wichtigen schwefelsauren Ammons in Schwefelsäure aufgefangen. Durch Sättigen von Salzsäure mit Ammoniak wird *Chlorammon* oder *Salmiak*, *salpetersaures Ammon* oder *Ammonsalpeter* durch Sättigen von Salpetersäure mit Ammon erhalten. Daß sich auch aus Braunkohlen und gewissen Schiefern durch Vergasung unter Zuführung von Wasserdampf nach dem Verfahren von *Mond*, ebenso aus Torf nach dem von *Frank* und *Caro* angegebenem Vorgange Ammoniak gewinnen läßt, wurde schon besprochen.

Die fossilen Brennstoffe bilden jedoch endliche Vorräte und es lag der Gedanke nahe, den gewaltigen Vorrat des Luftozeans an Stickstoff zur Darstellung von Ammoniak, bzw. Salpetersäure heranzuziehen. Schlagen elektrische Funken durch Luft, so werden geringe Mengen salpetersaures Ammon gebildet, doch ist der Stickstoff ein so wenig reaktionsfähiges Element, daß die Vereinigung mit Wasserstoff oder Sauerstoff nicht unmittelbar möglich ist.

Das erste, im großen anwendbare Verfahren zur Darstellung von *Ammoniak aus Luftstickstoff* rührt von *Frank* und *Caro* her. Leitet man nämlich über ein im elektrischen Ofen erhitztes Gemenge von Ätzkalk und Kohlenstoff Stickstoff, so wird *Kalziumzyanamid* gebildet. Dieser „*Kalkstickstoff*“ kann unmittelbar unter gewissen Bedingungen als Düngemittel angewendet werden, er gestattet jedoch auch die Darstellung von Ammoniak, indem man ihn durch überhitzten Wasserdampf zerlegt:

$$CaN_2C + 3H_2O = CaCO_3 + 2NH_3$$

Kalziumzyanamid Wasser Kalziumkarbonat Ammoniak.

Die Darstellung des Kalkstickstoffes, bzw. des Kalziumkarbids, aus dem er entsteht, werden wir noch später besprechen.

Abb. 42 zeigt die schematische Ansicht der von *Frank* konstruierten Vorrichtung zur Zerlegung des Zyanamids, wobei das Ammoniak zum Zwecke der Darstellung von Ammoniumsulfat in Schwefelsäure geleitet wird.

Andere Verfahren zur Überführung von Luftstickstoff in Ammoniak beruhen auf der Bildung von *Metallnitriden,* wie Titannitrid, Aluminiumnitrid etc., die sich zum Teil mit Wasser unter Abspaltung von Ammoniak zersetzen. Das naheliegendste Verfahren, Stickstoff und Wasserstoff unmittelbar zu Ammoniak zu vereinen, stieß aber zunächst auf Schwierigkeiten, die schier

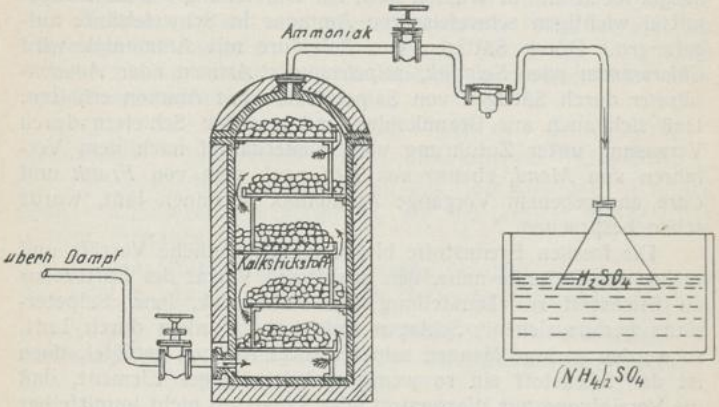

Abb. 42. Apparat zur Gewinnung von Ammoniak aus Zyanamid nach Frank.

unüberwindlich schienen. Erst in der allerletzten Zeit ist es *Haber* gelungen, sie zu besiegen. Wir entnehmen über dieses ebenso wichtige wie interessante Verfahren einem von *A. Bernthsen* gehaltenen Vortrage (Z. f. angew. Chem. 1913) folgende Daten, die auch einen wichtigen Beitrag zur Erkenntnis der Wirkung der Kontaktsubstanzen bilden. *Bernthsen* führte folgendes aus:

Die Affinität des Stickstoffes zum Wasserstoff ist bekanntlich so gering, daß diese beiden Elemente sich weder bei gewöhnlicher, noch bei erhöhter Temperatur merklich miteinander vereinigen. Wohl werden durch den elektrischen Funken oder stille Entladungen aus Stickstoff und Wasserstoff sehr geringe Mengen

von Ammoniak gebildet. Auch durch Überleiten eines Gemisches von Wasserstoff und in bestimmter Weise hergestelltem Stickstoff über Platinschwamm glaubte *Johnson* (1881) Ammoniak erhalten zu haben, und zwar in der Menge von 0·0059 *g* NH_3 pro Stunde. Der Stickstoff war aus Ammoniumnitrit gewonnen und zur Reinigung von Stickoxyd durch Ferrosulfatlösung geleitet worden. Auf andere Art dargestellter Stickstoff gab gar kein Ammoniak, weshalb *Johnson* zwei Modifikationen von Stickstoff annahm. *Wright* (1881) wies dann aber nach, daß hierbei das Ferrosulfat nicht alles Stickoxyd absorbiert hatte und daß das Ammoniak seine Entstehung der Einwirkung von Wasserstoff auf Stickoxyd in Gegenwart von Platin verdankte. Mit reinem Stickstoff erhielt er gleichfalls kein Ammoniak. Ebenso kam *Baker* (1883) zu dem Resultat, daß *Johnsons* Angaben über Ammoniakbildung aus seinen Elementen auf einem Irrtum beruhen. *Baker* bemerkte in keinem Falle ein Anzeichen gebildeten Ammoniaks und kam zu dem Schluß, daß Wasserstoff sich mit Stickstoff unter dem Einflusse von erhitztem Platinschwamm nicht vereinigt.

Anderseits bestimmten *Ramsay* und *Young* (1884) die Zersetzung des Ammoniaks durch Hitze bei verschiedenen Temperaturen. Bei diesen Versuchen wurde u. a. eine Mischung von trockenem Stickstoff und Wasserstoff durch ein rotglühendes, mit Eisenfeile gefülltes Glasrohr oder durch ein Eisenrohr geleitet. Die Gegenwart von Ammoniak konnte wiederum nicht nachgewiesen werden. Bei Verwendung feuchter Gase beobachteten sie Spuren von Ammoniak, deren Bildung sie auf die Zersetzung des Wassers und Entstehung naszierenden Wasserstoffes zurückführten.

Noch einmal beschäftigte sich *Perman* 20 Jahre später mit der Frage der Ammoniakbildung aus den Elementen. Beim langsamen Durchleiten von Stickstoff und Wasserstoff (im Volumverhältnis 1 : 3) durch ein zur Rotglut erhitztes Glasrohr erhielt er kein Ammoniak, ebensowenig wenn das Rohr mit Porzellan gefüllt war. Wenn aber das Gemisch in feuchtem Zustande über rotglühendes Eisen oder manche andere Metalle oder über Asbest, Bimsstein, Pfeifenton geleitet wurde, wurden nach *Permans* Angabe Spuren von Ammoniak gebildet.

In eine neue Phase traten die Untersuchungen, als *Haber*, bewaffnet mit dem Rüstzeug der modernen physikalisch-chemischen Methoden, 1904 zusammen mit *van Oordt* an das Problem der Bestimmung des Ammoniakgleichgewichtes herantrat. Jene

Forscher zeigten, daß bei einer Temperatur von ziemlich genau 1000° der Zerfall des Ammoniaks in seine Elemente ein zwar nahezu, aber nicht ganz quantitativer ist (von 1000 Mol. Ammoniak waren bei 1020° 999·76 Mol. zerfallen), und daß demgemäß umgekehrt unter den gleichen Bedingungen sehr geringe Mengen Ammoniak aus seinen Elementen entstehen. Als Kontaktmetall verwendeten die Autoren Eisen, aus Eisenoxalat durch Glühen im Wasserstoffstrom dargestellt und auf gereinigtem Asbest ausgebreitet, ferner bei einigen Versuchen Nickel, aus Nickelnitrat auf reiner Kieselsäure niedergeschlagen. Aus einem 100 Teilen Ammoniak entsprechenden Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff erhielten sie bei der genannten Temperatur etwa 0·02 Teile Ammoniak, eine Zahl, welche sich bei späteren genaueren Untersuchungen (s. u.) noch als zu hoch erwiesen hat. In einer weiteren Veröffentlichung (1905) werden diese Resultate bestätigt und dahin zusammengefaßt, daß von beginnender Rotglut aufwärts kein Katalysator mehr als Spuren von Ammoniak zu erzeugen vermag. Die Arbeiten waren bei gewöhnlichem Atmosphärendruck ausgeführt, „aus praktischen Gründen", und es wurde darauf hingewiesen, daß auch bei stark erhöhtem Druck die Lage des Gleichgewichtes stets eine sehr ungünstige bleibe. Als Katalysator wurde auch noch das Mangan in Betracht gezogen, dessen Wirksamkeit indessen — gleich der des Nickels — noch weniger befriedigte als diejenige des Eisens.

Während *Haber* diese Arbeiten zusammen mit *Le Rossignol* weiter verfolgte, machte im Jahre 1907 *Nernst* Mitteilungen über gleichgerichtete Untersuchungen. Dieselben waren dadurch veranlaßt worden, daß die *Haber*schen Zahlen eine auffallende Abweichung von den Gleichgewichtszahlen zeigten, welche sich gemäß dem berühmten, von *Nernst* aufgestellten „Wärmetheorem" berechneten. Behufs leichterer Bestimmung der sonst allzu unbedeutenden Ammoniakmengen arbeitete *Nernst* unter erhöhtem Druck (meist gegen 50 Atmosphären bis zu 75 Atmosphären), da ja die Ammoniakkonzentration im Gleichgewicht mit dem Druck nach bekannten Gesetzen steigt. Ausführlicher wurde diese mit *Jost* ausgeführte Arbeit dann im folgenden Jahre von letzterem veröffentlicht. Er verwendete als Katalysatoren außer Platinfolie oder Eisen (aus Eisenoxyd im Wasserstoffstrom) auch Mangan (aus elektrolytisch hergestelltem Amalgam durch Abtreiben des Quecksilbers im Ammoniakstrom erhalten). Die hierbei für das Gleichgewicht beobachteten Zahlen waren noch kleiner als die

von *Haber* angegebenen, was *Nernst* als sehr bedauerlich bezeichnete, da man sonst wirklich daran hätte denken können, Ammoniak aus Wasserstoff und Stickstoff synthetisch herzustellen. Eine weitere Publikation erfolgte 1908 von *Haber* und *Le Rossignol*, welche nunmehr ihre Messungen auch unter Verwendung von Druck (30 Atmosphären) bei der Katalyse anstellten. Allerdings wurden dadurch die Differenzen gegenüber den Versuchen von *Nernst* wegen der Lage des Gleichgewichtes, also der Höhe des bei einer bestimmten Temperatur im Maximum erreichbaren Prozentgehaltes an Ammoniak, nicht völlig beseitigt. Jedenfalls aber zeigten die Zahlen beider Forscher übereinstimmend, daß jener Prozentgehalt ein äußerst geringer ist: bei 1000° beträgt der Ammoniakgehalt in Volumprozent, auf Atmosphärendruck berechnet, 0·00481 (*Haber*) bzw. 0·0032% (*Jost*), bei 700° sind die entsprechenden Zahlen 0·0221 bzw. 0·0174%. Bei diesen Temperaturen ist also das Ammoniakgleichgewicht ein äußerst ungünstiges, während bei niedrigeren Temperaturen die katalytische Wirkung der betreffenden Metalle zu gering war, um hierbei arbeiten zu können.

Faßt man alle diese Untersuchungen über die direkte Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zusammen, so kann man wohl sagen, daß danach das Problem mehr als je lediglich als ein schöner Traum erscheinen mußte, dessen Verwirklichung außer dem Bereich der Möglichkeit zu liegen schien, so daß für den Fachmann alle Veranlassung vorlag, diesem anscheinend so unfruchtbaren Gebiete den Rücken zu kehren.

Haber hatte indes die Überzeugung, daß eine technische Ammoniaksynthese aus den Elementen dennoch möglich sein werde, und setzte sich daraufhin mit der Badischen Anilin- und Sodafabrik zwecks Förderung der Arbeiten in Verbindung. Er wies dann noch 1908 darauf hin, daß trotz des ungünstigen Gleichgewichtes und der geringen katalytischen Fähigkeit der benutzten Kontaktmetalle dennoch eine technische Darstellung des Amoniaks aus seinen Elementen durchführbar wird, wenn man das Gemenge von Stickstoff und Wasserstoff unter dauerndem Druck kontinuierlich abwechselnd der katalytischen Ammoniakbildung bei höherer Temperatur und der Ammoniakentziehung durch Absorption oder Kondensation bei niedriger Temperatur unterwirft und dafür sorgt, daß die Wärme der ammoniakhaltigen Reaktionsgase auf das von neuem der Reaktion zu unterwerfende ammoniakfreie Gasgemisch übertragen wird. Es wird, mit an-

deren Worten, das Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff unter dauerndem Druck einer Zirkulation unterworfen, bei welcher das Bildungsgefäß für das Ammoniak, ein Abscheidungsgefäß für dasselbe und eine Umlaufpumpe zu einem geschlossenen Kreise vereinigt sind. Zweckmäßig wird dabei naturgemäß zugleich für einen Ersatz des zu Ammoniak verbundenen und als solches entfernten Anteiles des Gases durch neue Stickstoff-Wasserstoffmischung gesorgt.

Es zeigte sich dann weiter, daß, wenn man in dem oben besprochenen kontinuierlichen Verfahren *Habers* unter Bedingungen arbeitete, unter denen relativ hohe Ammoniakkonzentrationen erhalten werden, die durch die Wärmeregeneration bedingten Vorteile nicht mehr entscheidend ins Gewicht fallen, sondern daß es in diesem Falle genügt, kontinuierlich unter Druck zu arbeiten, ohne gleichzeitig eine Wärmeregeneration vorzunehmen. Und schließlich ergab sich dann, daß auch das kontinuierliche Arbeiten unter Druck (also das kontinuierliche Zirkulieren der Gase unter Druck) keine notwendige Vorbedingung für eine technische Ammoniakkatalyse bildet, wenn man die Reaktion bei sehr hohen Drucken, z. B. bei etwa 100 Atmosphären, zweckmäßig aber bei 150—250 Atmosphären und noch höher ausführt. Man begibt sich hierbei in ein Druckgebiet, welches bei der Ammoniakkatalyse noch niemals benutzt und auch in der Technik etwas durchaus Neues war, indem bisher niemand auch nur daran gedacht hatte, eine katalytische Reaktion mit strömenden Gasen bei den hohen in Betracht kommenden Temperaturen unter derartig enormem Druck technisch auszuführen.

Bei 200 Atmosphären Druck, einer Temperatur von 650 bis 700° unter Verwendung von aus reinstem Eisenoxyd dargestellten Eisen als Katalysator, das einen Raum von 20 cm^3 einnimmt, und bei einer Gasgeschwindigkeit von 250 *l* (gemessen bei gewöhnlichem Druck) erhält man in der Stunde leicht z. B. 5 *g*, oder pro Liter Kontaktraum 250 *g* Ammoniak.

Hierbei kommt noch folgendes in Betracht. Die früher veröffentlichten Arbeiten hatten ausschließlich die Bestimmung des Ammoniakgleichgewichts zum Gegenstand. Dieses wird aber theoretisch am richtigsten in einer ruhenden Gasmasse ermittelt, so daß man im Falle der Verwendung strömender Gase die Strömungsgeschwindigkeit derselben naturgemäß gering zu wählen hat, um die Gleichgewichtslage sicher zu erreichen. Darüber, wie schnell die Gaskonzentrationen heruntergehen werden, wenn

man die Strömungsgeschwindigkeiten erhöht, und ob erstere noch eine technisch in Betracht kommende Höhe besitzen, wenn man solche Strömungsgeschwindigkeiten verwendet, wie sie für ein technisches Arbeiten Voraussetzung sind, lagen keinerlei Anhaltspunkte vor. Es kommt daher *Haber* auch das Verdienst zu, gezeigt zu haben, daß man mit solchen höheren Strömungsgeschwindigkeiten erfolgreich arbeiten kann.

Der Katalysator befindet sich in einem Metallrohr, welches vorn in einen Wärmeregenerator ausläuft. Das Gasgemisch tritt am hinteren Ende in das Metallrohr, passiert den Katalysator und strömt durch den Wärmeregenerator zu einer Zirkulationspumpe. Von dieser zurückkehrend, wird es im Gegenstrom außen um die Regenerationsröhren und das den Katalysator enthaltende Rohr geführt und tritt dann am offenen vorderen Ende in dieses ein, um dann wieder den beschriebenen Weg anzutreten. Der Apparat kann gegen Wärmeverluste nach außen durch Einpackung in Isoliermaterial geschützt und in eine kommunizierende druckfeste Hülle eingeschlossen werden. Der ganze Kreislauf erfolgt unter hohem Druck. Der Katalysator wird durch elektrische Innenheizung oder gegebenenfalls durch äußere Wärmezufuhr auf der geeigneten Temperatur gehalten. Zwischen Wärmeregenerator und Zirkulationspumpe passieren die Gase entweder einen Absorptions- oder einen Kondensationsapparat für Ammoniak. Durch ein Zweigrohr wird für Ersatz des zu Ammoniak verbundenen Stickstoffes und Wasserstoffes gesorgt.

Einen besonderen Fortschritt erzielte *Haber* schließlich durch die Auffindung von Katalysatoren, welche die Eigenschaft haben, schon bei weit niedrigeren Temperaturen als den bisher erforderlichen eine genügend schnelle Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak herbeizuführen. Es wurde dies von *Haber* in besonders hohem Maße für das Osmium konstatiert; dieses Metall entfaltet schon in der Nähe von 550° und darunter eine derart günstige Wirkung, daß bei einem Druck von 175 Atmosphären leicht Gaskonzentrationen von 8 Volumprozenten Ammoniak erhalten wurden. Es mußte dies um so mehr überraschen, als beispielsweise das dem Osmium nahe verwandte Platin eine nur sehr geringe katalytische Wirkung entfaltet. Für eine umfangreichere Verwendung konnte allerdings das Osmium, abgesehen von seinem hohen Preise und seinen angenehmen Eigenschaften, nur bedingungsweise in Betracht kommen, weil der Weltvorrat

nach *Haber* nicht wesentlich über 100 *kg* beträgt und die jährlichen Anfälle sich auf geringe Mengen beschränken.

Haber fand aber alsbald im Uran einen weiteren sehr guten Katalysator. Es kann in Form von Metall, Legierung, Nitrid oder Karbid verwendet werden. In der (kohlenstoff- bzw. karbidhaltigen) Form z. B., wie es im elektrischen Lichtbogen aus Uranoxyd und Kohle erzeugt wird, zerfällt es im Hochdruckgasgemenge zu einem sehr feinen, stickstoffhaltigen Pulver, das schon unter 500° eine ausgezeichnete katalytische Wirkung aufweist. Allerdings ist für die Verwendung des Urans die Abwesenheit von Wasser oder Verunreinigungen der Gasmasse, welche Wasser bilden, Bedingung. — Welche Bedeutung die Temperatur, bei welcher ein Katalysator wirksam ist, für die Gleichgewichtsausbeute an Ammoniak hat, zeigen die folgenden Zahlen:

Gleichgewichte bei stöchiometrischem Gasgemisch.

t	bei 1 Atm.	bei 100 Atm. Druck
800°	0·011 %	ca. 1·1 %
700°	0·021 %	„ 2·1 %
600°	0·048 %	„ 4·5 %
500°	0·13 %	„ 10·8 %
400°	0·48 %	

Mit den Arbeiten über die technische Nutzbarmachung des Verfahrens, welche selbstverständlich alsbald nach den ersten Mitteilungen *Habers* noch im Jahre 1908 aufgenommen wurden, betraute die Direktion der Badischen Anilin- und Sodafabrik Herrn Dr. *Karl Bosch*, der im Verein mit seinen Mitarbeitern mit ebenso großer Energie wie Erfahrung auf dem Gebiete der Chemie und des Ingenieurwesens die praktische Gestaltung des Verfahrens erfolgreich durchführte.

Die zu lösenden Aufgaben waren durchaus neu und eigenartig und verlangten die Überwindung ganz ungewöhnlicher Schwierigkeiten. Denn wenn auch das Arbeiten mit komprimierten Gasen bei starker Kälte der Industrie bereits geläufig geworden war, so handelte es sich hier doch um das ganz heterogene Problem, Apparate zu konstruieren, welche bei ausreichender Größe völlige Druckfestigkeit und Betriebssicherheit bei von der Rotglut nicht weit entfernten Temperaturen gewährleisteten. Wie wohlbegründet die Bedenken gegen die Möglichkeit einer Lösung dieser Aufgabe erscheinen konnten, mag das Beispiel der in der Farbenindustrie üblichen schmiedeeisernen Autoklaven zeigen; bei diesen kommen trotz einer ganz erheblich niedrigeren

Temperaturbeanspruchung von höchstens etwa 280° nur 50 bis allerhöchstens 100 Atmosphären als Druck in Betracht. Oberhalb 400° aber zeigt das Eisen eine ganz außerordentliche Abnahme seiner Festigkeit.

Dazu kommt aber weiter, daß die in Betracht kommenden Metalle, speziell auch das Eisen, oberhalb bestimmter Temperaturen von dem unter Druck befindlichen Gasgemisch chemisch angegriffen werden. Wenn auch die nach den Arbeiten von *Fremy* u. a. vielleicht zu erwartende Eisennitridbildung aus Eisen und Ammoniak vermieden werden kann, so zeigt sich doch z. B., daß ein kohlenstoffhaltiger Stahl bei den betreffenden Temperaturen durch die Einwirkung des Wasserstoffes den Kohlenstoff verliert, so daß seine Druckfestigkeit auf ein Minimum sinkt. Weiter wurde festgestellt, daß auch Eisen selbst — haupsächlich durch Aufnahme von Wasserstoff — beim Gebrauch in seinen Eigenschaften vollständig verändert wird. Endlich ist Eisen bei den genannten Temperaturen für den unter hohem Druck stehenden Wasserstoff bereits in erheblichem Maße durchlässig. Es bereitete daher gleich die Apparatenfrage erhebliche Schwierigkeiten; schließlich gelang es aber, dieselben durch geeignete Konstruktionen, über welche man heute noch keine näheren Angaben erwarten wird, mehr als ausreichend zu überwinden. Gegen die Gefahr des Auftretens gefährlicher Explosionen bzw. großer Wasserstoffstichflammen beim Undichtwerden der Apparate kann man sich durch Aufstellen derselben in bombensicheren Räumen schützen.

Selbstredend muß große Sorgfalt darauf verwendet werden, daß nicht etwa Sauerstoff bzw. Luft in die Apparate oder Leitungen eindringt; bei den hohen Drucken wird die Explosionsgrenze bereits bei wenigen Prozenten Sauerstoffgehalt der Gase erreicht. Besondere Registriervorrichtungen dienen zur Überwachung eines solchen Gehaltes, und bei Überschreitung einer bestimmten Grenze treten Alarmvorrichtungen automatisch in Wirkung. Überdies wird die richtige Zusammensetzung des Gasgemisches im Kreislauf durch Kontrollanalysen geprüft.

Die *Abscheidung des Ammoniaks* kann entweder so vorgenommen werden, daß man es aus der Apparatur direkt in flüssiger Form abzieht, oder aber man führt an einer geeigneten Stelle der Apparatur ein Absorptionsmittel ein. Als solches kann, wie sich gezeigt hat, einfach Wasser verwendet werden, welches bei dem angewandten Druck sofort konzentrierte Ammoniaklösung liefert. Ein bei diesen Abscheidungsarten etwa im Gas verbleibender

Ammoniakrest kann erforderlichenfalls durch besondere chemische Mittel noch entfernt werden, wenn man es nicht vorzieht, ihn in den zirkulierenden Gasen zu belassen.

Die Beobachtung *Habers*, daß es Kontaktmetalle (Osmium, Uran) gibt, welche die vorher bekannten (reines Eisen aus Eisenoxalat oder -oxyd, Platin, reines Mangan, Chrom und Nickel) an Wirksamkeit bedeutend übertreffen, indem sie bereits bei weit niedrigeren Temperaturen als diese eine kräftige katalytische Wirkung entfalten, war für die Badische Anilin- und Sodafabrik die Veranlassung zu einem sehr eingehenden Studium der verschiedenen Katalysatoren.

Als außerordentlich wichtig hat sich die hierbei von ihr erschlossene neue Erkenntnis erwiesen, daß Ammoniakkatalysatoren allgemein durch die Gegenwart von Fremdstoffen aktiviert, d. h. in ihrer katalytischen Wirksamkeit außerordentlich verbessert werden können. Als solche Hilfsstoffe können Oxyde, Hydroxyde oder Salze der Alkalien, alkalischen Erden und Erdmetalle, ferner anderweitige Stoffe der verschiedensten Art, insbesondere andere Metallverbindungen oder auch Metalle selbst dienen, wobei vielfach schon sehr geringe Mengen zur Erhöhung der katalytischen Wirksamkeit genügen. Diese Erscheinung ist eine allgemeine, d. h. es gibt keinen Katalysator, der nicht auf solche Weise aktiviert werden kann. Man hat hierbei (aus später zu erörternden Gründen) nur zu beobachten, daß man nicht solche Beimischungen wählt, aus denen unter den in Betracht kommenden Bedingungen Metalloide wie Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen, Bor etc. in das Metall übergehen; auch muß man mit Wasserstoff leicht reduzierbare Verbindungen niedrig schmelzender Metalle, die nicht als Katalysatoren wirken, bzw. die Beigabe jener Metalle selbst vermeiden. Metalle wie Blei, Zinn, Zink, Wismut sind also von der Zufügung auszuschließen.

Die erwähnten günstigen Zusätze (Aktivatoren) kann man entweder dem fertigen Katalysator oder den zur Herstellung desselben dienenden Substanzen zusetzen, oder man kann direkt von solchen Materialien ausgehen, die derartige Bestandteile in geeigneter Mischung bereits enthalten (z. B. Magneteisenstein). Die Wirkung dieser Fremdstoffe ist unter Umständen eine besonders starke, wenn man die sie enthaltenden Metalle, Oxyde, Karbonate oder andere, beim Erhitzen in Oxyde übergehende Verbindungen zunächst auf hohe Temperaturen, zweckmäßig bis zum Schmelzen, erhitzt, derart, daß das resultierende Produkt im wesentlichen

aus Oxyden besteht. Geht man bei diesem Schmelzen von Metallen, z. B. Eisen aus, so muß natürlich für Zufuhr von Sauerstoff in freier oder gebundener Form gesorgt werden. Die erhaltene Oxydmasse kann dann nach entsprechender Zerkleinerung entweder direkt oder nach vorhergehender Reduktion in den Kontaktofen eingefüllt werden. Verfährt man in der beschriebenen Weise, so genügen schon außerordentlich geringe Mengen von Fremdstoffen, um eine hohe und andauernd vorzügliche Wirksamkeit der Kontaktmasse zu erzielen.

Die hervorragend starke Wirkung derartig dargestellter Katalysatoren führen wir in erster Linie darauf zurück, daß die besprochenen Beimengungen beim Erhitzen sich in dem hocherhitzten Metalloxyd lösen bzw. fein verteilen, und daß hierdurch bei der nachherigen Reduktion ein im übrigen kaum wahrnehmbares Skelett innerhalb der Metallmasse entsteht, welches ein Zurückgehen ihrer Oberfläche und damit der katalytischen Eigenschaften in wirksamster Weise verhindert.

Weiterhin hat sich dann gezeigt, daß man auch mit reinem, d. h. von Fremdstoffen freiem Eisen gute Resultate erhält, daß man also mit demselben auch bei 600° nicht wesentlich übersteigenden Temperaturen und darunter arbeiten kann, so z. B., wenn man die Herstellung des für die Katalyse bestimmten Eisens aus dem Oxyd oder sonstigen Verbindungen des Eisens bei relativ niedriger Temperatur, zweckmäßig nicht über 600°, vornimmt, oder wenn man reine Eisenoxyde oder reines Eisen in Gegenwart von Sauerstoff auf höhere Temperaturen, zweckmäßig zum Schmelzen, erhitzt und die Oxydmasse, zweckmäßig bei nicht allzu hoher Temperatur, reduziert.

Auch das dem Eisen verwandte Mangan liefert ohne Anwesenheit von Fremdstoffen unter bestimmter Voraussetzung gute Resultate. Diese Voraussetzung ist, daß man dafür Sorge trägt, daß das Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff vor dem Zutritt zur Kontaktmasse von Sauerstoff in freier oder gebundener Form, z. B. Wasserdampf, vollständig befreit wird. Ein Trocknen mit Chlorkalzium genügt hierzu nicht. Die Trocknung des Gasgemisches hat sich übrigens unter Umständen auch in anderen Fällen als vorteilhaft erwiesen.

Weiter wurde auch in dem zur Eisengruppe gehörigen und bisher für die Ammoniakkatalyse nicht verwendeten *Molybdän* ein an sich ausgezeichneter Katalysator gefunden. Hierbei kann

man statt von reinem Metall auch von Molybdänverbindungen, wie z. B. Molybdänsäure oder Ammoniummolybdat, ausgehen. Unter bestimmten Voraussetzungen ist auch das *Wolfram* als Metall, Legierung oder in Form von Stickstoffverbindung ein geeigneter Katalysator. Zum Beispiel, wenn das Wolfram oder seine genannten Verbindungen bei 600° nicht wesentlich übersteigenden Temperaturen hergestellt, oder wenn sie aus Wolframverbindungen mittels Ammoniak gewonnen sind, in welch letzterem Falle man nicht an die genannte Temperaturgrenze gebunden ist.

Es geht aus dem Geschilderten zur Genüge hervor, daß der Technik nunmehr eine Fülle wirksamer Kontaktkörper für die Ammoniaksynthese zur Verfügung steht, aus welchen von Fall zu Fall die geeignetsten ausgewählt werden können.

Von geradezu ausschlaggebender Bedeutung für die technische Ausführbarkeit der Ammoniakkatalyse war weiterhin die neue Erkenntnis, daß für diese Reaktion spezielle *Kontaktgifte* existieren, also Substanzen, welche die Reaktion beeinträchtigen oder verhindern, ohne daß die Kontaktmasse eine merkliche chemische Veränderung, Umhüllung oder Zerstörung erlitten hätte.

Nach den in der Literatur vorhandenen Angaben hatte man keine Anhaltspunkte dafür, ob es bei der katalytischen Darstellung von Ammoniak überhaupt Kontaktgifte geben werde, und von welcher Art diese sein würden.

In der Technik hatte man solche Kontaktgifte nur in dem einen Falle der Schwefelsäureanhydridkatalyse kennen gelernt und auch hier nur bei der Verwendung von Platin, während bei derjenigen anderer Kontaktkörper, z. B. Eisenoxyd, Kiesabbrand von etwaigen Kontaktgiften nichts bekannt, im Gegenteil sogar angegeben war, daß hier die Anwesenheit von Arsen, welches beim Platin ein Kontaktgift ist, günstig wirkt.

Es hat sich nun gezeigt, daß die Gifte bei der Ammoniaksynthese zum Teil ganz anderer Natur sind als beim Schwefelsäureverfahren. Als Gifte haben sich nämlich erwiesen z. B. Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen, Bor oder deren Verbindungen, wie Schwefelwasserstoff, Arsenwasserstoff, Phosphorwasserstoff, sowie manche Kohlenstoffverbindungen, ferner gewisse niedrig schmelzende und aus ihren Verbindungen durch Wasserstoff leicht reduzierbare Metalle, wie Blei, Wismut, Zinn, welche nicht katalytisch wirken. Sodann sind auch Sauerstoffschwefelverbindungen, wie SO_2, welches bei der Schwefelsäurekatalyse glatt

reagiert, sehr giftig. Äußerst geringe Mengen dieser Körper, die selbst in den als reinst bezeichneten Handelsprodukten oder in sogenannten reinen Gasen fast immer noch enthalten sind, genügen, um Katalysatoren in ihrer Wirkung wesentlich zu beeinträchtigen oder völlig wirkungslos zu machen. So ist z. B. ein Eisen aus technischem Eisenoxyd mit einem Gehalt von 1‰ Natriumsulfat in der Regel völlig wirkungslos. Ein Eisen, welches 0·1% Schwefel enthält, ist im allgemeinen unbrauchbar, und ein solches mit 0·01% sehr minderwertig, obgleich äußerlich sowie mit den gewöhnlichen physikalischen und chemischen Methoden ein Unterschied gegenüber reinem Eisen überhaupt nicht festzustellen ist.

Aus dieser Erkenntnis ergaben sich zwei Aufgaben:

a) Die Herstellung giftfreier bzw. die Entgiftung gifthaltiger Kontaktmassen und

b) die Befreiung der für die Katalyse bestimmten Gase von allen Kontaktgiften.

Zur Entfernung der schädlichen Stoffe aus der Kontaktmasse können selbstverständlich die für die Eliminierung der betreffenden Stoffe üblichen Methoden benutzt werden. Man kann auch zur Verbesserung der Kontaktwirkung z. B. in der Weise verfahren, daß man Kontaktmetalle, welche zufolge der Anwesenheit von Kontaktgiften wenig wirksam bzw. unwirksam sind, bei Gegenwart von Sauerstoff oder Sauerstoff abgebenden Körpern erhitzt. Oder man kann sie als solche oder in Form ihrer Oxyde oder ihrer Oxyd liefernden Verbindungen bei An- oder Abwesenheit von Sauerstoff unter Zusatz von geeigneten Verbindungen, wie Basen oder basisch wirkenden Salzen, erhitzen und die etwa vorhandenen Oxyde schließlich — eventuell gleich im Kontaktofen — reduzieren. Gegebenenfalls wiederholt man diese Operationen. Werden die oben genannten Zusätze in überschüssiger Menge angewandt, so wirken sie nicht nur entgiftend, sondern nach den oben gemachten Angaben weiter förderlich auf die Ausbeute ein.

Anderseits ist es, wie gesagt, erforderlich, auf äußerste Reinheit bzw. Reinigung der Gase Stickstoff und Wasserstoff von allen Kontaktgiften bedacht zu sein. So ist schon ein Schwefelgehalt von 1 : 1 Million im Gasgemisch unter Umständen direkt nachteilig, so daß z. B. selbst elektrolytischer Wasserstoff im allgemeinen noch einer besonderen Reinigung unterworfen

werden muß. Noch wichtiger ist die sorgfältige Reinigung der Gase, wenn z. B. aus Wassergas hergestellter Wasserstoff als Ausgangsmaterial verwendet werden soll. Auch spielen die aus den eisernen Leitungen usw. aufgenommenen Verunreinigungen unter Umständen eine wichtige Rolle. Ferner genügen häufig z. B. die bei der Kompression in die Gase eintretenden Verunreinigungen, wie Schmieröl, um einen nachteiligen Einfluß auszuüben.

Die zweckmäßigste Art und Weise der Entfernung der Verunreinigungen aus den Gasgemischen hängt wiederum von der Natur derselben ab und besteht je nach dem Falle z. B. in Filtrieren, Waschen, Überleiten über feste Absorptionsmittel oder dergleichen. Eine vorteilhafte Reinigungsmethode besteht darin, daß man die Gase, bevor man sie über den Katalysator leitet, mit demselben Material bei erhöhter Temperatur in Berührung bringt; dieses nimmt die Verunreinigungen auf und muß naturgemäß von Zeit zu Zeit erneuert werden. Die negativen Resultate früherer Forscher betreffend Ammoniakbildung bei Verwendung unedler Kontaktmetalle (*Wright*, *Ramsay* und *Young* und neuerdings wieder (1911) *Neogi* und *Adhicary*), wonach Stickstoff und Wasserstoff sich in Gegenwart von Eisen nicht vereinigen, sind vermutlich, wenigstens zum großen Teil, auf die Verwendung nicht giftfreier Metalle oder Gase zurückzuführen. Daß frühere Forscher nicht entfernt auf die Vermutung kamen, es könnte ein Gehalt an Schwefel im Kontaktmetall schädlich sein, geht daraus hervor, daß sie ohne jedes Bedenken die Gase behufs Trocknung durch konzentrierte Schwefelsäure geleitet haben. Die hierbei mitgerissene Schwefelsäure und das darin vielfach enthaltene Schwefeldioxyd können aber auch den reinsten Katalysator sehr bald vergiften und untauglich machen. Auch trug man kein Bedenken, die Kontaktmetalle unter anderem direkt aus den Sulfaten herzustellen, obgleich auf diesem Wege kaum ein genügend schwefelfreies Metall erhalten wird.

Durch die speziell von Herrn Dr. *A. Mittasch* auf Grund sorgfältigen Studiums und vieler Tausende von Einzelversuchen gewonnenen Einblicke in die Bedeutung der verschiedenartigsten Stoffe als Aktivatoren und als Gifte für die Ammoniakkatalyse ist nunmehr die sichere Grundlage für einen zuverlässigen Dauerbetrieb mit guten Ammoniakausbeuten geschaffen.

Im vorstehenden ist die Frage noch nicht berührt worden, wie nun die beiden zum neuen Ammoniakverfahren erforderlichen Elemente Stickstoff und Wasserstoff technisch am zweckmäßigsten gewonnen werden. Die Lösung der Aufgabe wäre theoretisch ungemein einfach. Wenn man sich daran erinnert, daß die irdische Atmosphäre nach *A. Wegener* und anderen in einer Höhe von etwa 120 *km* aus fast reinem Wasserstoff, ja in einer Höhe von zirka 70 *km* fast genau aus 1 Volumen Stickstoff und 3 Volumen Wasserstoff, neben einem fast verschwindenden Quantum von Sauerstoff (zirka 0·5%) besteht, so versteht man, daß damit für die Ammoniakfabrik eines Jules Verne alle Vorbedingungen erfüllt wären; brauchte man doch jene Gase aus den oberen Schichten der Erdatmosphäre nur durch eine genügend lange Rohrleitung herunterzupumpen.

Aber es bereitet glücklicherweise keine allzugroßen Schwierigkeiten, zunächst den Stickstoff aus der Luft abzuscheiden, sei es nun, daß dies auf physikalischem Wege nach dem Verfahren *Lindes*, oder auf chemischem Wege, durch Entfernung des Sauerstoffes — mittels glühenden Kupfers, verbrennenden Wasserstoffes oder dergleichen — geschieht. Und auch für die Bereitung des Wasserstoffes ist in der Neuzeit zufolge seiner wachsenden Verwendungszwecke viel nützliche Arbeit geleistet worden. Zunächst stehen davon in einzelnen Werken reichliche Mengen als Nebenprodukt der Kochsalzelektrolyse zur Verfügung. Darüber hinaus wird man ihm z. B. aus Wasserdampf durch glühendes Eisen oder aus Wassergas, z. B. durch Trennung seiner Bestandteile Wasserstoff und Kohlenoxyd mittels Tiefkühlung, gewinnen. Die in Betracht kommenden Darstellungswege sind natürlich alle eingehend geprüft worden; bei den relativ geringfügigen Differenzen der Herstellungskosten können verschiedene Methoden zur Anwendung kommen.

Jedenfalls stehen der neuen Industrie die beiden Elemente Stickstoff und Wasserstoff in jedem gewünschten Maße und genügend billig zur Verfügung.

Da ihre Gewinnung nicht an das Vorkommen billiger Wasserkräfte gebunden ist, so sind nunmehr auch diejenigen Länder, für welche die Darstellung von Kalksalpeter wegen mangelnder Wasserkräfte nicht oder nur wenig in Frage kommt, wie z. B. Deutschland, in der Lage, die Vorteile der neuen Industrie sich zunutze zu machen, und es liegt aller Grund vor, zu erwarten, daß dieselbe auch in Amerika, dessen Nachfrage nach stickstoff-

haltigen Düngemitteln bald wesentlich lebhafter werden wird als seither, eine fruchtbringende Stätte finden wird.

Ebenso ist mit Bestimmtheit anzunehmen, daß ihre Entwicklung sich nicht etwa auf Kosten anderer Industrie- oder Handelszweige vollziehen wird. Erinnern wir uns nur ein wenig an den heutigen Jahresbedarf an stickstoffhaltigen Produkten und dessen dauerndes Ansteigen. Er repräsentiert 1911 den enormen Betrag von 467·2 + 326 = 793·2 Millionen Mark, und jährlich wachsen diese Zahlen. In den letzten Jahren betrug das Wachstum des Bedarfes an schwefelsaurem Ammoniak etwa 10%. Der Produktionszuwachs von 1910 auf 1911 hat sich auf 69.000 *t*, von 1908 bis 1911 im Durchschnitt auf sogar 110.000 *t* oder 110 Millionen Kilo im Werte von zirka 30·6 Millionen Mark belaufen. In ähnlicher Weise ist der Weltbedarf an Stickstoff in Gestalt von Salpeter im Steigen begriffen. Wurden im Jahre 1908 etwa 2,052.400 *t* Salpeter aus Chile exportiert, so waren es 1911 bereits zirka 2,449.400 *t*, entsprechend einer jährlichen Steigerung von zirka 150.000 *t* im Werte von zirka 29 Millionen Mark. Ja, die europäischen Ablieferungen betrugen von Jänner bis inklusive Juni 1912 nach den letzten Zeitungsnachrichten sogar 1,449.000 *t*, und dieser lebhaften Nachfrage vermochte Chile kaum zu folgen. Die durchschnittliche jährliche Steigerung von 1901 bis 1911 belief sich auf 99.500 *t*. Für Salpeter und Ammoniumsulfat zusammen repräsentieren hiernach allein schon die besprochenen Durchschnittssteigerungen, auf Stickstoff umgerechnet, ein jährliches Plus von zirka 38.000 *t* dieses Elementes, entsprechend zirka 185.000 *t* Ammoniumsulfat.

Man sieht hieraus, wie überaus beträchtliche Mengen synthetischen Ammoniaks erzeugt werden können, bevor das Gesamtbild der Produktion auch nur um ein Jahr verschoben sein würde. Das sonst so häufig zutreffende Wort: „Das Bessere ist der Feind des Guten", dürfte mithin auf diesem Gebiete keine Bedeutung haben. Vielmehr wird, ohne daß die seitherige Gewinnung der stickstoffhaltigen Düngemittel auf absehbare Zeit eine Beeinträchtigung erfahren würde, eine friedliche Nebeneinanderentwicklung der verschiedenen neuen, Luftstickstoff bindenden Industrien zu erwarten sein und derjenigen des synthetischen Ammoniaks das Horoskop auf ein glückliches Gedeihen gestellt werden können.

Die Produktion von schwefelsaurem Ammoniak betrug:

Jahr	Welt-produktion in t	Preis pro t M	Wert total Million. M.	Steigerung
1902	543.000	241	131	1908 bis 1911 329.000 *t*, also Jahresdurchschnitt 110.000 *t* (gleich Stickstoff [20·5% ger.] zirka 22.500 *t*) im Wert von zirka 30·6 Millionen Mark.
1908	852.000	237	202	
1909	978.000	230	225	
1910	1,111.800	248·5	276	
1911	1,181.000	ca. 278	328	

Das von *O. Serpek* ausgearbeitete Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak aus Luftstickstoff beruht auf der Darstellung von *Aluminiumnitrit* und Zersetzung durch Wasser, wobei Ammoniak frei wird. Aluminiumnitrit bildet sich nach der Reaktionsgleichung:

$$Al_2O_3 + 3C + 2N = 2AlN + 3CO$$

Tonerde Kohlenstoff Stickstoff Aluminiumnitrit Kohlenoxyd.

Aluminium käme zu teuer, *Serpek* wählte daher den Weg, Tonerde mit Kohle bei Gegenwart von Stickstoff zu erhitzen. Er beobachtete, daß sich Aluminiumnitrit beim Erhitzen eines Tonerde-Kohlegemisches im Stickstoffstrome schon bei einer Temperatur zwischen 1600 und 1800° gewinnen ließ. Die Reduktion der Tonerde durch Kohle findet nur bei Gegenwart von Stickstoff statt, wobei sich das Nitrit bildet. Zur Durchführung des Prozesses verwendet *Serpek* einen Drehofen, ähnlich jenen, die zur Zementfabrikation (s. d.) verwendet werden, wobei das Innere des Ofens mit Aluminiumnitrit als feuerfeste Masse ausgekleidet wird. Weil die Darstellung des Nitrits nur bei Verwendung von vollständig kohlensäurefreiem Stickstoff gelingt, kann dieser Ofen nur durch Elektrizität geheizt werden. Als Rohmaterial dient Bauxit, durch Anwendung von Katalysatoren gelang es später, die erforderliche Temperatur weit unter 1800° zu erniedrigen und den Prozeß auch in kürzerer Zeit durchzuführen. Das Aluminiumnitrit wird in mit Rührwerken ausgestatteten Autoklaven durch Wasser unter Druck zersetzt und das freiwerdende Ammoniak abdestilliert:

$$2AlN + 6H_2O = 2NH_3 + Al_2(OH)_6$$

Aluminiumnitrit Wasser Ammoniak Aluminiumhydroxyd

Die im Druckkessel hinterbleibende Tonerde kann immer wieder zur Nitritfabrikation verwendet werden, oder sie dient

als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Aluminium, dann muß jedoch der Autoklav mit einer Aluminatlösung von 20° Bé beschickt und das Nitrit damit bei 2 Atmosphären Druck durch 2 bis 2½ Stunden verkocht werden, das Ammoniak wird während des Kochens abgelassen.

Welches dieser Verfahren, das der Ammoniakgewinnung aus Kalkstickstoff, die Synthese nach *Haber*, oder die Darstellung über das Aluminiumnitrit befähigt ist, in der Praxis festen Fuß zu fassen und sich für den Großbetrieb eignet, läßt sich heute noch nicht entscheiden. Immerhin ist mit Befriedigung festzustellen, daß die Technik gegenwärtig schon über drei Verfahren zur Überführung des Luftstickstoffes in Ammoniak verfügt, von denen jedes den Keim weiterer Entwickelungsmöglichkeiten in sich trägt.

4. Natriumverbindungen.

Viele Verbindungen des Alkalimetalles Natrium sind technisch ungemein wichtig. Die erste Stelle nimmt darunter das Chlornatrium oder Kochsalz ein, das nicht nur das Ausgangsmaterial für die Darstellung aller anderen Natriumverbindungen bildet, sondern auch als Würze der Speisen und physiologisch eine bedeutsame Rolle spielt; es liefert die Salzsäure des Magensaftes und steht auch in sehr inniger Beziehung zum Zellbildungsprozesse. Andere technisch wichtige Natriumverbindungen sind das kohlensaure Natrium, die bekannte Soda, ferner das Ätznatron, das schwefelsaure Natrium und eine Reihe von Stoffen, wie Natriumsuperoxyd, Natriumpersulfat usf.

a) Kochsalz.

Das Chlornatrium ist in der Natur weit verbreitet. Es kommt als Steinsalz sowohl in sehr reinem Zustande, als auch mit Ton und anderen Materialien gemengt im „*Haselgebirge*“ vor, findet sich als Effloreszenz in den Salzsteppen und tritt in Wasser gelöst in den Salzsolen zutage. Die größten Mengen Salz enthält jedoch das Meerwasser, dessen Salzgehalt aber durchaus nicht in allen Meeren gleich ist. Das kaspische Meer enthält den geringsten, die Atlantis den höchsten Salzgehalt, doch wird ihr Salzgehalt von dem des Toten Meeres noch bei weitem übertroffen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

1. Kaspisches Meer . . . . 0·63% Salz
2. Schwarzes Meer . . . . 1·77% „
3. Ostsee . . . . . 1·77% „
4. Nordsee . . . . . 3·31% „
5. Mittelmeer . . . . . 3·37% „
6. Atlantis . . . . . 3·63% „
7. Totes Meer . . . . . 22·30% „

Das Meerwasser enthält nicht bloß Chlornatrium gelöst, sondern auch noch zahlreiche andere Salze, unter denen Magnesiumverbindungen die größte Menge bilden. 100 Teile der im Wasser der oben genannten Meere gelösten Salzmasse enthalten:

	1	2	3	4	5	6	7
Chlornatrium .	58·25	79·39	84·70	78·04	97·07	77·03	36·55
Chlorkalium . .	1·27	1·07	—	2·09	2·48	3·89	4·57
Chlorkalzium .	—	—	—	0·20	—	—	11·38
Chlormagnesium	10·00	7·38	9·73	8·81	8·76	7·86	45·20
Bromnatrium u. -Magnesium .	—	0·03	—	0·28	0·49	1·30	0·85
Kalziumsulfat .	7·78	0·60	0·13	3·82	2·76	4·63	0·45
Magnesiumsulfat	19·68	8·32	4·96	6·58	8·34	5·29	—
Kalzium- u. Manesiumkarbonat	3·02	3·21	0·48	0·18	0·10	—	—
Stickstoff u. Bitumen . .	—	—	—	—	—	—	1·00

Die *Entstehung* der mächtigen Salzablagerungen ist auf die Austrocknung von Meeren zurückzuführen, wobei, wie sich dies heute noch am Kaspischen Meere verfolgen läßt, durch besondere Umstände stets neuerliches Nachfließen salzhaltigen Wassers stattfand, das dann ebenfalls verdampfte. Gleichzeitig fand aber auch eine Trennung der gelösten Salze statt. Zunächst scheidet sich immer jenes Salz aus, das die geringste Löslichkeit besitzt, in diesem Falle das Chlornatrium, und es entsteht eine an den übrigen Bestandteilen relativ reichere Mutterlauge. Gelangt diese schließlich auch zur Verdampfung, so lagert sich nun auf der Kochsalzschichte eine weitere Salzlage ab, die jedoch vorwiegend aus Kalium- und Magnesiumsalzen besteht. Dort, wo die Salzablagerung in der geschilderten Weise ungestört vonstatten ging, müssen diese Kalium- und Magnesiumsalze entfernt oder durchörtert werden, um zu dem Steinsalze zu gelangen. Früher

sah man sie als wertlos an und bezeichnete sie als „*Abraumsalze*“, die später hohe technische Wichtigkeit für die Gewinnung der Kaliumverbindungen erlangten. Wir werden ihre Verarbeitung im nächsten Abschnitte besprechen.

Die *Gewinnung* des *Kochsalzes* erfolgt in verschiedener Weise. In den meisten Fällen muß es auch einer Reinigung unterzogen werden, die durch Auflösen in Wasser und darauffolgende neuerliche Abscheidung in reiner Form erfolgt. Andererseits ist aber die Auflösung auch das billigste Verfahren, um das Salz aus dem „*Haselgebirge*“ zu gewinnen, sie wird bei dem „*Sinkwerksbetrieb*“ im großen durchgeführt. Man stellt zu diesem Zwecke Hohlräume im Gebirge her, die mit Wasser gefüllt werden. Hat sich das Wasser genügend mit Salz angereichert, so wird es abgelassen, in großen im Berge angelegten Reservoiren aufgespeichert, um die ungelösten Stoffe abzulagern, und dann zum Zwecke der Abscheidung des Salzes verdampft. Die durch den Sinkwerksbetrieb erhaltene Sole enthält rund 32% Salz gelöst.

Die Verdampfung des Wassers geschah früher zunächst auf den „*Gradierwerken*“, hohen, mit Reisig gebildeten Wänden, über deren große Oberfläche die Sole langsam herabrieselte, wobei ein Teil des Wassers verdampfte und sich gleichzeitig auf den Reisigbündeln der aus Gips, kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Magnesia, Eisenoxyd usw. bestehende „*Dornstein*“ absetzte. Das Gradieren hat man gegenwärtig schon fast ganz verlassen und nimmt die Abscheidung des Salzes in den Sudhäusern in Pfannen oder besonderen Apparaten vor.

Das *Verkochen* in großen, flachen, von unten durch direktes Feuer geheizten Pfannen wird in zwei Operationen vorgenommen, die man als „*Stören*“ und „*Soggen*“ bezeichnet. Während des Störens scheiden sich vorwiegend dieselben Bestandteile aus, die den Dornstein bilden und hier als „Pfannstein“ bezeichnet werden. Die dann wesentlich reinere Salzlösung wird in einer zweiten Pfanne bei Temperaturen zwischen 75 und 90° verkocht, wobei sich reines Salz ausscheidet, das ausgekrückt und, nachdem die Mutterlauge abgeflossen ist, getrocknet wird.

Man hat auch versucht, die Verdampfung der Salzsole dadurch ökonomischer zu gestalten, daß man sie in besonderen, geschlossenen Apparaten unter Luftverdünnung vornimmt und den Abdampf des ersten „Körpers“ als Heizdampf im zweiten, in dem dann stärkere Luftverdünnung herrschen muß, verwendet.

Schwierigkeiten bereitet bei diesen Apparaten nur die Absonderung des Salzes, das sich schon während der Verdampfung abscheidet.

Bei dem *Pick*schen *Verdampfapparate* werden drei Verdampfkörper in solcher Weise miteinander verbunden (Abb. 43), daß der sich im ersten Körper entwickelnde Dampf in das Heizrohrsystem des zweiten Körpers, der Dampf aus dem Verdampfraume des zweiten Körpers in den Heizraum des dritten strömt, während der sich im dritten Körper bildende Dampf mittels einer Luft-

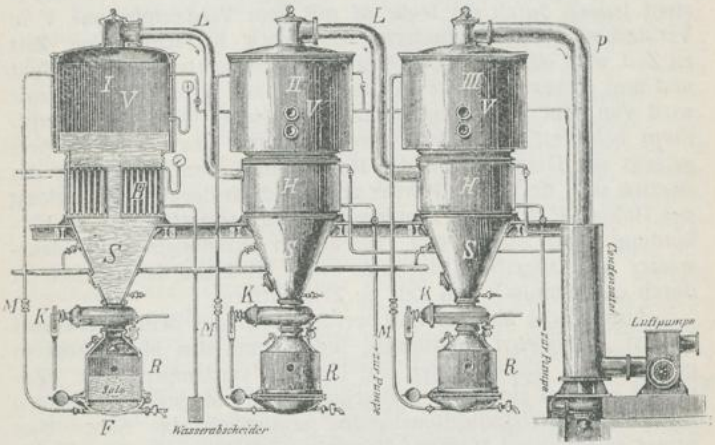

Abb. 43. Verdampfapparat für Salzlösungen nach Pick.

pumpe abgesaugt wird. Es spielt sich dann der folgende Vorgang ab:

Wird der erste Körper des Systems durch den Retourdampf einer Dampfmaschine, welcher 100° besitzt, geheizt und wird mit Hilfe der Luftpumpe eine solche Druckverminderung erzeugt, daß die Flüssigkeit im ersten Körper bei 80° siedet, so wird die Wärme des Heizdampfes vollständig ausgenützt. Der 80° heiße Dampf aus dem ersten Körper tritt nun in den Heizraum des zweiten ein, hier ist die Druckverminderung aber so stark, daß die zu verdampfende Flüssigkeit schon bei 60° kocht. Nun wird auch hier die Wärme des Heizdampfes vollständig ausgenützt,

und das gleiche ist auch im dritten Körper der Fall, in dem der Siedepunkt der Flüssigkeit schon bei 40° liegt.

In der Abbildung sind die drei Körper mit I, II und III bezeichnet. Die Salzsole wird in den Verdampfraum V gebracht, der sich über dem Heizkörper *H* befindet. Das sich bei der Verdampfung ausscheidende Salz fällt durch eine ringförmige Öffnung im Heizkörper nach dem kegelförmigen Raum *S*, der durch einen Schieber geschlossen ist. Wird dieser Schieber *K* geöffnet, so gelangt das Salz mit Sole gemischt in den Raum *R*, in dem es auf der Filterschichte *F* aufruht. Der untere Teil des Raumes *R* steht jedoch durch ein Rohr *M* mit dem Verdampfraume *V* in Verbindung, wo verminderter Luftdruck herrscht. Von Zeit zu Zeit wird ein in diesem Rohre *M* angebrachter Hahn geöffnet und nun pflanzt sich das Vakuum bis nach *R* fort, die Salzsole wird von dem Salze abgenutscht und wieder in den Verdampfraum befördert. Aus dem Verdampfraume des ersten Körpers gelangt der Dampf durch das Rohr *L* nach dem Heizraume des zweiten usf., der dritte Körper steht endlich durch Vermittelung des Rohres *P* mit dem Kondensator und der Luftpumpe in Verbindung. Das sich in den Heizräumen ansammelnde Kondenswasser wird abgeleitet, das Salz selbst wird aus dem Raume *R* durch ein Mannloch von Zeit zu Zeit entfernt.

Ansehnliche Mengen Salz werden auch aus dem Meerwasser in den „*Salzgärten*" gewonnen, indem man das Meerwasser in große, flache Bassins leitet und langsam verdampfen läßt. Zunächst scheidet sich Gips und schwefelsaure Magnesia ab, in den eigentlichen Kristallisationsbassins schließlich das Salz. Man bringt es in kleine Haufen, die einige Zeit liegen bleiben, wobei das noch vorhandene Chlormagnesium aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und zerfließt und in den Haufen nach abwärts sickert, wodurch das Salz noch weiter gereinigt wird.

Wie erwähnt, spielt das Kochsalz auch im Organismus eine wichtige Rolle, ein erwachsener Mensch mit einem Körpergewichte von 75 *kg* verbraucht im Jahre 7 bis 8 *kg*. Hauptsächlich für eine zum größten Teile aus Vegetabilien bestehende Kost ist das Salz eine unentbehrliche Zugabe, denn mit der erhöhten Aufnahme an Kali, an dem die Vegetabilien besonders reich sind, findet auch eine erhöhte Abscheidung von Natron aus dem Körper statt. Bei ausschließlicher Pflanzennahrung würde jedoch der Körper an Natriumsalzen verarmen, wenn dieser erhöhte Abgang nicht gleichzeitig durch Zufuhr von Kochsalz ausgeglichen würde.

In jenen Staaten, in denen die Salzgewinnung ein Monopol ist, wird Salz, das nicht als Nahrungsmittel zu dienen hat, als Fabriks- und Viehsalz zu billigeren Preisen abgegeben, aber „vergällt" oder „denaturiert", um Mißbrauch zu verhindern. Als Vergällungsmittel dienen für *Viehsalz* Eisenoxyd und Wermutpulver, für *Düngesalz* Petroleum, Karbolsäure, Kohlenstaub oder Ruß. Salz für industrielle Zwecke wird in solcher Weise denaturiert, daß die weitere Verarbeitung nicht erschwert wird.

b) Soda.

Kohlensaure und ätzende Alkalien spielen in den chemischen Industrien eine sehr bedeutende Rolle. Es braucht sie der Seifensieder und der Glasfabrikant, in der Färberei, Bleicherei und Wollwäscherei, zu Haushaltungszwecken werden sie in großen Mengen verwendet. Früher benützte man ausschließlich die Pottasche, d. i. kohlensaures Kalium, das aus der Holzasche dargestellt wurde; der Verbrauch an kohlensaurem Natrium, an Soda, war dagegen sehr gering, es wurden nur geringe Mengen durch Veraschung natronhaltiger Strandpflanzen dargestellt. In dem Maße jedoch, als das Holz an Wert gewann und immer seltener zu Heizzwecken diente, machte sich immer mehr das Bedürfnis nach einem billigen Ersatz für die Pottasche geltend, das naheliegendste war, sie aus Kochsalz darzustellen. Die Lösung dieses Problems glückte zuerst im Jahre 1971 dem französischen Chemiker *Leblanc*, der allerdings in Not und Elend starb und die Früchte seiner Erfindung niemals erntete. Die Sodaerzeugung nach dem *Leblanc*schen Verfahren wird heute noch ausgeübt, allerdings wird sie durch den Solvayprozeß immer mehr zurückgedrängt.

Die *Gewinnung der Soda nach dem Leblancschen Verfahren* zerfällt in die folgenden Einzelprozesse:

Umwandlung von Kochsalz in schwefelsaures Natrium (Sulfat) durch Erhitzen mit Schwefelsäure.

Überführung des Sulfats in kohlensaures Natrium durch Glühen mit Kohle und Kalk.

Reinigung der Rohsoda und Kalzinieren.

Wiedergewinnung des Schwefels aus den Rückständen der Fabrikation.

Die Darstellung des *Sulfats* erfolgt durch Erhitzen von Kochsalz mit Schwefelsäure in besonderen Öfen, wobei Salzsäure abgespalten wird:

$$2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl$$
Chlornatrium Schwefelsäure schwefelsaures Natrium Salzsäure.

Die Salzsäure wird, wie im vorhergehenden Abschnitte besprochen, aufgefangen und kondensiert, das fertige Sulfat wird aus den Öfen gekrückt und ist dann gleich zur weiteren Umwandlung in Soda geeignet. In neuerer Zeit hat man auch versucht, die Reaktion so zu führen, daß an Stelle der teueren Schwefelsäure schwefelige Säure zur Zersetzung des Chlornatriums verwendet wird, wobei Natriumsulfit entsteht:

$$2\,NaCl + SO_2 + H_2O = Na_2SO_3 + 2\,HCl$$
Chlornatrium Schwefeldioxyd Wasser Sulfit Salzsäure.

Um Bisulfat in Sulfat zu verwandeln, wird es mit Kohle oder Schwefel erhitzt, wobei wieder schwefelige Säure entsteht:

$$4\,NaHSO_4 + S = 2\,Na_2SO_4 + 2\,H_2O + 3\,SO_2$$
Bisulfat Schwefel Natriumsulfat Wasser Schwefeldioxyd.

Auch das bei der Darstellung der Salpetersäure resultierende Bisulfat suchte man nutzbar zu machen, indem man es mit Kochsalz auf 450° erhitzt, die Umsetzung verläuft folgendermaßen:

$$NaHSO_4 + NaCl = Na_2SO_4 + HCl$$
Natriumbisulfat Kochsalz Natriumsulfat Salzsäure.

Zur Ausführung dieses wichtigen Prozesses, der gegenüber dem alten Sulfatprozeß viele Vorteile besitzt, dient der *Oehler*sche Ofen (Abb. 44) D. R.-P. Nr. 165.099. In der Muffeldecke *e* sind oberhalb der Arbeitstüren Öffnungen vorgesehen, die durch dicht abschließbare Tonrohrleitungen mit einer besonderen Nebenkondensationsvorrichtung in Verbindung stehen, die aus einem Apparat zum Sättigen des dunsthaltigen Gases mit Feuchtigkeit, einem kräftig saugenden Aspirator und einem Gasfilter bestehen. Der Aspirator bewirkt, daß durch die geöffneten Arbeitstüren ein Strom von Luft eingesaugt wird, der, ohne die Muffel *b* selbst wesentlich abzukühlen und von der darin noch befindlichen Salzsäure zu entleeren, das Austreten von Säuredämpfen in den Arbeitsraum verhindert. Das Rohmaterial wird durch die Trichter *c* eingetragen, die bei *d* dicht verschließbar sind.

Die *Umwandlung des Sulfats* in kohlensaures Natrium geschieht, indem man es mit Kohle und kohlensaurem Kalk erhitzt. Dabei spielen sich zwei Prozesse ab, indem zunächst das Natriumsulfat zu Schwefelnatrium reduziert wird, worauf sich dieses mit dem kohlensauren Kalk zu Natriumkarbonat und Schwefelkalzium umsetzt:

$$\underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Kohle}}{2C} = \underset{\text{Schwefelnatrium}}{Na_2S} + \underset{\text{Kohlensäure}}{2CO_2}$$

$$\underset{\text{Schwefelnatrium}}{Na_2S} + \underset{\text{kohlensaurer Kalk}}{CaCO_3} = \underset{\text{Natriumkarbonat}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Schwefelkalzium.}}{CaS}$$

Während des Prozesses entsteht auch Kohlenoxyd, das verbrennt. Der Prozeß wird in Flammöfen oder in rotierenden Revolveröfen durchgeführt, worauf die Rohsoda ausgelaugt und

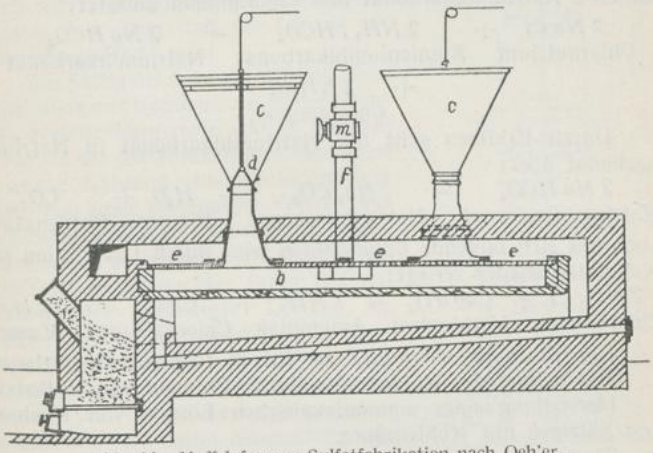

Abb. 44. Muffelofen zur Sulfatfabrikation nach Oeh'er.

durch Kristallisation gereinigt wird. Man erzeugt dabei nach dem *Leblanc*schen Verfahren meist kalzinierte, also wasserfreie Soda, während „*Kristallsoda*", die 10 Moleküle Kristallwasser enthält, gegenwärtig meist aus Ammoniaksoda dargestellt wird.

Ein Übelstand der Sodaerzeugung nach dem *Leblanc*schen Prozesse waren die *Rückstände*, die nach dem Auslaugen der Schmelze hinterbleiben. Sie enthalten den gesamten, in den Prozeß eingeführten Schwefel, und zwar als Polysulfide an Kalk gebunden, der sich an der Luft unter der Einwirkung der Kohlensäure in kohlensauren Kalk und Schwefelwasserstoff umsetzt. Die Regenerierung des Schwefels geschieht meist nach dem Ver-

fahren von *Claus-Chance*, indem die Polysulfide durch Kohlensäure zerlegt werden, wobei sich wieder kohlensaurer Kalk bildet, während der Schwefelwasserstoff zur Schwefelsäurefabrikation dient. Es findet daher ein Kreisprozeß statt, bei dem theoretisch nur Kochsalz und Kohle in den Betrieb eingeführt zu werden braucht.

Im Vergleiche mit dem *Leblanc*schen Sodaprozeß bietet die Darstellung der sogenannten *Ammoniak-* oder *Solvaysoda* mannigfache Vorteile. Das Verfahren beruht darauf, daß sich Chlornatrium mit doppeltkohlensaurem Ammon unter Druck in schwerlösliches Natriumbikarbonat und Chlorammon umsetzt:

$$\underset{\text{Chlornatrium}}{2\,NaCl} + \underset{\text{Ammoniumbikarbonat}}{2\,NH_4 . HCO_3} = \underset{\text{Natriumbikarbonat}}{2\,NaHCO_3} + \underset{\text{Chlorammon.}}{2\,NH_4Cl}$$

Durch Erhitzen geht das Natriumbikarbonat in Natriumkarbonat über:

$$\underset{\text{Natriumbikarbonat}}{2\,NaHCO_3} = \underset{\text{Natriumkarbonat}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Kohlensäure,}}{CO_2}$$

auch das sich bildende Chlorammon wird durch Destillation mit Kalkmilch wieder zerlegt:

$$\underset{\text{Chlorammon}}{2\,NH_4Cl} + \underset{\text{Kalkhydrat}}{Ca(OH)_2} = \underset{\text{Ammoniak}}{2\,NH_3} + \underset{\text{Chlorkalzium}}{CaCl_2} + \underset{\text{Wasser.}}{2\,H_2O}$$

Der *Ammoniaksodaprozeß* zerfällt in folgende Operationen:

Darstellung der Kohlensäure durch Brennen von Kalkstein,

Herstellung einer ammoniakalischen Lösung von Kochsalz und Sättigen mit Kohlensäure,

Trennung des sich abscheidenden Bikarbonats von der Mutterlauge und Umwandlung in kohlensaures Natrium,

Wiedergewinnung des Ammoniaks aus den Salmiaklaugen durch Destillation mit Kalk.

Die Kohlensäure wird in Schachtöfen erzeugt, die Kochsalzlösung durch systematische Auflösung von Kochsalz in Wasser bereitet. Da sich die im Salz enthaltenen Verunreinigungen, besonders Kalk und Magnesia, bei der Behandlung mit Kohlensäure als Karbonate abscheiden würden, entfernt man sie dadurch, daß man die Salzlösung mit ammoniakhaltigem Wasser aus einem späteren Stadium der Fabrikation behandelt und die Salzlösung durch Filtervorrichtungen von den ausgefällten Stoffen trennt.

Die Sättigung der Salzlösung mit Ammoniak wird in *Kolonnenapparaten* (Abb. 45) ausgeführt, in die unten gasförmiges Ammoniak eintritt. In diesen Apparaten wird die Salzlösung gezwungen, sich wiederholt über eine große Oberfläche zu verteilen, wobei niedere Flüssigkeitsschichten entstehen, durch die das Ammoniak streichen muß, wodurch eine innige Berührung zwischen der Salzlösung und dem Ammoniak erzielt wird. Ammoniak vermag jedoch weit weniger Kochsalz zu lösen, als reines Wasser. Es würde daher eine Abscheidung von Kochsalz stattfinden, doch führt das Ammoniak stets soviel Wasser mit sich, daß die Lösung genügend verdünnt wird.

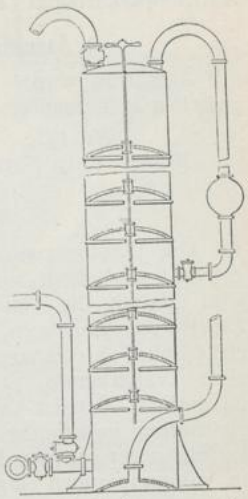

Abb. 45. Kolonnenapparat zur Ammoniaksoda-Fabrikation.

Zur Sättigung der ammoniakalischen Salzlösung mit Kohlensäure dienen ebenfalls Kolonnenapparate von 15 bis 20 *m* Höhe, in die die Kohlensäure von unten eintritt, während die Kochsalzlösung von oben über horizontale Platten mit darüberliegenden durchlöcherten Kugelsegmenten herabrieselt. Aus dem untersten Teile des Apparates fließt die mit Kohlensäure gesättigte Lösung ab, welche das Natriumbikarbonat in Form eines Niederschlages mit sich führt.

Die Trennung des Natriumbikarbonates von der Mutterlauge geschieht in Nutschfiltern unter Anwendung verminderten Luftdruckes, das Natriumbikarbonat wird dann noch mit kaltem Wasser gewaschen, um die Mutterlauge vollständig zu entfernen. Dann folgt als letzte Operation die Umwandlung des Bikarbonats in normales Karbonat durch Erhitzen. Dies wird in geschlossenen Apparaten durchgeführt, um die dabei entweichende Kohlensäure aufzufangen und wieder in den Betrieb einzuführen.

Das nach dem *Solvay*prozeß erhaltene Natriumbikarbonat enthält stets noch Ammoniak und bildet daher kein Handelsprodukt. *Natriumbikarbonat* wird jedoch in reinem Zustande zu vielen Zwecken, so zur Herstellung von Brauselimonaden, als Speisepulver etc. verwendet, man bereitet es, indem man

in geschlossenen Gefäßen Kohlensäure auf Kristallsoda einwirken läßt.

Natriumperkarbonat dient als Bleichmittel und wird dargestellt, indem man eine gesättigte Sodalösung bei — 10 bis — 16° der Elektrolyse unterwirft. Es besitzt die Formel $Na_2 C_2 O_6$ und zerfällt schon bei mäßigem Erwärmen in normales Karbonat, Kohlensäure und Sauerstoff, der kräftig bleichend wirkt:

$$\underset{\text{Natriumperkarbonat}}{Na_2 C_2 O_6} = \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Sauerstoff}}{O} + \underset{\text{Natriumkarbonat.}}{Na_2 CO_3}$$

c) Ätznatron und Natriumsuperoxyd.

Ätznatron wurde früher ganz allgemein durch Umsetzung zwischen kohlensaurem Natrium und Ätzkalk hergestellt:

$$\underset{\text{Kohlensaures Natrium}}{Na_2 CO_3} + \underset{\text{Ätzkalkhydrat}}{Ca(OH)_2} = \underset{\text{Ätznatron}}{2\,Na\,OH} + \underset{\text{Kalziumkarbonat.}}{Ca\,CO_3}$$

Die Lösung von Ätznatron wird vom kohlensauren Kalk getrennt und dann zur Trockene verdampft. In neuerer Zeit wird jedoch die Hauptmenge der „*kaustischen Soda*“ durch Elektrolyse gewonnen, indem man Chlornatrium durch den elektrischen Strom zersetzt. Arbeitet man unter Verwendung eines Diaphragmas, so enthält die gewonnene Ätznatronlauge ansehnliche Mengen Chlornatrium, das sich aber bei der Konzentrierung vollständig ausscheidet. Die nach dem Quecksilberverfahren gewonnenen Laugen sind dagegen chlorfrei; sie werden in Vakuumpfannen eingeengt und schließlich in direkt geheizten Pfannen zur Trockene gebracht.

Natriumsuperoxyd, $Na_2 O_2$, wird meist nach dem D. R.-P. Nr. 67.094 durch Erhitzen von Natriummetall in Aluminiumschiffchen auf 300° dargestellt, indem man einen vollständig wasser- und kohlensäurefreien Luftstrom darüber leitet. Reines Natriumsuperoxyd bildet ein hellgelbes, leicht in Wasser lösliches Pulver, das an der Luft zwar nicht zerfließt, aber begierig Kohlensäure bindet. Mit Wasser zersetzt es sich rasch in Natriumhydroxyd und Sauerstoff und wirkt als sehr kräftiges Oxydationsmittel. Doch ist es durchaus kein ungefährlicher Körper, deshalb darf es nur in starkwandigen, vollkommen wasserdichten Blechbüchsen, die in einer mit einem verlöteten Blecheinsatze ausgestatteten starken Holzkiste verpackt sind, versendet werden.

Es wird in der Technik häufig als Bleich- und Oxydationsmittel an Stelle von Wasserstoffsuperoxyd angewendet. Für den Hausgebrauch wird es mit Soda vermengt in den Handel gebracht, ferner auch mit Seife gemengt oder in Hohlkörpern aus Stearin, die mit Stearin verschlossen sind. In der Laboratoriumspraxis dient es zur Darstellung von Sauerstoff, indem man es mit Natriumkarbonat erwärmt.

5. Kalium-verbindungen.

Die Entstehung der mächtigen Kalisalz-Ablagerungen, der „*Abraumsalze*", haben wir schon kurz gestreift. Sie erfolgte in ähnlicher Weise wie die der großen Steinsalzlager. Durch Verdunsten des Meerwassers in der wärmeren Jahreszeit gelangten 8 bis 9 *cm* starke Schichten von Chlornatrium zur Abscheidung, während sich im Winter aus dem frisch zuströmenden Meerwasser Gips absonderte. Diese Aufeinanderfolge der Absonderungen hatte die Bildung ziemlich scharf voneinander abgegrenzter Schichten im Gefolge, die als „*Jahresringe*" bezeichnet zu werden pflegen.

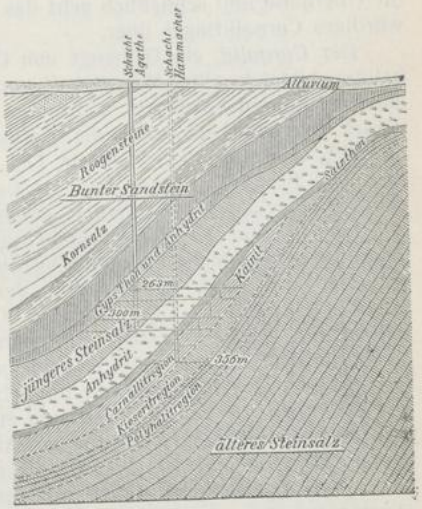

Abb. 46. Schnitt durch das Staßfurter Abraumsalzlager.

Während sich das Chlornatrium abschied, sammelten sich in der Mutterlauge bedeutende Mengen leicht löslicher Salze, und zwar sowohl Kalium- als Magnesiumsalze an. Diese gelangten dann, als das Zuströmen des Meerwassers durch eine Hebung des Bodens oder durch Versandung der Meerenge unterbrochen wurde, durch den fortdauernden Verdunstungsprozeß in verschiedener Form zur Abscheidung und wurden schließlich durch eine sich darüber ausbreitende Schichte von wasserundurch-

lässigem Material vor der neuerlichen Auflösung geschützt. Im Steinsalze traten zunächst Schnüre von *Polyhalit*, einem Gemenge von schwefelsaurem Kalium, Magnesium und Kalzium auf. Diesem Vorkommen verdankt die etwa 60 *m* mächtige „Polyhalitregion" (Abb. 46) den Namen. In der nun folgenden Ablagerung wurde das noch vorherrschende Steinsalz durch *Kieserit* und *Carnallit* verunreinigt; dieses Salz gewann immer mehr die Oberhand und schließlich geht das Salzgemenge in ein abbauwürdiges Carnallitlager über.

Der *Carnallit*, ein Gemenge von Chlormagnesium und Chlorkalium, bildet in einer Mächtigkeit von ungefähr 25 *m* das Hangende des ganzen Salzlagers, es ist aber mit Steinsalz und Kieserit derart durchwachsen, daß die Carnallitregion durchschnittlich aus 55% Carnallit, 26% Steinsalz, 17% Kieserit und 2% Anhydrit und Ton besteht. Ferner sind im Carnallit auch Knollen von *Borazit* eingelagert, sie werden gesondert verarbeitet. In der reinsten Varietät ist der Carnallit vollkommen weiß, meistens aber durch beigemengte organische Substanz und Ton grau bis schwarz, oder durch Eisenoxyd in den verschiedensten Farbennuancen rot gefärbt. Der stets in Gesellschaft des Carnallits auftretende *Kieserit* besteht aus schwefelsaurer Magnesia mit einem Molekül Wasser, er ist amorph und durchscheinend, an der Luft wird er durch Wasseraufnahme trübe.

Der *Carnallit* wurde durch eine etwa 8 *m* mächtige Schicht von Salzton zugedeckt, die im wesentlichen aus Gips, kohlensaurer Magnesia und Ton besteht. Darüber hat sich eine 40 bis 90 *m* mächtige Anhydritschicht und schließlich bunter Sandstein abgelagert. Nur an wenigen Stellen ist zwischen diesen Schichten eine 40 bis 120 *m* mächtige Schicht von jüngerem Steinsalz mit nur wenigen Polyhalitjahresringen eingebettet. Durch eine von Südost nach Nordwest streichende Erhebung, den Egeln-Staßfurter-Roogensteinsattel, wurde das Salzlager in zwei Teile geschieden, worauf durch eindringendes Wasser die Salze teils gelöst, teils zersetzt wurden. Der Carnallit hinterließ ein Gemenge von Chlorkalium, Steinsalz und Kieserit als sogenanntes *Hartsalz*, er setzte sich in seinen oberen Schichten auch mit Sulfaten in Kainit um.

Die *Staßfurter Abraumsalze*, die fast den Kalibedarf der ganzen Welt decken, denn die übrigen Quellen, aus denen Kali gewonnen wird, wie Holzasche, Melasse, Wollschweiß etc., spielen dagegen nur eine ganz verschwindend kleine Rolle, werden zum Teil in

Form von *Rohsalzen* als *Düngemittel* verwendet (Kainit mit 12·4% Kali, *konzentriertes Kalialz*, das teils durch Auslese gewonnen wird, teils Fabrikat ist, mit 40% Kali), teils weiter verarbeitet.

a) Verarbeitung der Kalisalze.

Zur Darstellung des *Chlorkaliums* wird der *Carnallit* verwendet, er enthält nach einer Analyse von *Pfeiffer* im Mittel:

Wasser	26·2%
Chlorkalium	15·7%
Chlornatrium	21·5%
Chlor- und Brommagnesium	21·3%
Chlorkalzium	0·3%
Magnesiumsulfat	13·0%
Unlösliches	2·0%

Der Carnallit wird in heißer Endlauge gelöst und kristallisieren gelassen, man gewinnt dadurch ein niedriggrädiges Chlorkalium mit 80 bis 85% Kaliumchlorid und nach der Weiterverarbeitung schließlich ein hochgradiges Produkt, das 90 bis 98% Kaliumchlorid enthält.

Andere Salze, die ebenfalls aus Staßfurter Abraumsalzen hergestellt werden, sind *Kaliumsulfat* und *Kaliummagnesiumsulfat*, die man aus dem Kainit, soweit er nicht unmittelbar als Düngemittel verwendet wird, darstellt. Nach dem Verfahren von *Precht* wird Kaliummagnesiumsulfat erhalten, indem man den rohen Kainit mit einer für Kaliummagnesiumsulfat und Chlornatrium gesättigten Lauge unter einem Drucke von 2 bis 4 Atmosphären erhitzt. Durch Umsetzung mit Chlorkalium entsteht daraus schwefelsaures Kalium.

Kieserit dient zur Darstellung von *schwefelsaurem Magnesium* (*Bittersalz*). Er ist Magnesiumsulfat mit 1 Molekül Kristallwasser, durch Kochen mit Wasser werden weitere 6 Moleküle aufgenommen, wodurch Bittersalz $MgSO_4 + 7\,HO$ entsteht. Ein anderer Weg besteht darin, den Kieserit zunächst durch Kalzinieren vollständig zu entwässern, wodurch er in Wasser leicht löslich wird, um ihn dann kristallisieren zu lassen, wobei sich Bittersalz ausscheidet.

Glaubersalz, d. i. schwefelsaures Natrium mit 10 Molekülen Kristallwasser, wird aus den Löserückständen des Carnallits oder aus gewissen Kieseriten gewonnen. Eine andere Art der Darstellung aus Chlornatrium ist *K. Oehler* unter D. R.-P. 136.998

geschützt. Sie beruht darauf, daß sich Chlornatrium und Natriumbisulfat beim Erwärmen auf 400° in Salzsäure und Natriumsulfat umsetzen:

$$\underset{\text{Natriumbisulfat}}{NaHSO_4} + \underset{\text{Chlornatrium}}{NaCl} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Salzsäure.}}{HCl}$$

Die entweichende Salzsäure wird gewonnen, es hinterbleibt sehr reines Glaubersalz.

Die *Endlaugen* der Verarbeitung der Kalisalze enthalten etwa 28 bis 29% Chlormagnesium neben 0·30 bis 0·31% Magnesiumbromid. Sie dienen meist zur Gewinnung von Brom, durch Eindampfen auf das spezifische Gewicht 1·4 kristallisiert *Magnesiumchlorid* mit 6 Molekülen Wasser aus. Chlormagnesium findet jedoch nur beschränkte Anwendung und es hat daher an Vorschlägen nicht gefehlt, die Endlaugen anderweitig zu verwerten, weil ihre Beseitigung Schwierigkeiten bereitet und es nicht angeht, sie ohne weiteres in öffentliche Wasserläufe fließen zu lassen. So wird die Darstellung von Magnesia empfohlen, sowie die Abscheidung von Magnesiumkarbonat, das zur Bereitung von Pottasche nach dem Magnesiaverfahren dient. Ein großer Teil der Endlaugen wird auch nach Abscheidung des Broms als *Bergeversatz* zur Ausfüllung der durch die Gewinnung der Salze entstehenden Hohlräume verwendet. So gewinnen *Mehner* und *Plock* (D. R.-P. 185.147) ein gutes Bergeversatzmaterial durch Behandeln der Endlaugen mit Kalk und Magnesiumsulfat unter Zusatz von Kies, Steinen usf., die eine gute Durchmischung der Masse bewirken.

Kaliumsulfat wird in großen Mengen durch Zersetzung von Chlorkalium mit Schwefelsäure, analog der Darstellung des Sulfats nach dem *Leblanc*schen Sodaprozesse, gewonnen. Versuche, Kaliumsulfat unmittelbar aus Chlorkalium durch Umsetzung mit Natriumsulfat zu gewinnen, hatten dagegen bisher keinen Erfolg, weil die beiden Salze zu große Neigung besitzen, miteinander Doppelsalze zu bilden.

b) Pottasche.

Kohlensaures Kalium oder Pottasche kann nach dem *Solvay*prozesse nicht dargestellt werden, weil die Löslichkeitsverhältnisse ganz andere sind als des Natriumbikarbonats und daher die Trennung durch Auskristallisieren nicht gelingt. Dagegen werden große Mengen analog wie die Soda nach dem *Leblanc*schen Verfahren gewonnen.

Große Bedeutung hat auch das *Magnesiaverfahren* der *Deutschen Solvay-Werke* (D. R.-P. 135.329) erlangt, wobei eine Umsetzung zwischen Chlorkalium und Magnesiumkarbonat unter Gegenwart von Kohlensäure stattfindet. Als Zwischenprodukt entsteht dabei nach *Geuther* (Dammer, Technologie der Neuzeit) Kalium-Magnesiumkarbonat, $MgCO_3 . HKCO_3 + 4 H_2O$. Dieses wird in Magnesiumkarbonat und Kaliumkarbonat zerlegt und muß als sogenanntes „reaktionsfähiges Karbonat" mit wenigstens 3 Molekülen Kristallwasser wiedergewonnen werden. Es entsteht leicht ein basisches Salz oder ein wasserärmeres, besonders dann, wenn man höhere Temperaturen anwendet. Dies vermeidet man, indem man bei Temperaturen unter 20° arbeitet, dadurch erhält man eine Pottaschelauge, die sich vom entstandenen Niederschlage leicht trennen läßt. Nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Kalium-Magnesiumkarbonat}}{(2\,MgCO_3 . HKCO_3 . 4\,H_2O)} + \underset{\text{Magnesia}}{MgO} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} =$$

$$= \underset{\text{Magnesiumkarbonat}}{(2\,MgCO_3 . 3\,H_2O)} + \underset{\text{Magnesiumkarbonat}}{MgCO_3 . 4\,H_2O} + \underset{\text{Kaliumkarbonat}}{K_2CO_3}$$

ist eine bestimmte Magnesiamenge erforderlich, die man aber überschreiten muß, weil sich sonst leicht basisches Karbonat bildet. Wenn man die doppelte der berechneten Magnesiamenge nimmt und bei Temperaturen unter 20° arbeitet, so geht die Zersetzung vollständig vor sich. Man erhält ein Gemenge von Magnesiumkarbonat und Magnesiumhydroxyd, das man zur Zerlegung einer neuen äquivalenten Menge von Doppelsalz verwenden kann, wobei sicher ein reaktionsfähiges Karbonat mit 3 Molekülen Kristallwasser resultiert. Auch kann man ein solches Karbonat aus Magnesia oder Magnesiahydrat unter Druck mit Kohlensäure herstellen, ohne daß ein basisches Karbonat entsteht. Man läßt zu diesem Zwecke Gase mit 20% Kohlensäure und darüber bei einem Überdrucke von mindestens 3 Atmosphären die Reaktionsmasse durchstreichen. Die Kohlensäure wird dann stetig und auch gleichmäßig absorbiert.

Andere Verfahren zur Darstellung von Pottasche bestehen in der Auslaugung der Holzasche, die reich an kohlensaurem Kalium ist, ferner in der Verarbeitung der *Melassenschlempe*. In den Melassen der Zuckerfabriken sammeln sich nämlich Kaliverbindungen an, die aus dem Boden stammen, weil die Rübe eine ausgesprochene „Kalipflanze" ist und viel Kaliumverbindungen aufnimmt. Aus den Melassen wird soweit als möglich

der Zucker gewonnen, den Rest, dessen Abscheidung nicht mehr rentabel ist, führt man durch Vergärung in Alkohol über, der durch Destillation abgeschieden wird. Die Gesamtmenge der Kaliumsalze hinterbleibt dann in der Schlempe, die man durch Kalzinieren in besonderen Öfen in *Schlempekohle* umwandelt. Die Hauptmenge des Kaliums ist in der Schlempekohle als Karbonat vorhanden, es wird durch Auslaugen mit Wasser und Eindampfen bis zur Kristallisation gewonnen.

Eine andere, gleichfalls bescheidene Quelle zur Gewinnung von Pottasche ist die das Wollhaar der Schafe umgebende Fettsubstanz, der „*Wollschweiß*". Die rohe Wolle enthält etwa 20% in Wasser lösliche Stoffe, sie bestehen aus den Kaliumverbindungen der Ölsäure, Stearinsäure und Essigsäure neben wenig Valeriansäure und anderen organischen Stoffen. Außerdem enthält der Wollschweiß Chlorkalium, schwefelsaures Kalium, meist auch kohlensaures Kalium neben Ammonium- und Natriumverbindungen. Zur Gewinnung wird der Wollschweiß in kaltem Wasser gelöst, eingedampft und kalziniert. Die dem Ofen entnommene *Rohpottasche* enthält über 92% wasserlösliche Salze, diese enthalten nach *F. Fischer:*

Kohlensaures Kalium	85·34%
Chlorkalium	6·15%
Schwefelsaures Kalium	2·98%
Kohlensaures Natrium	5·02%

woraus durch Kristallisation reine Pottasche gewonnen wird.

Kaliumbikarbonat wird durch Einleiten von Kohlensäure in konzentrierte Kaliumkarbonatlösungen dargestellt.

c) Ätzkali.

Ätzkali oder Kaliumhydroxyd, *KOH*, wird aus kohlensaurem Kalium durch Umsetzung mit Ätzkalk genau so dargestellt, wie dies bei Besprechung der Darstellung von Ätznatron beschrieben wurde. Nach *Bacon* ist es jedoch weit zweckmäßiger, an Stelle des Ätzkalks Strontiumhydrat zu verwenden, weil man dann mit weit konzentrierteren Lösungen arbeiten kann, als es sonst die Schwerlöslichkeit des Kalkhydrats gestattet. *Bacon* verfährt derart, daß er das Kaliumkarbonat in eine heiße, konzentrierte Lösung von Strontiumhydrat einträgt, das sich abscheidende Strontiumkarbonat wird wieder regeneriert.

Die größten Mengen Ätzkali werden gegenwärtig jedoch durch *Elektrolyse* gewonnen, um das beigemengte Chlorkalium

abzuscheiden, werden die Laugen bis auf 50% Kaliumhydroxyd konzentriert, wobei sich das Chlorkalium fast vollständig ausscheidet.

Wie gewaltig die *Produktion* der *Kalisalze* gegenwärtig ist, geht wohl am besten aus der Tatsache hervor, daß in Deutschland im Jahre 1912 insgesamt 10,092.369 *q* Kalisalze gewonnen wurden, wovon 5,290.825 *q* im Inland verbraucht und 4,801.544 *q* exportiert wurden.

6. Salpetersäure und Nitrate.

Das wichtigste Ausgangsmaterial für die Darstellung der Salpetersäure und ihrer technisch wichtigen Salze ist heute immer noch der *Chilesalpeter* und wird es voraussichtlich noch lange Zeit bleiben. Das Problem, den Luftstickstoff, dessen Überführung in Ammoniak wir schon besprochen haben, in Salpetersäure umzuwandeln, ist zwar schon gelöst, doch sind die Gewinnungskosten allem Anscheine nach immer noch so hoch, daß eine erfolgreiche Konkurrenz mit dem Naturprodukte heute noch nicht möglich ist.

Die *Salpeterlager*, und zwar gewaltige Ablagerungen von Natronsalpeter, befinden sich in der regenlosen Gegend Chiles zwischen dem 18. und 27. Grad südlicher Breite, hauptsächlich in der Provinz Tarapaca. Der Rohsalpeter, die „*Caliche*", enthält im reinsten Zustande 40 bis 50% salpetersaures Natrium, doch sinkt der Gehalt auch auf 17% und darunter. Die Farbe der Caliche bewegt sich, je nach der Reinheit, zwischen blendendem Weiß und erdfarbenem Grau.

Die Caliche tritt nur an wenigen Stellen zutage, meist liegt sie unter einem Deckgebirge, dessen Mächtigkeit zwischen 0·5 und 3 *m* beträgt. Die Oberfläche der Salpeterlager wird gewöhnlich von einer Schichte gipshaltigen Sandes, der „Chucca", gebildet. Unter dem Sande liegt ein felsartiges Konglomerat von Ton, Kies, Feldspat und sonstigen Gesteinstrümmern, die durch schwefelsauren Kalk, schwefelsaures Kalium und schwefelsaures Magnesium verkittet sind. Diese Schichte wird „Costra" geheißen. Nach der Tiefe geht sie in eine andere Schichte über, in der neben Sulfaten Chlornatrium und Chlormagnesium überwiegen und in der auch schon einige Prozente Salpeter enthalten sind. Das Äußere dieser Schichte gleicht gefrorenem, wasserhaltigem Erdreich, deshalb wird sie auch „Congelo", d. h. Zusammengefrorenes,

geheißen. Unter dem Congelo liegt endlich die Caliche und unter ihr eine Tonschichte, die „Coba".

Gute *Caliche* enthält etwa:

Natriumnitrat	50%
Chlornatrium	26%
Natriumsulfat	6%
Magnesiumsulfat	3%
Unlösliches und Wasser	15%

Über die *Entstehung* dieser Salpeterlager sind verschiedene Theorien aufgestellt worden. Nach der älteren sind sie aus den Exkrementen und Kadavern von Tieren, ähnlich wie die Guanolager, hervorgegangen, doch sprechen gegen diese Theorie zwei schwerwiegende Bedenken. In der Caliche fehlt die Phosphorsäure, die dann vorhanden sein müßte, weil sie einen Bestandteil der Exkremente und Körper der Tiere bildet. Ferner sind die Salpeterlager jodhaltig und wir kennen weder Exkremente, noch Körper von Tieren, die irgendwie bedeutende Jodmengen enthalten. Beide Tatsachen drängen wohl zu dem Schlusse, daß die Salpeterlager nicht animalischen Ursprunges sind. Dagegen hat *Nöllner* eine Theorie zur Erklärung der Bildung der Salpeterlager aufgestellt, die viel zutreffender scheint. Er verweist auf die in manchen Teilen des Ozeans vorkommenden Tangwiesen, ausgedehnte, aus Seepflanzen bestehende Inseln, die an der Oberfläche des Wassers schwimmen und oft riesige Flächen bedecken.

Solche Tangwiesen wurden nun nach *Nöllner* durch vulkanische Kräfte gehoben und in abgeschlossenen, mit Meerwasser gefüllten Seebecken abgelagert. Das Meerwasser verdampfte, die Tangwiesen blieben zurück und fielen der Verwesung anheim. Diese Theorie besitzt deshalb große Wahrscheinlichkeit, weil die Seepflanzen jodhaltig sind und Jod, wie erwähnt, in der Caliche stets vorhanden ist. Aus den Tangen kann sich dann der Salpeter in der Weise gebildet haben, daß das Seewasser verdunstete und die Tange hinterblieben. Sie gingen in Fäulnis über, wobei Ammoniaksalze entstanden, wie wird dies überall dort, wo sich organische Substanz in Verwesung befindet, nachweisen können. Ist genügend Sauerstoff vorhanden, so geht das Ammoniak zunächst in salpetrige Säure und dann in Salpetersäure über.

Die Salpetersäure blieb natürlich nicht im freien Zustande bestehen, weil genug basische Körper vorhanden waren, mit denen sie Salze bilden konnte. So wirkte sie zunächst auf kohlensauren Kalk ein und bildete salpetersauren Kalk. Mit dem in reichlichen

Mengen vorhandenen schwefelsaurem Natrium setzte er sich zu salpetersaurem Natrium um und tatsächlich sind alle genannten Stoffe in den Calichelagern nachweisbar. Aller Wahrscheinlichkeit nach haben aber auch Bakterien, wenigstens im ersten Teile dieses Vorganges, eine große Rolle gespielt, unter denen es viele gibt, die die Eigenschaft besitzen, aus organischer Substanz Salpetersäure zu bilden.

Um die Salpeterlager zu erschließen, wird zunächst das Deckgebirge entfernt, was durch Sprengung geschieht. Die Caliche wird nach den Werken gebracht, in Brechmaschinen zerkleinert und in großen Kochkesseln aufgelöst. Die Salzlösung fließt dann nach den Kristallisierpfannen, in denen sich der Salpeter abscheidet. Aus den Mutterlaugen wird — nachdem sie wiederholt zur Lösung neuer Salpetermengen verwendet wurden — schließlich das Jod gewonnen. Der als Düngemittel oder zur weiteren technischen Verarbeitung dienende Rohsalpeter (*Chilesalpeter*), der aus den Kristallisierpfannen hervorgeht, enthält:

Salpetersaures Natrium	95·0%
Chlornatrium	2·0%
Sulfate	0·6%
Unlösliches	0·1%
Feuchtigkeit	2·3%

Die eigentümlich schmutziggraue, oft rötliche Farbe des zu Düngungszwecken bestimmten Salpeters wird durch die geringen Mengen unlöslicher Bestandteile hervorgerufen. Läßt man dagegen die heiße Lauge, ehe sie in die Kristallisiergefäße gelangt, einige Zeit in einem mit Dampf geheizten Klärbehälter stehen, so scheidet sich neben Kochsalz der unlösliche Anteil ab und die Lauge liefert dann einen Salpeter, der bis zu 99% Natriumnitrat enthält. Dieser „*raffinierte Salpeter*“ ist rein weiß und dient besonders zur Herstellung des Kaliumsalpeters, der nicht, wie der Natriumsalpeter, durch Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft leicht zerfließt. Ein Gehalt des Chilesalpeters an *Perchlorat*, das, wenn in erheblicherer Menge vorhanden, als Pflanzengift wirkt, kommt gegenwärtig, seit die Fabrikation entsprechend geändert wurde, nicht mehr vor.

a) Natriumnitrit.

Natriumnitrit, $NaNO_2$, wird besonders in den Farbenfabriken in großen Mengen verbraucht. Soferne es nicht von den Luft-

salpeterfabriken geliefert wird, für die das Nitrit ein unerwünschtes Nebenprodukt bildet, wird es nach dem *Bleischmelzverfahren* gewonnen. Es wird derart durchgeführt, daß der Salpeter in Kesseln geschmolzen und dann Blei langsam eingetragen wird. Die Reaktion verläuft nach dem folgenden Schema:

$$\underset{\text{Natriumnitrat}}{NaNO_3} + \underset{\text{Blei}}{Pb} = \underset{\text{Bleioxyd}}{PbO} + \underset{\text{Natriumnitrit.}}{NaNO_2}$$

Man läßt die Schmelze in Wasser fließen, neutralisiert sie mit verdünnter Salpetersäure und läßt sie schließlich kristallisieren.

b) Kaliumnitrat.

Kaliumnitrat wird aus dem Natronsalpeter durch Umsetzung mit Chlorkalium dargestellt:

$$\underset{\text{Natriumnitrat}}{NaNO_3} + \underset{\text{Chlorkalium}}{KCl} = \underset{\text{Kaliumnitrat}}{KNO_3} + \underset{\text{Chlornatrium.}}{NaCl}$$

Das Kochsalz scheidet sich als das schwer löslichere Salz zunächst aus, aus der Lösung wird dann der „*Konversionssalpeter*" durch Kristallisation gewonnen. Man wäscht die Kristalle noch ein- bis zweimal mit Wasser, um sie von der anhängenden Mutterlauge zu befreien. Kaliumnitrat wird hauptsächlich zur Fabrikation von Schwarzpulver verwendet, wozu der Natronsalpeter, seiner Hygroskopizität wegen, ungeeignet ist.

c) Ammoniumnitrat.

Ammoniumnitrat, salpetersaures Ammon, NH_4NO_3, spielt heute in der Sprengtechnik eine große Rolle. Es wird am einfachsten durch Sättigen von Salpetersäure mit Ammoniak oder durch Umsetzung von Natriumnitrat mit schwefelsaurem Ammon, ähnlich wie Konversionssalpeter, dargestellt. Die größte Bedeutung erlangte jedoch das *katalytische Verfahren Ostwalds*, das auf der Oxydation von Ammoniak zu Salpetersäure beruht. Ein Gemenge von Luft und Ammoniak geht beim Überleiten über Platinschwamm bei 308° teilweise in Salpetersäure und Untersalpetersäure über. *Ostwald* und seine Mitarbeiter ermittelten dann die Bedingungen, unter denen Kontaktsubstanzen, wie Platin, Iridium, Rhodium, Palladium, oder gewisse Metalloxyde, wie Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd, Ferrioxyd, Silberoxyd etc. günstige Resultate liefern. Es zeigte sich, daß im Gegensatze zum Schwefelsäurekontaktprozesse kompaktes Metall oder zum Teil mit Platinschwamm bedecktes Platin bessere Resultate geben,

als Platinschwamm allein. Der von *Ostwald* angewendete Apparat (Abb. 47) besteht nach *Lüttgen* (Technologie der Neuzeit) aus zwei ineinander geschobenen Röhren *b* und *c*, von denen die innere bei *d* die kalaytisch wirkende Substanz aufnimmt. Das Luft-Ammoniakgemisch tritt bei *a* ein und verläßt oxydiert den Apparat durch das innere Rohr. Die Umwandlung in Stickstoffoxyde ist von der Geschwindigkeit des Gasstromes abhängig. *Ostwald* erstrebt deshalb nicht die Oxydation des gesamten Ammoniaks, da hierbei ein Verlust von etwa 15% entsteht, weil es wahrscheinlich zerfällt, sondern nur etwa der Hälfte des Ammoniaks, um diese dann mit der anderen Hälfte zu Ammonsalpeter zu vereinigen. Nach diesem Verfahren werden gegenwärtig auf der Zeche Lothringen in Gerte bei Bochum schon jährlich 1800 bis 2000 *t*, als Salpetersäure von 53% HNO_3 gerechnet, dargestellt. Da mit Hilfe von Kalkstickstoff leicht große Mengen Ammoniak aus Luft gewonnen werden können, ermöglicht dieses Verfahren die Gewinnung eines als Düngemittel wertvollen Stoffes.

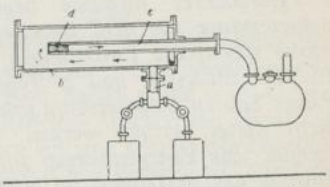

Abb. 47. Ostwalds Apparat zur Darstellung von Salpetersäure aus Ammoniak.

d) Salpetersäure.

Salpetersäure wird durch Zersetzung von Natriumnitrat mit konzentrierter Schwefelsäure gewonnen, wobei sich Natriumbisulfat bildet:

$$Na\,NO_3 + H_2\,SO_4 = Na\,HSO_4 + HNO_3$$

Natriumnitrat Schwefelsäure Natriumbisulfat Salpetersäure.

Ursprünglich wurde die Zersetzung in Glasretorten durchgeführt, heute wendet man gußeiserne Zersetzungsgefäße an und kondensiert die Dämpfe in Tonapparaten. Schließlich gelangen die Gase noch in einen Turm, um die nach Möglichkeit vollständige Absorption zu erzielen. Wichtiger ist die Erzeugung reiner und hochkonzentrierter Salpetersäure, die chemische Fabrik *Rhenania* erreicht dies nach dem Verfahren von *Uebel* durch Umsetzung des Salpeters mit sogenannten *Polysulfaten*, die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Natriumbisulfat erhalten werden. Der Vorgang verläuft folgendermaßen:

$$Na\,H_3(SO_4)_2 + Na\,NO_3 = 2\,Na\,HSO_4 + HNO_3$$

Natriumpolysulfat Natriumnitrat Natriumbisulfat Salpetersäure.

Hier kann das Bisulfat wieder in den Prozeß eingeführt werden, bei dem gewöhnlichen Verfahren bildet es jedoch ein lästiges Nebenprodukt, für das sich keine zweckmäßige Verwertung finden läßt. Die größte Menge wird mit Chlornatrium und Schwefelsäure gemischt, auf neutrales Sulfat verarbeitet.

Rote, rauchende Salpetersäure ist eine rotgelbe Flüssigkeit, die aus einer gesättigten Lösung von Stickstoffdioxyd (Untersalpetersäure) in Salpetersäure besteht. Sie dient als besonders kräftig wirkendes Oxydationsmittel und wird erhalten, indem man Natriumnitrat auf Natriumbisulfat, das sich zunächst in der Retorte bildet, bei höherer Temperatur einwirken läßt:

$$\underset{\text{Natriumbisulfat}}{2\,NaHSO_4} + \underset{\text{Natriumnitrat}}{2\,NaNO_3} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{2\,NaSO_4} + \underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{2\,NO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} + \underset{\text{Sauerstoff.}}{O}$$

Besonderes Interesse beanspruchen jene Verfahren, die Salpetersäure aus dem *Stickstoff* der *Luft* darstellen. Schlagen starke elektrische Entladungen durch die Luft, die bekanntlich 79 Teile Stickstoff und 21 Teile Sauerstoff enthält, so werden immer Spuren Salpetersäure gebildet, doch konnte dieser Vorgang nicht weiter verfolgt werden, ehe nicht die moderne Elektrotechnik jene Energiemengen zur Verfügung stellte, die zur Ausführung des Verfahrens im großen nötig sind.

Nach *Lüttgen* l. c. bildet sich Salpetersäure aus Luft in der Weise, daß zunächst durch direkte Oxydation des Stickstoffes farbloses Stickoxyd *NO* gebildet wird, das sich unter dem Einflusse von Sauerstoff oder Luft braunrot färbt und in Stickstoffdioxyd NO_2 übergeht. Dieses setzt sich mit Wasser nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Stickstoffdioxyd}}{3\,NO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O} = \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3} + \underset{\text{Stickoxyd}}{NO}$$

derart um, daß zwei Drittel des Stickstoffes in Salpetersäure übergehen und ein Drittel zu Stickoxyd regeneriert wird. Dieses oxydiert sich mit überschüssiger Luft wieder zu Stickstoffdioxyd und das Spiel beginnt von neuem. Da diese Oxydation eine gewisse Zeit beansprucht, verwendet man in der Praxis so viele Kondensationsapparate (Türme), als sich lohnt, um die Endgase zu verarbeiten. Die gewonnene dünne Salpetersäure wird schließlich weiter verarbeitet, und zwar hauptsächlich auf Kalziumnitrat, Kalksalpeter.

Die Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff verläuft nur bei sehr hohen Temperaturen, wie sie durch den elektrischen Strom erzielt werden können. Die Reaktion zwischen Stickstoff und Sauerstoff gehört aber zu den umkehrbaren und daher ist es nicht möglich, die Vereinigung glatt durchzuführen. Vielmehr besteht für jede Temperatur, bei der die Oxydation überhaupt verläuft, ein Gleichgewicht, bei dem ebensoviel Stickoxyd entsteht, als zerfällt. *Nernst* ermittelte diese Verhältnisse näher und fand, daß z. B. gebildet werden bei:

Temperatur	Volumprozente Stickoxyd
1500°	0·10
2000°	0·61
2500°	1·79
2700°	2·44
2900°	3·18
3000°	3·57
3200°	4 39

Bei jeder höheren Temperatur bildet sich mithin eine bestimmte größere Menge Stickoxyd, die jedoch wieder zerfällt, wenn die Temperatur sinkt. Diesem Zerfall sucht man dadurch zu begegnen, daß man durch plötzliches Abschrecken vermittelst geeigneter Kühlung das Gasgemisch auf jene Temperatur herunterbringt, in der das gebildete Stickoxyd von Bestand ist. Zunächst genügt hierfür eine Temperatur von 1300°, worauf die weitere Abkühlung auf beliebige Weise langsam erfolgen kann.

Das erste praktische Verfahren dieser Art rührte von *Birkeland* und *Eyde* her, sie benützten einen Ofen, in dem ein durch Wechselströme gebildeter Flammenbogen innerhalb eines magnetischen Feldes auseinandergeblasen wurde. Dadurch war es möglich, eine leuchtende Flammenscheibe von 2 *m* Durchmesser und sehr großer Oberfläche zu erzeugen. Die Luft wurde an dieser Flammenscheibe entlang geführt, dann abgeleitet und rasch abgekühlt. Wie erwähnt, wurde aus der Salpetersäure Kalziumnitrat dargestellt, das, um seine Hygroskopizität zu vermindern, einen Überschuß von Kalk erhielt, wodurch ein basisches Kalziumnitrat mit 11·7% Stickstoff gewonnen wurde.

Bessere Resultate liefert das von *Schönherr* und *Heßberger* ausgearbeitete Verfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik, wobei der Lichtbogen im Inneren eines langen Rohres entwickelt wird. Er wird durch einen Luftstrom emporgetragen, dadurch gelingt es, Lichtbögen bis zu 7 *m* Länge zu erhalten.

Abb. 48 stellt solch einen Ofen schematisch dar. Die Luft tritt unten seitlich ein und bewegt sich in konzentrischen Röhren zuerst aufwärts, dann abwärts, wobei sie sich von außen durch die abgehenden heißen Gase und von innen durch das heiße Reaktionsrohr auf etwa 500° erwärmt. Schließlich tritt sie unten durch mehrere tangentiale Öffnungen in das eigentliche Ofenrohr ein und streicht in Wirbeln, wie sie die Pfeile andeuten, nach oben. Im unteren Raume befindet sich die isoliert angebrachte Elektrode *S*. Die Zündung erfolgt durch den Hebel *Z*, der vorübergehend als zweite Elektrode dient und zurückgezogen wird, wenn der Lichtbogen entstanden ist. Dieser Vorgang kann durch das Schauloch G_1 beobachtet werden. Der Lichtbogen entwickelt sich in der ganzen Länge des inneren Rohres, wobei das obere Drittel, wo der Austausch stattfindet, mit Wasser gekühlt wird. Die Gase selbst werden an der Außenwand der inneren Röhre stets soweit abgekühlt, daß eine Rückzersetzung des gebildeten Stickoxyds weitgehend vermieden wird. Endlich gelangen die Reaktionsgase in den äußeren Mantel und werden zur weiteren Oxydation zu Stickstoffdioxyd abgeleitet. Die zweite Elektrode wird bei G_3 eingeführt und mit der inneren Röhre in Verbindung gebracht.

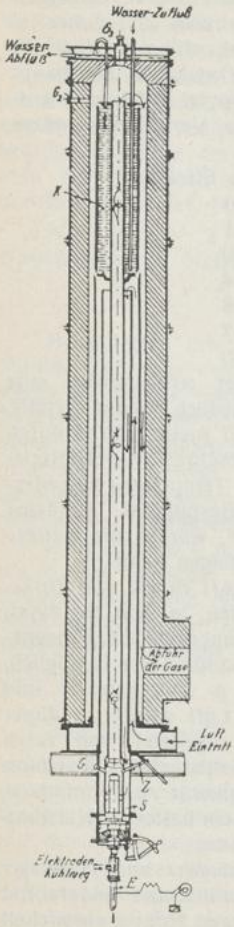

Abb. 48: Ofen nach Schönherr und Hißberger zur Gewinnung von Salpetersäure.

Pauling verwendet Flammenbogen, die zwischen nach Art der Hörnerblitzableiter gebogenen Elektroden erzeugt werden. Die Rentabilität aller dieser Verfahren hängt natürlich vom Stromverbrauche ab, der zur Bindung von 1 *kg* Stickstoff nötig ist, und darin ergeben sich bemerkenswerte Unterschiede. So soll der *Pauling*prozeß 71 Kilowattstun-

den, das Verfahren von *Birkeland* und *Eyde* 62, der *Schönherr*-prozeß 59, die *Kalkstickstofferzeugung* dagegen nur 24 Kilowattstunden verbrauchen.

Stickstoffoxydul, N_2O, das als Anästhetikum bekannte „*Lachgas*", wird durch Erhitzen von Ammoniumnitrat in gußeisernen Retorten hergestellt. Es zerfällt bei einer über 170° liegenden Temperatur glatt in Stickstoffoxydul und Wasser:

$$\underset{\text{Ammoniumnitrat}}{NH_4 . NO_3} = \underset{\text{Stickstoffoxydul}}{N_2O} + \underset{\text{Wasser.}}{2\,H_2O}$$

Das Gas wird gereinigt, indem man es durch Wasser, Eisenvitriollösung und Natronlauge streichen läßt; wichtig ist, daß ganz reines Ammoniumnitrat angewendet wird, weil sonst das Lachgas Stickoxyd und Chlor enthält. Schließlich wird es in Stahlflaschen gepreßt und verflüssigt, die Verflüssigung tritt bei — 60 bis 70° bei einem Drucke von 14 Atmosphären ein.

7. Sprengstoffe.

Die Spreng- oder Explosivstoffe besitzen die gemeinsame Eigenschaft, daß sie Sauerstoff in leicht abgebbarer Form enthalten. Wird der Sprengstoff durch Erwärmung, Schlag oder Stoß zur Explosion gebracht, so oxydiert dieser Sauerstoff die gleichzeitig vorhandenen oxydierbaren Stoffe unter bedeutender Wärmeentwickelung, wodurch die entstehenden Gase sich auszudehnen versuchen und auf ihre Umgebung plötzlich einen sehr starken Druck ausüben, der dann die Sprengwirkung oder das Forttreiben des Geschosses im Rohre bewirkt. Der Sauerstoff in leicht abgebbarer Form ist, wie im alten Schwarzpulver, in Form von Salpeter vorhanden, oder er wird, wie in den neueren Explosivstoffen, dem Nitroglyzerin und der Schießbaumwolle, organischen Substanzen durch Nitrierung in Form der Nitrogruppe NO_2 einverleibt. Dadurch stehen alle Sprengstoffe in naher Beziehung zur Salpetersäure, die teils als Salpeter, teils zur Nitrierung dienend, an ihrer Herstellung beteiligt ist. Nur wenige Sprengstoffe enthalten den Sauerstoff in anderer Bindung, beispielsweise explodiert auch Kaliumchlorat $KClO_3$, wenn es, mit Schwefel gemengt, einem starken Schlage ausgesetzt wird.

Die Sprengstoffe sind mithin Energieträger, die die aufgespeicherte Energie in sehr kleinem Raume enthalten. Allerdings ist ihr Energiegehalt nicht besonders groß und ihre Wirkung beruht nur darauf, daß die Energiemenge plötzlich und in einem

sehr kleinen Raume ausgelöst wird. Auch auf diesem Gebiete ist ein bedeutsamer Fortschritt zu verzeichnen gewesen, als die modernen Explosivstoffe, vor allem die Schießbaumwolle und das Nitroglyzerin, an Stelle des alten Schwarzpulvers traten, weil die in ihnen latente Energie erheblich größer ist als in diesem. Auch salpetersaures Ammon spielt in manchen Sprengstoffen, so besonders in den „Sicherheitssprengstoffen", eine große Rolle.

a) Schwarzpulver.

Der älteste Sprengstoff ist das bekannte *Schwarzpulver*, das aus einer innigen Mischung von Schwefel, Holzkohle und Kaliumsalpeter besteht. Die Bestandteile müssen nicht nur fein zerkleinert, sondern auch rein und vor allem trocken sein, besondere Bedeutung übt auch die Beschaffenheit der Holzkohle aus. Denn je nach der Holzart, der Art und der Temperatur der Verkohlung erhält man ganz verschiedene Holzkohlenarten, die ihrerseits wieder die Eigenschaften, vor allem die Verbrennungsgeschwindigkeit des Pulvers beeinflussen. Zur Herstellung einer guten Pulverkohle können nur weiche Hölzer verwendet werden, am häufigsten dienen diesem Zwecke die Zweige des Faulbaumes, der Weide und der Erle. Man bevorzugt zumeist Kohlen, die bei verhältnismäßig niederer Temperatur hergestellt wurden, weil sie leicht zerreiblich und entzündlich sind.

Die *Herstellung des Schwarzpulvers* aus den drei Bestandteilen ist eine rein mechanische Operation. Zunächst müssen die Bestandteile zerkleinert werden, dann folgt das Mengen, wodurch für eine innige Mischung gesorgt wird, und endlich wird der Pulversatz gepreßt, gedichtet, wodurch man die Wirkung wesentlich erhöht. Die *Zerkleinerung* geschah ursprünglich in *Stampfen*, später ging man zur Anwendung von *Pulverisiertrommeln* über, in denen das zu zerkleinernde Material, mit Bronzekugeln gemengt, rotiert wurde. Jetzt werden fast ausschließlich *Kollermühlen* verwendet, wobei schwere Läufersteine die Zerkleinerung sehr gründlich besorgen. Abb. 49 zeigt ein solches *Läuferwerk*, System *Gruson*, das folgende Einrichtung besitzt:

Die auf dem Teller *A* ausgebreitete Masse wird durch die Läufer *B B* zermalmt und durch die Pflüge *E*, welche an zwei auf der Welle *C* aufgekeilten schmiedeeisernen Armen befestigt sind, immer wieder in die Bahn der Läufer zurückgeführt. An jedem Läufer ist ein Kratzer *F* angebracht, der verhindert, daß

Pulver aus dem Teller geworfen wird. Die Läufer werden aus Hartguß hergestellt, abgedreht und poliert, ihr Gewicht beträgt etwa 5500 *kg*. Jeder Läufer dreht sich auf einer mit ihren Zapfen im Kreuzkopf der Welle gelagerten Kurbelachse und ist an einer auf der Welle *C* sitzenden Traverse *D* doppelt aufgehangen. Dadurch wird erreicht, daß sich jeder Läufer unabhängig von dem anderen zu bewegen vermag und mit seiner arbeitenden Fläche stets parallel zur Bahn bleibt, einerlei, ob sich unter dem einen oder dem anderen Läufer eine größere Menge Substanz angesammelt hat. Zum Antriebe des Läuferwerkes dient das konische Rad *G*.

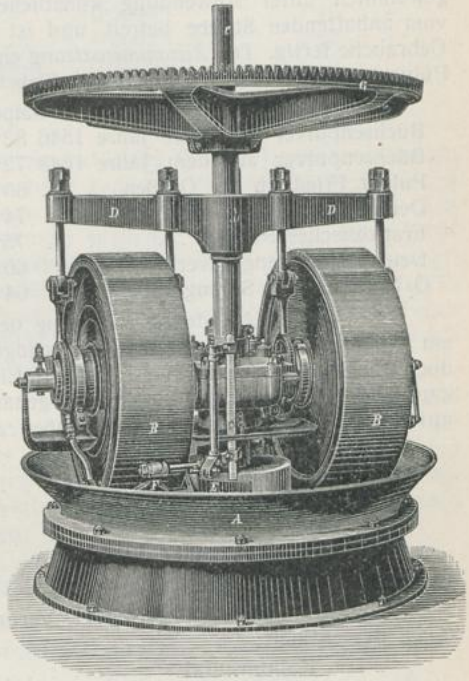

Abb. 40. Läuferwerk, System Gruson.

Das *Mengen* der Bestandteile des Pulvers geschieht in Mengtrommeln aus Leder, es muß ungemein gründlich vorgenommen werden, weil davon ein großer Teil der Wirksamkeit des Pulvers abhängt. Nun folgt das *Dichten* des Pulvergemenges, es bezweckt eine stärkere Wirkung zu erzielen, weil zusammengepreßtes Pulver eine größere Menge Substanz in der Raumeinheit enthält. Man bewirkt das Dichten entweder dadurch, daß man das Pulver in einem Läuferwerke bearbeitet, oder indem man es dem Drucke starker Pressen aussetzt, die entweder hydraulische oder Walzenpressen sind.

Schließlich folgt das *Körnen* des Pulvers, das entweder mit Hilfe von Sieben oder mittels eigener Maschinen geschieht. Das gekörnte Pulver läßt man lufttrocken werden und bringt es dann zur Polierung in rotierende Trommeln, worin sich die eckigen Körner gegenseitig reiben, abschleifen und dadurch Kugelgestalt annehmen. Ist dies erreicht, so wird das Pulver noch weiter, gewöhnlich unter Anwendung künstlicher Wärme getrocknet, vom anhaftenden Staube befreit und ist nun zum Versand und Gebrauche fertig. Die *Zusammensetzung* einiger älterer und neuer Pulversorten ist aus der folgenden Tabelle zu entnehmen.

	Salpeter	Schwefel	Kohle
Büchsenpulver aus dem Jahre 1546	83·4	8·3	8·3
Büchsenpulver aus dem Jahre 1649	72·5	13·0	14·5
Pulver Friedrich des Großen . . .	80·0	10·0	10·0
Deutsches Jagdpulver	74·0	10·0	16·0
Französisches Pulver	75·0	12·5	12·5
Deutsches Sprengpulver	66·0	12·5	21·5
Österreichisches Sprengpulver . . .	64·0	16·0	20·0

Die *Vorgänge* bei der *Verbrennung* des Schwarzpulvers, die am raschesten durch Erhitzung auf genügend hohe Temperatur, doch auch durch Schlag von Eisen auf Eisen eingeleitet werden kann, haben *Bunsen* und *Schischkoff* genau untersucht. Sie benützten ein Pulver, das folgendermaßen zusammengesetzt war:

Salpeter		78·99%
Schwefel		9·84%
Kohle	Kohlenstoff	7·69%
	Wasserstoff	0·41%
	Sauerstoff	3·07%
	Asche	Spur

1 *g* dieses Pulvers lieferte bei der Verbrennung 0·680 *g* *Rückstand*, der enthielt:

Kaliumsulfat	0·422
Kaliumkarbonat	0·126
Kaliumthiosulfat	0·032
Kaliumsulfid	0·021
Kaliumrhodanid	0·003
Kaliumnitrat	0·037
Kohle	0·007
Schwefel	0·001
Kohlensaures Ammon	0·028

Ferner bildeten sich 0·314 g *Gase*, die folgende Zusammensetzung und folgende Volumina besaßen:

	Gramm	Kubikzentimeter, kalt gemessen
Stickstoff	0·0990	79·40
Kohlensäure	0·2010	101·71
Kohlenoxyd	0·0090	7·49
Wasserstoff	0·0002	2·34
Schwefelwasserstoff. .	0·0018	1·16
Sauerstoff	0·0014	1·00
		193·10

Die Verbrennungstemperatur des Pulvers berechnete *Bunsen* bei der Verbrennung an freier Luft zu 2993°, bei der Verbrennung im geschlossenen Raume auf 3340°, doch ist anzunehmen, daß die Verbrennungstemperatur mancher Pulversorten noch höher liegt und sich im allgemeinen zwischen 3000° und 5000° bewegt. Da sich nun die Gase bei der Erwärmung um je 1° C um 1/273 ihres Volumens ausdehnen, ist leicht einzusehen, welch gewaltigen Druck die im Augenblicke der Verbrennung auftretenden Pulvergase auf ihre Umgebung ausüben müssen.

Die relativen Mengen der bei der Explosion des Schwarzpulvers entstehenden Verbrennungsprodukte hängen nur von der Zusammensetzung des Pulvers und nicht von dem während der Verbrennung herrschenden Drucke ab. Die Bildung der Hauptprodukte der Verbrennung läßt sich durch die folgenden Reaktionen ausdrücken:

$$\underset{\text{Salpeter}}{4\,KNO_3} + \underset{\text{Kohle}}{5\,C} = \underset{\text{Kaliumkarbonat}}{2\,K_2CO_3} + \underset{\text{Kohlensäure}}{3\,CO_2} + \underset{\text{Stickstoff,}}{2\,N_2}$$

$$\underset{\text{Salpeter}}{2\,KNO_3} + \underset{\text{Kohle}}{C} + \underset{\text{Schwefel}}{S} = \underset{\text{Kaliumsulfat}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Kohlensäure}}{CO_2} + \underset{\text{Stickstoff,}}{N_2}$$

$$\underset{\text{Salpeter}}{2\,KNO_3} + \underset{\text{Kohle}}{3\,C} + \underset{\text{Schwefel}}{2\,S} = \underset{\text{Kaliumsulfid}}{K_2S_2} + \underset{\text{Kohlensäure}}{3\,CO_2} + \underset{\text{Stickstoff.}}{N_2}$$

Pulversorten für bestimmte Zwecke erhalten eine von der angegebenen abweichende Zusammensetzung. So verlangt man von *Sprengpulver* eine langsamere, mehr treibende Wirkung, man verringert deshalb den Gehalt an Salpeter und vermehrt Kohle und Schwefel. Es enthalten beispielsweise verschiedene Sprengpulversorten:

	Salpeter	Schwefel	Kohle
Deutsches Sprengpulver	66	12·5	21·5
Österreichisches Sprengpulver . . .	64	16·0	20·0
Italienisches Sprengpulver	70	18·0	12·0
Französisches Sprengpulver	65	20·0	15·0

Spreng- und Geschützpulver wird häufig auch zu prismatischen Stücken in hydraulischen Pressen komprimiert, um die Verbrennung zu verlangsamen und die Wirkung nachhaltiger zu machen.

Pulverähnliche Mischungen enthalten Ersatzstoffe für den Kaliumsalpeter, wie z. B. Natronsalpeter, Barytsalpeter oder salpetersaures Ammon, sie bestehen aus Gemengen von Kaliumchlorat mit Salpeter, Schwefel, Harz usf. Auch die Kohle kann durch zahlreiche Substanzen, wie Sägemehl, Kleie, Stärke ersetzt werden, endlich der Schwefel durch Ferrizyankalium, chlorsaures Kalium, xanthogensaures Kalium usf.

b) Nitroverbindungen.

Eine weit größere Bedeutung als das alte Schwarzpulver besitzen heute die Nitroverbindungen als Sprengstoffe, weil sie viel größere Wirkungen zu äußern vermögen. Sie dienen fast allgemein für Kriegszwecke und werden auch in der Sprengtechnik weitgehend verwendet. Auch die modernen „rauchlosen", richtiger „rauchschwachen" Pulversorten sind Nitroverbindungen, unter denen die *Schießbaumwolle* und das *Nitroglyzerin* die erste Stelle einnehmen.

Durch Behandlung gewisser organischer Substanzen, wie Zellulose, Glyzerin, Stärke usf., mit einem Gemisch von konzentrierter Salpetersäure und Schwefelsäure erhält man neue Verbindungen, welche die Fähigkeit besitzen, durch Stoß oder Schlag mit der größten Heftigkeit zu explodieren. Man bezeichnet diese Substanzen als Nitroverbindungen, sie enthalten durchwegs die Nitrogruppe NO_2, die aus der Salpetersäure stammt. Die Schwefelsäure beteiligt sich an dem Nitrierungsvorgange nicht, sie hat nur den Zweck, das bei der Reaktion auftretende Wasser zu binden und dadurch die Salpetersäure vor Verdünnung zu bewahren.

Wird z. B. *Benzol*, ein Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung $C_6 H_6$ der Nitrierung unterworfen, so verläuft der folgende Prozeß:

$$C_6H_6 + NHO_3 = C_6H_5.NO_2 + H_2O$$
Benzol Salpetersäure Nitrobenzol Wasser.

Anders verläuft der Vorgang, wenn gewisse chemische Verbindungen, die man als *Alkohole* bezeichnet, nitriert werden. Der gewöhnliche Alkohol (Äthylalkohol) besitzt die Formel $C_2H_5.OH$, das mit dem Sauerstoffe zur Hydroxylgruppe verbundene Wasserstoffatom kann leicht durch Metalle, z. B. Natrium oder Kalium, doch auch durch Reste organischer Verbindungen ersetzt werden. Wird Äthylalkohol unter geeigneten Bedingungen mit Salpetersäure behandelt, so geht der folgende Prozeß vor sich:

$$C_2H_5.OH + HNO_3 = C_2H_5.O.NO_2 + H_2O$$
Äthylalkohol Salpetersäure Salpetersäure-Äthylester Wasser.

Die Nitrogruppe hängt hier also mit der Äthylgruppe C_2H_5 durch ein Sauerstoffatom zusammen und solche Verbindungen sind von den eigentlichen Nitroverbindungen, wie sie z. B. durch das oben erwähnte Nitrobenzol repräsentiert werden, wohl zu unterscheiden. Vielmehr sind die meisten in der Sprengtechnik verwendeten Nitroverbindungen Ester der Salpetersäure.

Auch die *Zellulose*, aus der z. B. die Baumwolle besteht, enthält nitrierbare Hydroxylgruppen, doch wird bei der Nitrierung nicht nur eine Nitrogruppe angelagert, sondern sechs, und sie ist als Zellulosehexanitrat $C_{12}H_{16}O_6(O.NO_2)_6$ anzusehen. Unter dem Mikroskope selbst ist Schießbaumwolle nicht von gewöhnlicher Baumwolle zu unterscheiden, doch weicht sie von ihr durch ihr sonstiges Verhalten, vor allem durch die Explodierbarkeit ab. Auch ist Schießbaumwolle in alkoholhaltigem Äther und Essigsäure löslich.

Zur *Darstellung* der *Schießbaumwolle* verwendet man reine, von Staub und Kapselstücken befreite Baumwolle, die man zunächst zur vollständigen Entfettung mit warmer, verdünnter Soda- oder Natronlösung behandelt und dann sorgfältig mit Wasser auswäscht. Zur Nitrierung dient ein Gemisch von 1 Teil konzentrierter Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1·516) und 3 Teilen konzentrierter Schwefelsäure (spezifisches Gewicht 1·842), in das man die Baumwolle einträgt; die Nitrierung vollzieht sich innerhalb weniger Minuten. Vielfach wird an Stelle der Nitrierung in Gefäßen auch die *Nitrierzentrifuge* von *Selwig* und *Lange* (Abb. 50) angewendet. Sie besteht im wesentlichen aus einer Zentrifuge mit gelochter Trommel *A*. Die Nitriersäure befindet sich in dem Gehäuse der Zentrifuge *B*, das die Trommel in einem ganz geringen Abstande umgibt. Das Innere des Gehäuses kommuniziert mit

dem Inneren der Trommel durch Löcher im Trommelmantel, so daß die Nitriersäure auch die Trommel füllt. Die Nitriersäure kann sowohl abgekühlt wie angewärmt werden. Zu diesem Zwecke besitzt das Gehäuse *B* einen Doppelmantel, durch dessen Zwischenmantel *C* je nach Bedarf kaltes oder warmes Wasser fließen gelassen wird. Die Spindel der Trommel läuft in festen Lagern, einem unteren Spurlager und einem Halslager, welches innerhalb der konischen Erhöhung *L* angeordnet ist, der Antrieb erfolgt mittels Riemenscheiben von unten.

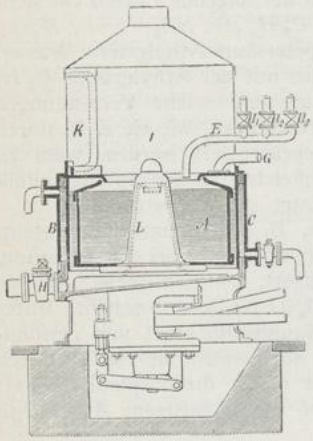

Abb. 50. Nitrierzentrifuge von Selwig und Lange.

Der Säurebehälter *B* besitzt einen geneigten Boden, an dessen tiefster Stelle die Ausflußöffnung, die durch den Hahn *H* verschlossen werden kann, sich befindet. Über dem Apparate befindet sich der Dunstfang I, dessen oberer Teil mit einem Exhaustor in Verbindung steht und mit einer Arbeitstüre *K* versehen ist. Dadurch wird einer Verunreinigung des Arbeitsraumes durch Säuredämpfe vorgebeugt. *G* ist ein Abzugsrohr, das die während des Schleuderns sich bildenden Säuredämpfe nach einem Exhaustor abführt, *E* ist das Säurezuflußrohr, das mittels der Hähne *H* mit dem Behälter für die Nitriersäure verbunden ist.

Mit der Nitrierzentrifuge wird in der Weise gearbeitet, daß man zunächst Nitriersäure durch das Rohr *E* einfließen läßt. Dann bringt man die zu nitrierende Baumwolle in die Trommel. Nach Beendigung der Nitrierung läßt man durch *H* die Säure abfließen und setzt nun die Trommel in rasche Rotation, wodurch der Rest der Säure abgeschleudert wird.

Die abgeschleuderte Baumwolle hält jedoch in den Kapillaren stets noch Säure zurück, die entfernt werden muß, weil sie sonst den Anlaß zur Selbstzersetzung der Schießbaumwolle bildet. Man besorgt dies durch gründliches Waschen in Holländern; dem Waschwasser wird meist etwas Pottaschelösung zugesetzt, um die Säure zu neutralisieren.

Zur Herstellung *gepreßter Schießbaumwolle*, wie sie z. B. als Ladung für Torpedos verwendet wird, muß die Schießbaumwolle zunächst gründlich zerkleinert werden, was in „Holländern" geschieht, sie besitzen die gleiche Einrichtung wie jene, die man zur Papierfabrikation verwendet. Hier wird die Schießbaumwolle gleichzeitig gründlich gewaschen und entsäuert und dann unter starkem Druck gepreßt.

Schießbaumwolle explodiert durch rasches Erhitzen auf etwa 175° und dann so rasch, daß sie, auf Schwarzpulver gelegt, dieses nicht entzündet. Auch durch starken Schlag oder Stoß wird sie zur Explosion gebracht, am sichersten durch Anwendung von Knallquecksilber.

Kollodiumwolle ist schwächer nitrierte Baumwolle (Zellulosetetranitrat, das sich leicht in Alkohol-Äther löst). Diese Lösung führt den Namen *Kollodium*, ferner wird sie zur Darstellung des Zelluloids und der Sprenggelatine verwendet.

Wir haben oben an einem Beispiele gezeigt, wie die Nitrierung eines Alkohols verläuft. Der Äthylalkohol, der nur eine *OH*-Gruppe enthält, ist ein sogenannter „einwertiger Alkohol", zum Unterschiede von solchen, die mehrere *OH*-Gruppen enthalten und „mehrwertige Alkohole" heißen.

Das zur Darstellung des Nitroglyzerins dienende *Glyzerin*, dessen Gewinnung wir im zweiten Bande besprechen werden, ist ein dreiwertiger Alkohol, d. h. es enthält drei Hydroxyl-(*OH*)-gruppen, es sind also drei Wasserstoffatome durch die Nitrogruppe vertretbar:

$$\begin{array}{l} CH_2.OH \;/ \\ | \\ CH\;.OH \\ | \\ CH_2.OH \;\backslash \end{array} + 3\,HNO_3 = \begin{array}{l} CH_2.ONO_2 \\ \\ CH\;.ONO_2 \\ \\ CH_2.ONO_2 \end{array} + 3\,H_2O$$

Glyzerin Salpetersäure Nitroglyzerin Wasser.

Durch Behandlung von Glyzerin mit Salpetersäure erhält man jedoch nicht nur nach dieser Formel Tri-Nitroglyzerin, also Glyzerin, in dem alle drei Hydroxylgruppen nitriert sind, sondern auch Mono- und Di-Nitroglyzerin. Für die Zwecke der Sprengtechnik ist aber vor allem das Tri-Nitroglyzerin wichtig und daher muß bei der Darstellung getrachtet werden, nur dieses eine Substitutionsprodukt zu erhalten.

Läßt man hochkonzentrierte Salpetersäure auf wasserfreies Glyzerin einwirken, so wird zwar anfangs nur Tri-Nitroglyzerin

gebildet, aber bei fortschreitender Reaktion entstehen auch Di- und Mono-Glyzerin, weil die Salpetersäure durch das abgespaltene Wasser verdünnt wird. Man muß daher Sorge tragen, das Wasser sofort zu beseitigen, und dies geschieht durch Mischen der Salpetersäure mit konzentrierter Schwefelsäure.

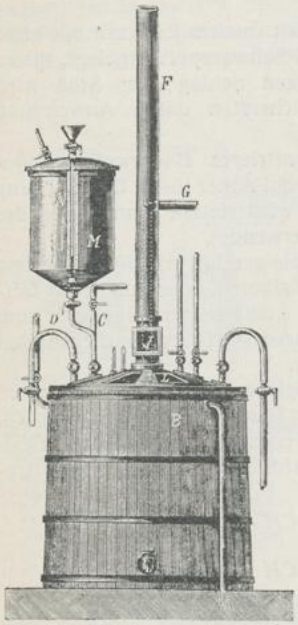

Abb. 51. Nitrierapparat zur Darstellung von Nitroglyzerin.

Die *Nitriersäure*, ein Gemisch von etwa 5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 3 Teilen Salpetersäure, wird in den Nitroglyzerinfabriken in der Regel zunächst in ein hochstehendes Reservoir gehoben und fließt von hier nach den *Nitrierapparaten*. Ein solcher Apparat neuerer Konstruktion besitzt nach *O. Guttmann* die folgende Einrichtung:

Das Säuregemisch, meist 450 *kg* Schwefelsäure und 250 *kg* Salpetersäure für je 100 *kg* Glyzerin, wird in einem großen eisernen Gefäße hergestellt. Von hier gelangt es durch einen Kühlkasten in ein Vorratsgefäß oder in Montejus, durch komprimierte Luft wird es dann in die Nitriergefäße befördert. Diese Apparate (Abb. 51) bestehen aus einem aus zinkfreiem Blei verfertigten Gefäße *A*, das in einem Holzbottich *B* steht; sie sind mit einer Anzahl von Luftzuführungsröhren *C*, Kühlschlangen *D*, einem Dunstabzugsrohre *F*, Thermometer *E* und Einlaufrohren für die Säure *G* und Glyzerin *H* ausgestattet. Der Deckel kann abgehoben werden, während der Arbeit ist er jedoch mit Zement oder Leinölkitt abgedichtet. In dem Rohre *F* ist ein Schauglas *J* eingesetzt. Der Boden des Apparates ist nach einer Seite geneigt, am tiefsten Punkte befindet sich der Ablaßstutzen mit einem Hahne aus Ton. Die Glasscheiben *L* dienen dazu, die Vorgänge im Apparate zu beobachten. Er steht oberhalb einer Leitung, durch die man

den ganzen Inhalt sehr rasch in einen großen Wasserbehälter abfließen lassen kann, soferne die Gefahr der Explosion auftritt und die Temperatur im Reaktionsgemisch bedenklich steigt.

Um dies zu verhüten, wird während der Arbeit anhaltend gekühlt, und zwar durch Wasser, das sowohl die Kühlschlangen wie den Zwischenraum zwischen Bleigefäß und Holzmantel durchfließt. Das Glyzerin wird tropfenweise in das abgekühlte Säuregemisch einfließen gelassen, wobei die Temperatur 30° nicht überschreiten darf. Zur Aufnahme des Glyzerins dient der mit der Ablesevorrichtung *N* versehene schmiedeeiserne Zylinder *M*, in den durch *O* Druckluft eingelassen wird. Sie preßt das Glyzerin durch das Rohr *H* bis auf den Boden des Nitriergefäßes. Die sich entwickelnden Dämpfe von salpetriger Säure werden durch *F* abgeleitet und am besten in einem *Lunge-Rohrmann*schen Plattenturme absorbiert.

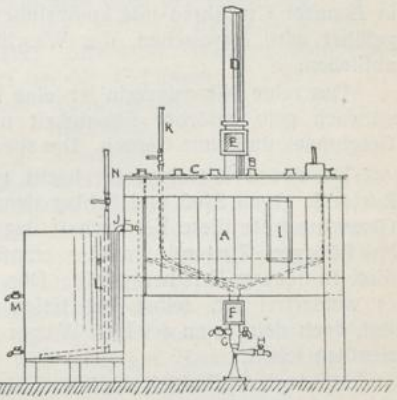

Abb. 52. Scheidetrichter zur Nitroglyzerinfabrikation.

Nach beendeter Nitrierung wird das Nitroglyzeringemisch behufs Trennung des Nitroglyzerins von der Säure nach dem *Scheidetrichter* fließen gelassen, wo es zunächst zur Trennung beider Flüssigkeiten einige Zeit ruhig stehen bleibt. Diese Scheidetrichter (Separatoren) sind große, viereckige, trichterförmige Bleigefäße, an deren einer Seite ein Glasfenster eingesetzt ist; sie sind durch einen Glasdeckel verschlossen. Von der tiefsten Stelle des Separators geht ein mit einem gläsernen Einsatze versehenes und durch einen Tonhahn verschließbares Bleirohr ab. Die Einrichtung solch eines Scheideapparates zeigt Abb. 52. Er besteht aus einem viereckigen Bleigefäße mit konisch verlaufendem Boden, das von einem starken Holzgestelle *A* getragen wird. *B* und *C* sind Querstäbe und Bleiplatten, die es nach oben abschließen. Gase können durch die mit dem

Schauglase *E* versehene Röhre *D* abziehen. Durch den Deckel reicht ein Thermometer in die Flüssigkeit, ferner ist ein Rohr zum Zufließenlassen des vom Nitrierapparate kommenden Gemenges vorhanden. Das an der tiefsten Stelle anschließende Rohr trägt das Schauloch *F* und setzt sich in das Rohr *G* fort, das mit zwei oder drei Hähnen *H* versehen ist.

Ist das Nitrierungsgemisch eingelassen, so überläßt man es zunächst der Ruhe, worauf das Nitroglyzerin durch *J* nach *L* abgelassen wird, derart, daß auf der Abfallsäure nur mehr wenig Nitroglyzerin schwimmt. Dieses wird mittels der Hähne *G* und *H* von der Säure getrennt. Das Nitroglyzerin wird dann in *L* unter Umrühren mit komprimierter Luft, die durch *N* eingeführt wird, gewaschen, das Waschwasser läßt man durch *M* abfließen.

Das reine Nitroglyzerin ist eine farblose oder doch nur sehr schwach gelb gefärbte Flüssigkeit mit süßlichem, brennendem Geschmack und ohne Geruch. Das spezifische Gewicht beträgt 1·6.

Da das Trinitroglyzerin leicht gefriert und im gefrorenen Zustande gegen Stoß und Schlag ziemlich empfindlich ist, andere Glyzerinnitrate diese Eigenschaft dagegen nicht zeigen und auch im flüssigen Zustande minder empfindlich sind, werden auch diese in neuerer Zeit hergestellt. Das *Dinitrat* z. B. wird, solange es wasserfrei ist, selbst bei tiefen Wintertemperaturen nicht fest, doch zieht es an der Luft Wasser an und friert dann ebenfalls ziemlich leicht.

Minder empfindlich und auch leichter herzustellen ist das *Tetranitroglyzerin*

$$\begin{matrix} C_5H_3\,(O\,.\,NO_2)_2 \\ C_5H_3\,(O\,.\,NO_2)_2 \end{matrix} \Big\rangle\, O$$

das durch Nitrieren von Diglyzerin dargestellt wird. Das *Diglyzerin* entsteht durch Polymerisation von 2 Molekülen Glyzerin und Austritt von einem Molekül Wasser. Es genügt, wenn das zu nitrierende Glyzerin einen Zusatz von 20 bis 25% Diglyzerin erhält, um ein gegen Kälte genügend unempfindliches Nitroglyzerin zu erhalten.

Durch Nitrierung von *Chlorhydrin* erhält man *Dinitromonochlorhydrin*, $C_3H_5Cl.\,(O\,.\,NO_2)_2$, das nicht hygroskopisch ist und selbst bei Temperaturen von — 30° nicht gefriert. Es löst sich leicht in Trinitroglyzerin, und ein Zusatz von 20% genügt, um das Nitroglyzerin unter nicht allzu extremen Verhältnissen

ungefrierbar zu machen (D. R.-P. Nr. 183.400). Da das Dinitromonochlorhydrin außerdem weit weniger empfindlich ist als das Nitroglyzerin, findet es auch praktische Anwendung. Nitrierte Chlorhydrine dürfen in Mengen bis zu 200 *kg* auf den deutschen Eisenbahnen versendet werden, während der Transport von Nitroglyzerin überhaupt untersagt ist.

Das Nitroglyzerin explodiert, wenn es auf 280° erwärmt wird, oder durch heftigen Stoß, oder endlich durch den heftigen und plötzlichen Druck, welchen die Explosion eines mit ihm in Berührung stehenden kräftigen Knallpräparates ausübt.

Nach den Untersuchungen von *Sarran* und *Vieille* zerfällt das Nitroglyzerin bei der Explosion nach der Gleichung:

$$2\,C_3H_5(O.NO_2)_3 = 6\,CO_2 + 6\,N + 5\,H_2O + O$$

Nitroglyzerin Kohlensäure Stickstoff Wasser Sauerstoff.

1 *g* Nitroglyzerin liefert bei der Explosion:

295 *cm*³ Kohlensäure,
147 „ Stickstoff,
25 „ Sauerstoff,

bei Nullgrad und 760 *mm*, es entstehen sonach 467 *cm*³ Gase; der Gasdruck beträgt rund 10.000 Atmosphären.

Um die Empfindlichkeit des Nitroglyzerins herabzusetzen und zugleich die mit der Anwendung flüssiger Sprengstoffe verbundenen Nachteile zu vermeiden, wird es in Form von Gurdynamiten oder von Sprenggelatine verwendet.

Gurdynamite oder kurzweg *Dynamite* genannt, werden durch Mengen von Nitroglyzerin mit Kieselgur (Diatomeenerde) hergestellt, meist wird 1 Teil Kieselgur mit 3 Teilen Sprengöl gemengt. Ist alles Nitroglyzerin aufgesaugt, so drückt man die Masse durch Siebe und formt sie dann in Papierhülsen zu Dynamitpatronen. Das Dynamit ist eine teigartig-plastische Masse, es läßt sich ebenso wie Nitroglyzerin zur Explosion bringen, hält aber das Nitroglyzerin so fest, daß es selbst durch starken Druck nicht ausfließt.

Das Dynamit gehört zu den nitroglyzerinhaltigen Sprengstoffen mit einem chemisch unwirksamen Aufsaugestoffe, weil sich die Kieselgur an der Explosion nicht beteiligt. Es werden jedoch auch Dynamite mit chemisch wirksamen Aufsaugestoffen hergestellt, wobei sich diese Aufsaugesubstanz in verschiedener Weise betätigen kann. Um die Wirkung des Sprengmittels zu vermehren, kann man dem Aufsaugestoff eine solche Zusammensetzung erteilen, daß er die Verbrennung befördert, anderseits

wird für bestimmte Zwecke Wert darauf gelegt, gerade das Umgekehrte zu erreichen, d. h. die Explosion des Sprengöles zu verlangsamen und die Wirkung in eine mehr treibende, stoßende zu verwandeln.

Zur ersten Gruppe gehört beispielsweise der *Lithofrakteur*, ein Gurdynamit, der jedoch auch andere wirksame Substanzen, wie Kohle, Barytsalpeter, Braunstein, Schwefel etc. enthält. Die Dynamite Nr. 2, 3 und 4 sind Gemenge von Salpeter und kohlenstoffhaltigen Körpern, wie z. B. Holzmehl, die neben Kieselgur oder ausschließlich als aufsaugende Substanz für das Nitroglyzerin dienen. Diese Dynamite sind folgendermaßen zusammengesetzt:

	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4
Nitroglyzerin	60	70	50
Kieselgur	10	—	—
Holzstoff	10	20	15
Bariumnitrat	20	10	35

Der wichtigste nitroglyzerinhaltige Sprengstoff mit chemisch wirksamem Aufsaugestoffe ist jedoch die *Sprenggelatine* oder Gelatine-Dynamit, deren Darstellung auf der Tatsache beruht, daß die niederen Nitrierungsstufen der Zellulose wie die Kollodiumwolle in Äther löslich sind. Da nun das Nitroglyzerin ebenfalls ein zusammengesetzter Äther oder Ester ist, so wird Kollodiumwolle auch von ihm gelöst. Ein halbes Prozent Kollodiumwolle genügt, um das Nitroglyzerin in eine dicke, sulzige Masse zu verwandeln, und 8%, welche Menge gewöhnlich angewendet wird, gestatten die Bereitung eines zähen, festen und hornartigen Körpers, der mit dem Messer geschnitten und geformt werden kann. Man stellt die Sprenggelatine durch Erwärmen von Nitroglyzerin auf etwa 60° her, indem man Nitrozellulose bis zur Entstehung einer festen Masse einmengt.

Um die Sprenggelatine besser verwendbar zu machen, stellt man meist aus ihr die Gelatinedynamite dar. Sie bestehen aus Sprenggelatine mit etwa 3% Kollodiumwolle und einem Zumischpulver, das aus Salpeter, Holzmehl und Soda zusammengesetzt ist. Dieses Zumischpulver vermag die Sprenggelatine aufzusaugen, sie kann dann leicht patroniert werden.

Die *Wetterdynamite* bezwecken die Schlagwettergefahr in Kohlengruben herabzusetzen, weil bei Verwendung von Schwarzpulver oder gewöhnlichen Dynamiten häufig Entzündungen der

„schlagenden Wetter“ verursacht werden. Diese „schlagenden Wetter“ entstehen durch das Auftreten von Methan, das sich der Luft beimengt und dann ein explosibles Gemisch bildet. Auch Kohlenstaub, der in der Luft in feiner Verteilung vorhanden ist, entzündet sich leicht und die Verbrennung, die sich rasch fortpflanzt, nimmt einen explosionsähnlichen Charakter an. Es hat sich nun ergeben, daß alle Explosivstoffe, deren Entzündungstemperatur unter 2200° liegt, schlagende Wetter nicht zu zünden vermögen. Zu diesen Explosivstoffen gehören alle, die salpetersaures Ammon enthalten, man erreicht jedoch den gleichen Zweck, wenn man dem Dynamit Kristallsoda oder schwefelsaures Natrium beimengt, deren hoher Gehalt an Kristallwasser bei der Explosion die Temperatur der auftretenden Flammen herabsetzt. Auch Magnesiumsulfat wird für den gleichen Zweck verwendet. Als ganz sicher gilt z. B. das *Karbonit*, es enthält:

Nitroglyzerin	25·0%
Barytsalpeter	1·0%
Kalisalpeter	34·0%
Holzmehl	10·0%
Roggenmehl	29·5%
Soda	0·5%

Rauchlose oder *rauchschwache Pulver* werden nach verschiedenen Verfahren hergestellt. So löst man beispielsweise hoch nitrierte Zellulose in Essigäther, wodurch sie die Beschaffenheit einer gelatineähnlichen Masse annimmt, und walzt sie zu dünnen Platten aus, die nach dem Trocknen in Form dünner, kleiner, viereckiger Blättchen ausgestanzt werden. So besteht *Nobels Ballistit* aus gleichen Teilen Nitroglyzerin und Kollodiumwolle mit einem Zusatze von 1 bis 2% Anilin oder Diphenylamin. *Cordit* enthält:

Nitroglyzerin	58 Teile,
Nitrozellulose	37 Teile,
Vaselin	5 Teile, alles gelöst in
Azeton	19 Teilen.

Andere rauchschwache Pulversorten bestehen nur aus Nitrozellulosen, eine dritte Klasse endlich wird aus Nitrozellulose und einem Nitroderivate eines der armomatischen Reihe angehörenden Kohlenwasserstoffes erzeugt, wie z. B. das *Du Pont-Pulver*, das aus Nitrozellulose und Nitrobenzol besteht.

Knallquecksilber, das zum Füllen der Zündhütchen verwendet wird, durch die man die Sprengstoffe zur Explosion bringt, besitzt

die Formel $C_2 N_2 HgO_2 + H_2 O$. Es wird durch Auflösen von Quecksilber in Salpetersäure und Eingießen von Alkohol in die Flüssigkeit hergestellt. Es bildet weiße Kristallmassen, die auf 186° erhitzt oder durch Schlag mit großer Heftigkeit explodieren. Mit 90% Wasser gemischt, läßt es sich ohne Gefahr verreiben, dem Brei wird dann noch Salpeter und Schwefel zugesetzt, worauf man kleine Partien dieser Masse in die aus gewalztem Kupfer hergestellten Zündhütchen einträgt. 1 *kg* Knallquecksilber reicht zur Füllung von mehr als 40.000 Zündhütchen hin.

8. Zyanverbindungen.

Das Zyan, *CN*, verhält sich in mancher Beziehung wie ein Element und besitzt vielfache Ähnlichkeit mit den Halogenen Chlor, Brom, Jod und Fluor. Es bildet wie diese mit Wasserstoff eine Säure, den Zyanwasserstoff, *HCN*, oder Blausäure, mit den Alkalimetallen Salze, wie Zyankalium und Zyannatrium und ebenso, wie die Halogene, unlösliche Silbersalze. Solche Verbindungen, die sich ähnlich wie ein Element verhalten und Verbindungen bilden, ohne ihre Beschaffenheit zu ändern, werden als „Radikale" bezeichnet.

Die Verbindungen des Zyans sind vielfach technisch hochwichtige Körper. Das Zyankalium dient zur Herstellung von Bädern für galvanostegische Arbeiten und wird in großen Mengen zur Extraktion des Goldes verwendet, das gelbe und das rote Blutlaugensalz, Ferro- bzw. Ferrizyankalium, bilden unter gewissen Bedingungen prächtige blaue Farbstoffe. Die Schwefelzyanverbindungen, kurzweg Rhodansalze genannt, wie das Rhodankalium *KCNS* werden in der Färberei als Beizen und zu anderen Zwecken benützt.

a) Ferrozyanverbindungen.

Früher war das gelbe Blutlaugensalz fast die einzige Quelle zur Darstellung von Zyanverbindungen. Man bereitete es durch Zusammenschmelzen von Pottasche mit Eisen und stickstoffhaltigen Abfällen, wie Blut, Leder, Hornspänen, Wolle usf. Die Schmelzoperation wurde in eisernen Kesseln vorgenommen, in denen man zuerst die Pottasche schmolz und dann die Rohstoffe eintrug. Die erstarrte Schmelze wurde mit Wasser ausgelaugt und die Lösung durch Kristallisation weiter gereinigt. Aus dem gelben Blutlaugensalz lassen sich dann durch verhältnismäßig

einfache Operationen, z. B. durch bloßes Erhitzen oder besser durch Schmelzen mit Pottasche, Zyanide darstellen.

In neuerer Zeit hat man diesen Weg zur Darstellung von Zyanverbindungen bzw. Blutlaugensalz ganz verlassen und gewinnt die Hauptmenge aller Zyanverbindungen aus der Steinkohle, bzw. aus dem bei der trockenen Destillation entstehenden Leuchtgase aus der *Gasreinigungsmasse.* In ihr sammeln sich außer Schwefel und anderen Körpern auch Zyanverbindungen an, doch ist ihr Gehalt an Zyanverbindungen, je nach der Dauer des Gebrauches, der Art der Kohlen und der Höhe der Vergasungstemperatur, und auch je nach dem zur Reinigung des Gases verwendeten Materiale der Gehalt an Schwefel, Ammonverbindungen, dem durch Umsetzung des Ferrozyankaliums mit Eisenoxydsalzen entstehenden Berlinerblau und Rhodanverbindungen, sehr wechselnd. Wie groß diese Unterschiede sein können, zeigt die folgende Zusammenstellung von *Esop.*

Herkunft der Masse	Rhodan	Gehalt an Blutlaugensalz	Ammon
Stuttgart	0·85	3·51	1·03
Leipzig	1·62	4·42	2·06
Leipzig	1·98	4·51	2·31
Ulm	1·05	5·43	1·42
Pforzheim	2·32	4·37	2.43
Heilbronn	3·52	4·84	3·21
Nürnberg	3·72	4·53	1·24
Zürich	4·07	3·87	1·64
Mainz I	3·87	4·07	2·23
Mainz II	4·25	4·38	2·26
Wiesbaden	1·12	8·27	0·23
Remscheid	4·06	9·03	2·42

Das Ferrozyan ist in den Gasreinigungsmassen zum Teil als Berlinerblau, meist aber als in Wasser unlösliche Doppelverbindung mit Ammon enthalten.

Für die weitere Verarbeitung ist natürlich ein nach Möglichkeit hoher Gehalt an Ferrozyan erwünscht, deshalb muß bei der Gasreinigung die Verwendung indifferenter Körper vermieden werden. Je reiner das meist verwendete Raseneisenerz ist, desto höher wird der Gehalt der für die chemische Technik so hoch-

wichtigen Stoffe in der ausgenutzten Reinigungsmasse sein. Allerdings geht ein Teil der wertvollen Bestandteile verloren, wenn man die gebrauchte Masse nicht gleich verarbeitet oder sie, wie es früher häufig geschah, im Freien, ohne Schutz gegen Regen, lagern ließ. Durch Lagerung in hohen Haufen kann sich der Schwefel entzünden, dabei wird das Rhodan zerstört, jedoch der Gehalt an Ferrozyan erhöht.

Die Verarbeitung der Gasreinigungsmassen wird nach *v. Helmolt* (Dammer, Handbuch der chemischen Technologie) folgendermaßen durchgeführt: Zunächst wird die Gasreinigungsmasse durch Auslaugen mit Wasser von den löslichen Salzen befreit. Die zurückbleibende Masse enthält neben Eisenoxyd noch Schwefel und Berlinerblau, bzw. die erwähnte ammonhaltige Doppelverbindung. Durch Behandeln mit einem Alkali würde zwar das Berlinerblau zerstört, gleichzeitig aber auch der Schwefel gelöst werden. Man hat deshalb die mit Wasser ausgelaugte Masse erst durch Extraktion mit Schwefelkohlenstoff vom Schwefel befreit und dann weiter auf Ferrozyanverbindungen verarbeitet, oder man hat die Menge des zur Aufschließung nötigen Alkalis oder der alkalischen Erden so gering bemessen, daß sie nur gerade zur Umsetzung des Berlinerblaus hinreichte. Dadurch sollen fast keine Schwefelverbindungen in Lösung gehen. Von der Zersetzung mit Alkali mußte man des hohen Preises wegen ganz absehen und statt dessen Kalk verwenden. Doch bleibt beim Kochen der Gasrückstände mit Kalkmilch ein großer Teil des Zyans in unlöslicher Form zurück. *Kunheim* und *Zimmermann* versuchten eine vollständige Aufschließung durch Mischen der nach dem Auslaugen mit Wasser wieder lufttrocken gewordenen Massen mit trockenem, pulverförmigen Ätzkalk zu erzielen. Der Kalk löscht sich durch das in den Massen enthaltene Wasser und bei der innigen Mischung soll eine vollständige Aufschließung mit der theoretisch erforderlichen Kalkmenge erzielt werden.

Kunheim und *Zimmermann* gaben zwei Wege zur weiteren Verarbeitung der mit Kalk gemischten Masse an. Nach dem einen Verfahren wird das Gemisch in geschlossenen, mit einem Rührwerke versehenen Apparate auf 40 bis 100° erhitzt und dadurch das Ammon abdestilliert. Dann wird die Masse mit Wasser methodisch ausgelaugt und dadurch eine verhältnismäßig konzentrierte Lauge von Ferrozyankalzium erhalten.

Nach dem anderen Verfahren unterwirft man das Gemisch direkt einer methodischen Auslaugung mit Wasser, worauf die

stark alkalische Lauge mit Säure sorgfältig neutralisiert und dann aufgekocht wird. Dadurch scheidet sich Ferrozyankalzium-Ammonium aus, das durch Behandlung mit Kalk in geschlossenen Gefäßen von Ammoniak befreit und dadurch in reines Ferrozyankalzium verwandelt wird. Durch Umsetzung mit Pottasche könnte man aus den Laugen Ferrozyankalium herstellen, doch läßt sich die Hälfte der Pottasche durch das viel billigere Chlorkalium ersetzen und gleichzeitig auch eine Reinigung der Laugen dadurch erzielen, daß man zunächst das Doppelsalz Ferrozyankalzium-Kalium darstellt. Zu diesem Zwecke werden die Ferrozyankalziumlaugen zunächst eingedampft und dann entweder noch warm oder auch in der Kälte mit der berechneten Menge Chlorkalium versetzt:

$$\underset{\text{Ferrozyankalzium}}{Ca_2\ Fe(CN)_6} + \underset{\text{Chlorkalium}}{2\,KCl} = \underset{\text{Ferrozyankalzium-Kalium}}{Ca\,K_2\,Fe\,(CN)_6} + \underset{\text{Chlorkalzium.}}{Ca\,Cl_2}$$

Das sich ausscheidende Doppelsalz wird abfiltriert und von der Mutterlauge durch Auswaschen befreit. Durch Kochen mit einer Lösung von Kaliumkarbonat wird dann das Doppelsalz in Blutlaugensalz, Ferrozyankalium, übergeführt.

In neuerer Zeit ist insoferne eine Verbesserung der Verarbeitung der Gasreinigungsmassen zu verzeichnen, als man die gemeinsame Absorption von Blausäure und Schwefelwasserstoff aus dem Gas durch feste Massen vielfach verließ und an ihrer Stelle die Befreiung des Leuchtgases von Zyan durch Aufschwemmungen von Eisenoxydulverbindungen besorgt. Dies wird entweder unter ausschließlicher Mitwirkung des im Rohgase enthaltenen Ammons oder außerdem unter Mitwirkung von Alkalien oder Erdalkalien durchgeführt.

Wird nach dem ersten Verfahren, also bloß unter Mitwirkung des im Rohgase enthaltenen Ammons gearbeitet, so wäscht man das teerfreie Rohgas mit einer kaltgesättigten Eisenvitriollösung, die im Liter 280 *g* kristallisiertes Eisensulfat enthält. Durch die Einwirkung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff entstehen zunächst Ammonsulfat und Eisenhydroxyd neben Schwefeleisen, woraus sich durch Einwirkung von Blausäure ammonhaltige Eisenzyanverbindungen bilden. Der sich abscheidende braungelb gefärbte Zyanschlamm enthält nach *Bertelsmann* (Chemische Technologie der Neuzeit) 18 bis 20% Zyan. Man kocht ihn nach

Zusatz von etwas Eisensulfatlösung mit direktem Dampf in einem geschlossenen, mit einem Rührwerk versehenen Kocher und verdichtet die überdestillierenden ammonhaltigen Dämpfe. Ist das Ammon entfernt und alles Zyan unlöslich geworden, so preßt man den Schlamm in einer Filterpresse ab. Die Preßkuchen enthalten etwa 40% Zyan, sie werden durch Kochen mit Kalkmilch aufgeschlossen, die Lösung wird mit Chlorkalium gefällt und das ausfallende Kalium-Kalziumdoppelsalz durch Kochen mit Kaliumkarbonat in gelbes Blutlaugensalz übergeführt, das man kristallisieren läßt.

Rotes Blutlaugensalz, Ferrizyankalium, wird durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von gelbem Blutlaugensalz dargestellt:

$$K_4 Fe(CN)_6 + Cl = K_3 Fe_2 (CN)_6 + KCl$$

Ferrozyankalium Chlor Ferrizyankalium Chlorkalium.

Man erhält es auch durch Überleiten von Chlor über gepulvertes gelbes Blutlaugensalz, und zwar solange, bis eine Probe mit Eisenchlorid nicht mehr blau gefällt, sondern nur braun gefärbt wird.

Über die Darstellung blauer Farbstoffe aus Ferro- und Ferrizyankalium (Berlinerblau etc.) wird im Abschnitte „Mineralfarben" die Rede sein.

b) Zyanalkalien.

Zyanalkalien können auf verschiedene Weise dargestellt werden, wobei meist Ferrozyankalium das Ausgangsmaterial bildet. Man erhält es daraus, allerdings unter Verlust eines Teiles des Zyans, durch einfaches Erhitzen, besser nach *Liebigs* Vorschlag durch Schmelzen mit kohlensaurem Kalium:

$$K_4 Fe(CN)_6 + K_2 CO_3 = 5\,KCN + KCNO + CO_2 + Fe$$

Ferrozyankalium Kaliumkarbonat Zyankalium Zyansaures Kalium Kohlensäure Eisen.

Setzt man gleichzeitig Kohle zu, so wird ein Teil des zyansauren Kaliums zu Zyankalium reduziert. In jenen Fällen jedoch, wo ein Gehalt des Zyankaliums an Zyannatrium nicht störend wirkt, wird die Umsetzung am besten mit metallischem Natrium durchgeführt. Man schmilzt das Ferrozyankalium mit Natrium zusammen, wobei die folgende Umsetzung stattfindet:

$$K_4 Fe(CN)_6 + 2\,Na = 4\,KCN + 2\,NaCN + Fe$$

Ferrozyankalium Natrium Zyankalium Zyannatrium Eisen.

Aus *Melasseschlempe* lassen sich Zyanverbindungen durch trockene Destillation darstellen, wobei sich die in der Schlempe enthaltenen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, wie Betain, Trimethylglykokoll etc. bei etwa 1000° unter Bildung von Blausäure spalten.

Auch *Ammoniak* kann nach verschiedenen Verfahren in Zyanide übergeführt werden. So bildet sich Zyanwasserstoff durch Behandlung glühender Gemische von Alkalikarbonat und Holzkohle, das bedeutungsvollste Verfahren stamt jedoch von *Castner* und wird von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt a. M. ausgeführt. Man stellt zunächst durch Über- oder Durchleiten von trockenem Ammoniak durch geschmolzenes Natriummetall Natriumamid her:

$$2\,NH_3 + 2\,Na = 2\,NH_2.Na + H_2$$

Ammoniak Natrium Natriumamid Wasserstoff.

Wird das Natriumamid mit fein verteiltem Kohlenstoff geschmolzen, so geht es in Natriumzyanamid über:

$$2\,NH_2.Na + C = Na_2\,N_2\,C + H_2$$

Natriumamid Kohlenstoff Natriumzyanamid Wasserstoff.

Wird das Natriumzyanamid mit Kohlenstoff bei 750 bis 800° geschmolzen, so nimmt es Kohlenstoff auf und geht in Zyannatrium über:

$$Na_2\,N_2\,C + C = 2\,Na\,CN$$

Natriumzyanamid Kohlenstoff Zyannatrium.

Wichtig sind endlich jene Verfahren, bei denen Zyanverbindungen unter Verwendung des *atmosphärischen Stickstoffes* erhalten werden. Dies ist durch Darstellung von *Nitriden*, wie Titannitrid oder Magnesiumnitrid möglich, Magnesiumnitrid liefert z. B. durch Erhitzen mit Natriumkarbonat und Kohle Zyannatrium:

$$Mg_3\,N_2 + Na_2\,CO_3 + C = 2\,Na\,CN + 3\,Mg\,O$$

Magnesiumnitrid Natriumkarbonat Kohlenstoff Zyannatrium Magnesia.

Die größte Bedeutung für die Darstellung von Zyaniden aus Luftstickstoff dürfte jedoch der *Kalkstickstoff* erlangen, dessen Verwendung zur Gewinnung von Ammoniak wir schon gedachten. Er wird aus Kalziumkarbid durch Überleiten von Stickstoff erhalten, kann aber auch direkt und in einer Operation aus Kalk, Kohle und Stickstoff im elektrischen Ofen gewonnen werden.

Kalkstickstoff ist Kalziumzyanamid CaN_2C. Er enthält, da der technische Kalkstickstoff unrein ist, 19 bis 24% Stickstoff und etwa im Mittel:

Kalziumzyanamid . . .	57%
Kalziumoxyd	21%
Kohlenstoff	14%
Siliziumoxyd	2%
Eisen	4%

Trägt man Kalziumzyanamid bzw. Kalkstickstoff in geschmolzenes Chlornatrium ein, so bildet sich Zyankalzium, das durch Säuren zersetzt wird. Die entweichende Blausäure wird dann in Zyankalium oder Zyannatrium übergeführt. Ein anderer Weg besteht darin, aus dem Kalziumzyanamid durch Auskochen mit Wasser zunächst Dizyandiamid darzustellen:

$$\underset{\text{Kalziumzyanamid}}{2\,CaN_2C} + \underset{\text{Wasser}}{4\,H_2O} = \underset{\text{Dizyandiamid}}{(CN.NH_2)_2} + \underset{\text{Kalziumhydroxyd.}}{2\,Ca(OH)_2}$$

Schmilzt man es mit Alkalikarbonaten, so geht es in Zyannatrium über:

$$\underset{\text{Dizyandiamid}}{(CN.NH_2)_2} + \underset{\text{Natriumkarbonat}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{2\,C} = \underset{\text{Zyannatrium}}{2\,CNNa}$$
$$+ \underset{\text{Ammoniak}}{NH_3} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H} + \underset{\text{Kohlenoxyd}}{3\,CO} + \underset{\text{Stickstoff.}}{N}$$

c) Rhodanverbindungen.

Rhodanverbindungen können am einfachsten durch Schmelzen von Zyanalkaliverbindungen mit Schwefel oder durch Kochen ihrer wässerigen Lösungen mit Schwefel dargestellt werden. Auch aus Blausäure und Schwefelammonium bildet sich Rhodanammonium:

$$\underset{\text{Blausäure}}{CNH} + \underset{\text{Schwefelammonium}}{(NH_4)_2S_2} = \underset{\text{Rhodanammonium}}{NH_4CNS} +$$
$$+ \underset{\text{Ammoniumsulfhydrat.}}{NH_4HS}$$

Die größte Menge von Rhodansalzen wird jedoch ebenfalls aus dem Leuchtgase gewonnen. Man laugt die Gasreinigungsmassen mit Wasser aus und läßt die Lösungen kristallisieren, wobei eine Trennung des Ammoniumrhodanids von schwefelsaurem Ammon und Chlorammon stattfindet. Verdünnte Lösungen fällt man auch mit Kupfersulfat, wodurch das Rhodan als *Kupferrhodanür* gefällt wird, doch muß auch ein Reduktionsmittel, wie

Schwefeldioxyd oder Eisensulfat zugegen sein. Aus dem Kupferrhodanür lassen sich durch Umsetzung mit Schwefelalkalien leicht andere Rhodansalze darstellen.

Rhodanquecksilber hat die Eigenschaft, sich entzündet unter Ausstoßung von Quecksilberdämpfen zu zersetzen und dabei ein großes Volumen einzunehmen. Man benützte dies zur Herstellung eines Spielzeuges, der „Pharaoschlangen", doch ist ihr Verkauf mit Recht verboten worden.

9. Phosphor und Phosphate.

Der Phosphor spielt in doppelter Hinsicht eine bedeutsame Rolle. Er ist — abgesehen von der Verwendung zu anderen Zwecken — der wesentliche Bestandteil unserer Zündhölzchen und ein nie fehlender Bestandteil der Knochen und Pflanzenaschen. Für die Ernährung der Pflanzen besitzt er mithin die größte Bedeutung und um Höchsternten zu erzielen, muß Phosphor in Form leicht löslicher Verbindungen den Kulturpflanzen zugeführt werden. Diese Erkenntnis, die wir *Liebig* verdanken, führte zur Entwickelung einer wichtigen Industrie, zur Erzeugung künstlicher phosphorsäurehaltiger Düngemittel.

a) Phosphor.

Das wichtigste Ausgangsmaterial für die Darstellung des Phosphors bildeten früher die Knochen, nachdem man aus ihnen das Fett und den Leim gewonnen hat. Dann wurden sie zur Zerstörung der noch vorhandenen organischen Substanz durch Kalzinieren in „*Knochenasche*" verwandelt, die hauptsächlich aus phosphorsaurem Kalk und phosphorsaurer Magnesia besteht. Das folgende Beispiel zeigt die Zusammensetzung zweier Knochenaschen:

	I	II
Phosphorsaurer Kalk	83·07%	84·39%
Phosphorsaure Magnesia . . .	2·98%	2·15%
Kohlensaurer Kalk	10·07%	9·42%
Fluorkalzium.	3·88%	4·05%

In den Knochen ist die Phosphorsäure als Trikalziumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$ enthalten, das schwer reduzierbar ist. Man führte es daher durch Aufschließung mit Schwefelsäure zunächst in saures Kalziumphosphat über:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2\,H_2SO_4 + 2\,CaSO_4 +$$
Trikalziumphosphat Schwefelsäure Kalziumsulfat
$$+ CaH_4(PO_4)_2$$
saures Kalziumphosphat.

Mengt man das saure Kalziumphosphat mit Kohle und erwärmt, so geht es in Kalziummetaphosphat über:

$$CaH_4(PO_4)_2 = Ca(PO_3)_2 + H_2O$$
Saures Kalziumphosphat Kalziummetaphosphat Wasser.

Steigert man dann die Temperatur bis zur Weißglut, so wird durch den Kohlenstoff das Kalziummetaphosphat teilweise zu Phosphor reduziert:

$$3\,Ca(PO_3)_2 + 5\,C_2 = Ca\,3(PO_4)_2 +$$
Kalziummetaphosphat Kohlenstoff Trikalziumphosphat
$$+ 10\,CO + 4\,P$$
Kohlenoxyd Phosphor.

Der Prozeß wurde in der Weise durchgeführt, daß man die Knochenasche mit Kammersäure in großen hölzernen Bottichen behandelte, die Lösung von saurem Kalziumphosphat vom Gips trennte, sie zur Syrupdicke eindampfte, mit Holzkohle oder Koks mischte und dann nach dem Trocknen der Destillation unterwarf. Die Destillation wurde in kleinen flaschenförmigen Tonretorten durchgeführt, die ähnlich wie in einem belgischen Zinkofen angeordnet waren. Der überdestillierende Phosphor wird in heißem Wasser aufgefangen, damit er gleich zusammenschmilzt. Der Rohphosphor wird dann noch weiter gereinigt.

Wie aus der oben mitgeteilten Gleichung hervorgeht, ist es nach diesem Verfahren nicht möglich, die Gesamtmenge des in der Knochenasche enthaltenen Phosphors auszubringen, auch hat das Verfahren den Nachteil, daß die Knochenasche verhältnismäßig teuer ist, während in den Mineralphosphaten, die ebenfalls die Phosphorsäure als Trikalziumphosphat enthalten, eine wesentlich billigere Phosphorquelle zur Verfügung stünde. Schon *Wöhler* hat gezeigt, daß sich durch Schmelzen des Trikalziumphosphats mit Kieselsäure die Gesamtmenge des Phosphors gewinnen läßt:

$$2\,Ca_3(PO_4)_2 + 6\,SiO_2 + 10\,C = 6\,CaSiO_3 +$$
Trikalziumphosphat Kieselsäure Kohlenstoff Kalziumsilikat
$$+ 10\,CO + P_4$$
Kohlenoxyd Phosphor.

Doch war dieses Verfahren solange nicht praktisch durchführbar, als man nicht imstande war, die dazu erforderliche hohe Tem-

peratur auf einfache Weise zu erzeugen. Erst durch Verwendung des elektrischen Stromes als Wärmequelle wurde dies möglich und heute wird ein sehr großer Teil des Phosphors im elektrischen Ofen dargestellt. Die Konstruktion eines solchen veranschaulicht Abb. 53 (nach *Ichenhäuser* in „Chem. Technologie der Neuzeit"), es ist der Ofen der *Electric Reduction Co.* In einem elektrischen Widerstandsofen sind zwei vom Strome durchflossene Kohlenblöcke *B* durch einen dünnen Kohlen- oder Graphitstab *D* von hohem Widerstand verbunden. Dieser Stab gerät beim Einschalten des Stromes in heftigste Weißglut und strahlt, begünstigt durch die Ummauerung, seine Hitze auf das darunterliegende Reduktionsgut *E* aus. Die Phosphordämpfe entweichen durch *H*, während *F* zur Einführung neuen Rohmaterials, *G* zur Entfernung der Schlacke dient.

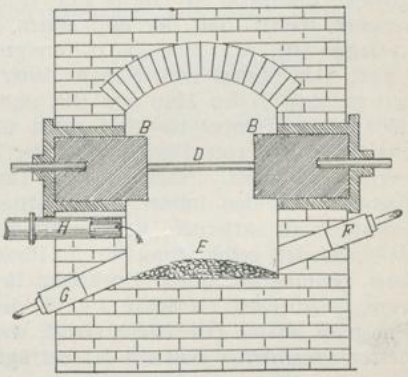

Abb. 53. Elektrischer Ofen zur Phosphorgewinnung.

Da der Rohphosphor stets Verunreinigungen und auch niedere Oxyde des Phosphors enthält, muß er raffiniert werden. Er wird unter Wasser in einem mit Blei ausgelegten Gefäße geschmolzen, worauf 4% vom Gewichte des Phosphors an Kaliumbichromat zugefügt werden. Setzt man nun Schwefelsäure zu, so wird Chromsäure frei, die oxydierend auf die Verunreinigungen wirkt, wodurch der Phosphor auch farblos wird. Man gießt dann den geschmolzenen Phosphor schließlich zu Stangen, die, unter Wasser aufbewahrt, in den Handel kommen.

Phosphor ist farblos oder schwach gelb gefärbt, schmilzt bei 44°, siedet bei 290°, verdampft jedoch schon merklich bei gewöhnlicher Temperatur. Auf 75° erhitzt, entzündet er sich an der Luft, auch die Entzündung durch Reibung ist nur auf die Erwärmung zurückzuführen. Phosphor ist in hohem Grade giftig, auch die Dämpfe bewirken, regelmäßig eingeatmet, spezifische Erkrankungen, die „*Phosphornekrose*", von der besonders

früher die Arbeiter in den gelben Phosphor verarbeitenden Zündholzfabriken befallen wurden. Dies führte schließlich vor wenigen Jahren in den meisten Kulturstaaten zum Verbote der Erzeugung der alten Reibzündhölzchen, deren Köpfe gelben, also giftigen Phosphor enthalten.

Als Ersatz verwendet man heute allgemein die im Jahre 1845 entdeckte Modifikation des gelben Phosphors, die man als „*roten Phosphor*" bezeichnet. Sie entsteht durch anhaltendes Erwärmen gelben Phosphors unter Luftabschluß und zeichnet sich durch die Ungiftigkeit und die höher liegende Entzündungstemperatur aus.

Man stellt roten Phosphor durch anhaltendes Erhitzen von gelbem Phosphor in einem mit einem Porzellaneinsatze versehenen Kessel dar, der mit einem dicht schließenden Deckel versehen ist, von dem ein ∩-förmiges Rohr unter Quecksilber führt. Den Kessel erhitzt man durch ein Metallbad, bestehend aus gleichen Teilen Zinn und Blei und ein Sandbad auf 230 bis 250°; diese Temperatur darf nicht überschritten werden, weil sich sonst der rote Phosphor wieder in die gelbe Modifikation zurückverwandelt. Nach etwa 8 Tagen ist die Umwandlung beendet; um den immer noch vorhandenen Rest von gelbem Phosphor zu entfernen, kocht man die Masse mit Natronlauge, wodurch der gelbe Phosphor in Phosphorwasserstoff übergeht, oder gewinnt ihn durch Erwärmen in einer Chlorkalziumlösung vom spezifischen Gewichte 1·9, in der der geschmolzene gelbe Phosphor an die Oberfläche steigt, während der rote Phosphor, dessen spezifisches Gewicht 2·1 beträgt, am Boden liegen bleibt.

Ein anderes, neueres Verfahren zur Gewinnung von rotem Phosphor, dem sogenannten „*hellroten Phosphor*", rührt von *Schenk* her. Es beruht darauf, daß gelber Phosphor, in Phosphortribromid gelöst, sich schon durch Erwärmen auf 175° in die rote Modifikation umwandelt und als feines Pulver ausscheidet. Man wendet 10%ige Lösungen an, das anhaftende Phosphortribromid wird durch Kochen mit Wasser entfernt, wobei es in Phosphorsäure übergeht.

b) Zündwaren.

Die wichtigste Anwendung findet der Phosphor zur Herstellung der *Zündwaren*. Der Holzdraht, der zur Herstellung der Zündhölzer dient, wird an dem mit der Zündmasse zu versehenden Ende meist in Paraffin getaucht, auch imprägniert

man ihn, um das Nachglimmen zu verhüten, mit einer Lösung von Phosphorsäure und Ammoniumphosphat.

Während man ursprünglich die Zündmassen sehr reich an Phosphor machte, ist heute die verwendete Phosphormenge ungemein gering, und Zündhölzer, die sich nur an bestimmten Reibflächen entzünden („schwedische Zündhölzer"), enthalten überhaupt keinen Phosphor, sondern er ist in der Masse, die die Reibfläche bildet, vorhanden. Die Massen für die Köpfe bestehen dann aus leicht entzündlichen Substanzen, wie Kaliumchlorat und Schwefel, neben denen auch Sauerstoff abspaltende Körper, wie Kaliumbichromat und Braunstein und indifferente Stoffe, z. B. Glaspulver, Eisenoxyd, Klebstoffe etc. vorhanden sind. Wie wechselnd die Zusammensetzung sein kann, zeigen die folgenden Zahlen.

Massen für die Köpfe der Sicherheitszündhölzer.

	I	II	III	IV
Gummi	15	20	7·5	100
Tragant	—	—	—	100
Leim	—	5	10	—
Kaliumchlorat	100	90	120	800
Schwefel	—	2	5	25
Kaliumbichromat	12·5	8	20	100
Schwefelantimon	3·5	—	—	25
Bleisuperoxyd	20	—	—	—
Umbra	10	5	20	120
Glas- oder Bimssteinpulver	10	10	—	150
Wasser	45	40	35	200
Kolophonium	5	—	—	—
Eisenoxyd	—	5	80	—
Braunstein	—	4	20	—

Massen für die Reibflächen.

	I	II	III	IV
Dextrin	40	30	—	400
Roter Phosphor	100	100	100	100
Kreide	20	—	—	—
Umbra	30	—	—	—
Schwefelantimon	100	25	100	80
Wasser	240	200	150	250
Kienruß	—	50	—	—
Leim	—	—	50	—

Zündmassen, die keinen giftigen Phosphor enthalten, jedoch — im Gegensatze zu den „Sicherheitszündhölzchen" — an jeder Reibfläche entzündbar sind, enthalten den hellroten Phosphor; sie werden nach den Angaben der chemischen Fabrik *Bettenhausen* und *R. Schenk* (D. R.-P. Nr. 144.456) nach einer der folgenden Vorschriften hergestellt:

	I	II	III
Hellroter Phosphor	10	10	7
Kaliumchlorat	44	40	50
Gips	5	—	—
Kreide	2	—	2
Glaspulver	22	20	18
Eisenoxyd	7	—	—
Bleiweiß	5	—	—
Schwefel	—	—	5
Leim	18	18	16

Ein weiterer Vorteil dieser Zündmassen besteht darin, daß sie viel Leim enthalten und dadurch den Witterungseinflüssen besser widerstehen. — Die Fabrikation der Zündhölzchen, die früher oft als Hausindustrie betrieben wurde, geschieht heute ausschließlich mittels besonderer Maschinen, wodurch die Handarbeit fast ganz ausgeschaltet ist. Auch die hygienischen Verhältnisse in den Zündholzfabriken haben durch Vervollkommnung der Fabrikation und besonders durch das Verbot der Verwendung des gelben Phosphors eine wesentliche Verbesserung erfahren.

c) Phosphorhaltige Düngemittel.

Die Pflanzen entziehen dem Boden zahlreiche anorganische Stoffe, die zu ihrem Aufbau unbedingt nötig sind. Mit ihrer Hilfe und aus Wasser, Stickstoff und Kohlensäure bauen sie unter Vermittelung des Lichtes die zahlreichen organischen Verbindungen auf, aus denen ihr Leib besteht. Anorganische Stoffe, zu denen wir auch den Stickstoff bzw. die Salpetersäure zu rechnen haben, denn die meisten Pflanzen nehmen den Stickstoff in Form von Salzen der Salpetersäure, von Nitraten, auf, sind mithin für die Ernährung der Pflanzen unerläßlich. Während nun der Boden von den meisten anorganischen Pflanzennährstoffen wie Kalk, Eisen, Kieselsäure, Natrium usf. stets solche Mengen enthält, daß sie zur Hervorbringung unzähliger Ernten hinreichen und daher an ihnen nie ein Mangel eintreten wird, liegen die Verhältnisse bei Phosphor, Kalium und Stickstoff meist anders.

Der Bedarf der Kulturpflanzen an diesen Stoffen ist groß und indem wir die Ernte vom Felde fortbringen, tritt oft rasch eine Verarmung an diesen Pflanzennährstoffen ein. Zur Hervorbringung von Höchsternten ist jedoch stets ein gewisser aufnehmbarer Vorrat an diesen Nährstoffen nötig, auch besagt das von *Liebig* aufgestellte „*Gesetz vom Minimum*", daß sich die Ausnützung der vorhandenen Nährstoffe und mithin die Entwickelung der Pflanzen stets nach jenem Nährstoffe richtet, der in der kleinsten Menge vorhanden ist. Fehlt ein unentbehrlicher Pflanzennährstoff, z. B. Phosphor, vollständig, so ist die Entwickelung der Pflanze überhaupt ausgeschlossen, weil sich die Pflanzennährstoffe gegenseitig nicht ersetzen können.

Die Mengen Phosphor, Kalium und Stickstoff, die normale Ernten in intensiv betriebenen Wirtschaften dem Boden entziehen, sind sehr bedeutend, doch durchaus nicht für alle Pflanzenarten gleich. Dies lehrt die folgende Zusammenstellung, die uns mit jenen Mengen Stickstoff, Phosphorsäure und Kali bekannt macht, die mittlere Ernten verschiedener Kulturpflanzen einem Hektar Boden in Kilogrammen entziehen. Sie betragen:

	Stickstoff	Phosphorsäure	Kali
Halmfrüchte . .	60	30	50
Kartoffeln . . .	75	30	110
Zuckerrüben . .	75	35	150
Futterrüben . .	110	40	250
Erbsen	100	30	50
Feldbohnen . .	200	50	125
Lupinen	125	30	60
Wiesenheu. . .	80	20	90
Rotklee	150	40	125
Luzerne	250	60	150
Raps	100	50	90
Tabak.	100	25	115
Wein	40	20	60

Der Ersatz der dem Boden fehlenden oder in zu geringen Mengen vorhandenen Nährstoffe erfolgt durch die Düngung. Wohl erzeugt fast jede Wirtschaft größere Mengen Stalldünger, in dem sich ein Teil der dem Boden entzogenen Nährstoffe wieder vorfindet, doch reichen diese Mengen meist nicht hin, um den Nährstoffvorrat des Bodens auf solcher Höhe zu erhalten, daß unausgesetzt Vollernten erzielt werden können. Man führt daher

die Nährstoffe Stickstoff, Phosphor und Kalium auch noch in Form künstlicher Düngemittel zu, wobei meist solche Stoffe verwendet werden, die diese Nährstoffe entweder schon in leicht löslicher Form enthalten, oder doch in Form solcher Verbindungen, die im Boden, besonders durch die Einwirkung des kohlensäurehaltigen Bodenwassers, leicht gelöst werden, denn die Pflanzen vermögen nur jene Stoffe aufzunehmen, die gelöst sind.

Die wichtigsten *stickstoffhaltigen Düngemittel* haben wir schon besprochen, sie sind der Chilesalpeter und das schwefelsaure Ammon. Neben ihnen, die den Stickstoff in sehr leicht löslicher Form enthalten, werden auch stickstoffhaltige Stoffe verwendet, bei denen im Boden der Stickstoff erst „nitrifiziert" werden muß, was übrigens auch beim schwefelsauren Ammon der Fall ist. Solche Stoffe sind z. B. Blutmehl, Ledermehl, Hornmehl und Wollstaub, die Umwandlung des organischen Stickstoffes in Salpeterstickstoff besorgen gewisse Mikroorganismen.

Auch die *kaliumhaltigen Düngemittel* haben wir schon kennen gelernt. Sie werden fast ausnahmslos aus den Abraumsalzen bereitet, die teils als Rohstoffe, teils als Fabrikate für Düngungszwecke in den Handel gebracht werden. Beispiele dieser Art sind z. B. Kainit und Carnallit, 40%iges Kalisalz, Chlorkalium usf.

Die dritte Gruppe bilden die *phosphorhaltigen Düngemittel.* Diesen Nährstoff nimmt die Pflanze in Form von Salzen der Phosphorsäure auf, er wird ihr in den phosphorsäurehaltigen Düngemitteln teils in leicht in Wasser löslicher Form, wie in den Superphosphaten, teils in Form von Verbindungen geboten, die zwar nicht in Wasser löslich sind, jedoch rasch zur Wirkung gelangen. Hierher gehört die Thomasschlacke und das Präzipitat. Endlich wird auch verhältnismäßig schwer löslicher, dreibasisch phosphorsaurer Kalk in Form von Knochenmehl, Rohphosphaten und Guano angewendet.

Die Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure, d. h. sie enthält drei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome. Demgemäß vermag sie auch drei Reihen von Salzen zu bilden, je nachdem alle drei, nur zwei oder bloß ein Wasserstoffatom durch ein Metall ersetzt wird. Mit Natrium bildet sie beispielsweise die folgenden Salze:

$H_3 PO_4$	$Na H_2 PO_4$	$Na_2 H PO_4$
Phosphorsäure	Mononatriumphosphat	Dinatriumphosphat
	$Na_3 PO_4$	
	Trinatriumphosphat.	

Kalzium ist ein zweibasisches Metall, es vermag daher zwei Atome Wasserstoff zu ersetzen. Es bildet mit der Phosphorsäure die folgenden Kalksalze:

$Ca_3(PO_4)_2$	$CaHPO_4$	$Ca(H_2PO_4)_2$
Trikalziumphosphat	Dikalziumphosphat	Monokalziumphosphat.

Das Trikalziumphosphat ist nicht, das Dikalziumphosphat nur sehr wenig, das Monokalziumphosphat dagegen sehr leicht in Wasser löslich. In den Knochen und den Mineralphosphaten (Phosphoriten) ist die Phosphorsäure in Form des Trikalziumphosphats vorhanden; um *Superphosphate* darzustellen, die wasserlösliche Phosphorsäure enthalten, muß mithin das Monokalziumphosphat dargestellt werden. Dies geschieht durch Behandeln mit Schwefelsäure, der Vorgang selbst wird als „*Aufschließung*" bezeichnet. Dieser Prozeß spielt sich nach der folgenden Gleichung ab:

$$\underset{\text{Trikalziumphosphat}}{Ca_3(PO_4)_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{2\,H_2SO_4} = \underset{\text{Gips}}{2\,CaSO_4} + \underset{\text{Monokalziumphosphat.}}{Ca(H_2PO_4)_2}$$

Er wird in der Weise durchgeführt, daß die entfetteten und entleimten Knochen oder das Rohphosphat in gut zerkleinertem Zustande in Aufschließkammern mit der zur Umsetzung erforderlichen Menge Schwefelsäure gemengt werden. Dabei entweicht Kohlensäure, von der Zersetzung des immer vorhandenen kohlensauren Kalkes herrührend, ferner fluorhaltige Gase, weil die Knochen und die Rohphosphate stets auch Fluorkalzium enthalten. Diese Gase müssen unschädlich gemacht werden, was durch Zerlegung des Fluorsiliziums mit Wasser oder Wasserdampf in Kondensationskammern geschieht. Ist das Superphosphat genügend abgekühlt und getrocknet, so wird es noch zerkleinert, um es gut streufähig zu machen.

Enthalten die Rohstoffe viel Eisenoxyd und Tonerde, so setzen sich diese mit dem Monokalziumphosphat unter Bildung unlöslicher Eisen- und Tonerdephosphate um, wodurch sich der Gehalt des Superphosphats an der wertbestimmenden, in Wasser löslichen Phosphorsäure vermindert. Man bezeichnet diese Erscheinung als das „*Zurückgehen*" der Superphosphate.

Die Superphosphate enthalten neben geringen Mengen absichtlich nicht aufgeschlossenen Trikalziumphosphates meist 16 bis 20% wasserlösliche Phosphorsäure. *Doppelsuperphosphate* mit einem Phosphorsäuregehalt von 38 bis 42% wasserlöslicher Phos-

phorsäure werden durch Aufschließen des Rohphosphats mit einer Lösung, die freie Phosphorsäure enthält, dargestellt, doch werden sie jetzt in viel geringerer Menge bereitet, als früher.

Dikalziumphosphat ist in Wasser nur sehr wenig, leicht dagegen in verdünnten organischen Säuren, z. B. Zitronensäure und auch in kohlensäurehaltigem Wasser löslich. Man stellt es — sogenanntes „*Präzipitat*“ — durch Fällen von Phosphorsäurelösungen mit Kalk her. Präzipitat wird sowohl als Düngemittel, wie auch als „*Futterkalk*“ verwendet, um wachsenden Tieren ausreichende Mengen Phosphorsäure und Kalk zur Knochenbildung zuzuführen und die „Knochenbrüchigkeit“ zu vermeiden.

Knochenmehl enthält vorwiegend dreibasisch phosphorsauren Kalk, ebenso *Rohphosphate*, die, wenn sie amorph und nicht kristallinisch und genügend fein gemahlen sind, unter Umständen ebenfalls als Düngemittel verwendet werden. Sie wirken besonders auf „sauren“ Bodenarten, z. B. Hochmoorboden, der freie Humussäuren enthält, oft sehr gut, weil hier durch die freien Säuren des Bodens rasch Aufschließung und Lösung eintritt.

Ein phosphorsäurehaltiges Düngemittel, das sehr große Bedeutung erlangt hat, ist die bei der Stahlerzeugung nach dem basischen Thomasprozesse fallende *Thomasschlacke*. Sie wird in Kugelmühlen staubfein gemahlen und in diesem Zustande als Düngemittel angewendet, zur Aufschließung ist sie ihres meist hohen Kalk- und Eisengehaltes wegen nicht geeignet.

Die Thomasschlacke enthält die Phosphorsäure als *Tetrakalziumphosphat*, eine Verbindung, die zwar nicht in Wasser, doch leicht in kohlensäurehaltigem Wasser und Zitronensäure („zitronensäurelösliche Phosphorsäure“) löslich ist. Dadurch gelangt sie im Boden verhältnismäßig rasch zur Wirkung, die Zitronensäurelöslichkeit kann durch Zugabe von Quarzsand in den Konverter wesentlich erhöht werden, sie muß bei guter Thomasschlacke 90 bis 95% der vorhandenen Gesamtphosphorsäure betragen. Die Zusammensetzung hochprozentiger Thomasschlacken zeigen die folgenden Zahlen:

Phosphorsäure	19·33	18·10	19·19
entspr. Tetrakalziumphosphat	49·88	46·65	49·46
Kalk	47·60	45·04	47·34
Magnesia	—	6·42	6·01
Eisenoxydul	9·74	15·42	12·72
Eisenoxyd	—	2·10	2·07
Tonerde	—	1·50	1·43

Manganoxydul	9·50	3·50	3·43
Vanadinoxydul	—	1·35	1·10
Kieselsäure	6·20	5·80	5·76
Kohlensäure	1·72	—	—
Schwefelsäure	—	Spur	Spur
Schwefel	0·56	0·32	0·51
Unlösliches	2·68	—	—

Die Thomasschlacke bildete ursprünglich ein als wertlos angesehenes Abfallprodukt der Stahlerzeugung, heute wird sie in steigenden Mengen als Düngemittel verwendet, die Thomasmehlproduktion betrug im Jahre 1909 in Deutschland allein rund eine Millionen Tonnen.

Außer den besprochenen Düngemitteln kommen auch sogenannte „*Mischdünger*" in den Handel, die zwei oder drei Pflanzennährstoffe enthalten, z. B. Ammoniak-Superphosphat und Kalium-Ammonium-Superphosphate.

10. Borsäure und Borate.

Die Borsäure tritt an manchen Punkten der Erde, besonders in Toskana, in vulkanischen Gebieten in heißen Quellen und Wasserdämpfen auf und wird dort auch, allerdings in verhältnismäßig kleinen Mengen, gewonnen. Weitaus die größten Quantitäten werden gegenwärtig durch Verarbeitung borsäurehaltiger Mineralien dargestellt, die sich in den Abraumsalzen und in der Caliche, dann aber auch in ausgedehnten, ziemlich reinen Lagern vorfinden. Solche Lager wurden beispielsweise in Chile, in der Nähe der Salpeterlager entdeckt, wo *Boronatrokalzit*, ein mit 18 Molekülen Kristallwasser kristallisierendes Doppelsalz von Natrium- und Kalziumborat $Na_2 B_4 O_7 + 2 Ca B_4 O_7 + 18 H_2 O$ gefördert wird. Reine Kalziumborate, wie der *Pandermit* $Ca_2 B_6 O_{11} + 4 H_2 O$ werden in Kleinasien gefördert, wichtige Magnesiumborate sind der *Borazit* oder *Staßfurtit* und der *Hydroborazit*, ein Kalzium-Magnesiumborat, der im Carnallit und Kainit in knollenförmigen Einlagerungen vorkommt.

a) Borsäure.

Um Borsäure aus den natürlichen borsäurehaltigen Wasserdämpfen zu gewinnen, stellt man über den Zerklüftungen, aus denen die „Fumarolen" entweichen, mit Wasser gefüllte Behälter her, in denen sich die Dämpfe kondensieren. Sobald das Wasser

genügend mit Borsäure angereichert ist, wird es in flachen Pfannen abgedampft, wobei auch die Dämpfe der „Soffionis" verwendet werden. Ist die Lösung genügend konzentriert, so wird sie in mit Blei gefütterten Gefäßen kristallisieren gelassen.

Aus Kalziumboraten wird die Borsäure durch Schwefelsäure oder Salzsäure in Freiheit gesetzt; in neuerer Zeit benützt man jedoch zur Zerlegung meist schweflige Säure, die man in das feingemahlene, mit Wasser zu einem Brei angerührte Rohmaterial leitet. Die schweflige Säure besitzt den Vorteil, daß sie zunächst nur die Borate zersetzt, die übrigen Verbindungen jedoch unverändert läßt, wodurch eine viel reinere Borsäurelösung erhalten wird. Schließlich wird die Masse ausgelaugt und die Lösung kristallisieren gelassen.

Nach dem Verfahren von *Moore* (D. R.-P. Nr. 118.073) wird die Zersetzung durch Einleiten von Chlorgas bewirkt. Nach der Zersetzung wird die Lösung vom unlöslichen Rückstande getrennt und auf 15 bis 20° abgekühlt, wodurch der größte Teil der Borsäure auskristallisiert. Die Zersetzung verläuft nach der folgenden Gleichung:

$$\underset{\text{Kalziumborat}}{3\,Ca_3B_4O_8 \cdot 3\,H_2O} + \underset{\text{Chlor}}{6\,Cl_2} + \underset{\text{Wasser}}{9\,H_2O} = \underset{\text{Borsäure}}{12\,H_3BO_3} + \underset{\text{Chlorkalzium}}{5\,CaCl_2} + \underset{\text{Kalziumchlorat.}}{Ca(ClO_3)_2}$$

Die zuerst ausfallende Borsäure enthält noch 10 bis 20% Verunreinigungen, sie wird durch nochmaliges Umkristallisieren gereinigt.

Borsäure wird als Desinfektionsmittel, ferner zur Fabrikation von Borax, zur Herstellung von Glasuren, zur Glasfabrikation etc. verwendet.

b) Borax und Perborate.

Der Borax ist das Natriumsalz der Borsäure $Na_2B_4O_7$, er kommt in Form zweier Salze im Handel vor, die man als *prismatischen* und als *oktaedrischen* Borax bezeichnet. Der erste kristallisiert mit 10, der zweite mit 5 Molekülen Kristallwasser. Borax wird sowohl aus Boronatrokalzit, wie aus Kalkboraten hergestellt, indem man sie durch Kochen mit Sodalösung zerlegt und die Laugen kristallisieren läßt. Auch aus Borsäure und Soda wird Borax dargestellt.

Borax dient zum Löten und Schweißen der Metalle, indem er beim Schmelzen Metalloxyde auflöst und dadurch reine, blanke

Oberflächen schafft. Auch als Flußmittel und in der Glasfabrikation wird er gebraucht, ferner zur Herstellung der „*Glanzstärken*", dies sind Mischungen von Reisstärke mit Borax. Er schmilzt unter dem heißen Plätteisen und erteilt den Geweben Glanz und Steifheit.

Die *Perborate* sind die Salze der im freien Zustande unbekannten Über- oder Perborsäure, HBO_3, unter denen das mit 4 Molekülen Wasser kristallisierende *Natriumperborat* die größte technische Bedeutung besitzt. Man stellt es aus Borax mit Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd dar, wobei sich zunächst Natriummetaborat und daraus durch Oxydation Perborat bildet:

$$\underset{\text{Borax}}{Na_2B_4O_7} + \underset{\text{Natronlauge}}{2\,NaOH} = \underset{\text{Natriummetaborat}}{4\,NaBO_2} + \underset{\text{Wasser}}{H_2O}$$

$$\underset{\text{Natriummetaborat}}{4\,NaBO_2} + \underset{\text{Wasserstoffsuperoxyd}}{4\,H_2O_2} = \underset{\text{Natriumperborat.}}{4\,NaBO_3}$$

Eine andere Art der Darstellung beruht auf der Umsetzung zwischen Perkarbonaten und Metaborat, wobei Perborat entsteht.

Die Perborate verdanken ihre technische Bedeutung dem hohen Gehalte an aktiven Sauerstoff, der in leicht gebrauchsfähiger Form vorhanden ist. Auch sind die Perborate haltbar, während sich Wasserstoffsuperoxyd ziemlich rasch zersetzt. Man verwendet die Perborate in der Textilindustrie als Bleichmittel, in der Wäscherei zur Herstellung von Sauerstoffbädern, zur Herstellung bleichend und desinfizierend wirkender Seifen, als Desinfektionsmittel und schließlich zur Darstellung von reinem Sauerstoff. Zu diesem Zwecke braucht es nur mit Kaliumpermanganat in geringer Menge behandelt zu werden, es wird durch einen katalytischen Vorgang aller Sauerstoff abgespalten.

11. Aluminiumverbindungen.

Die Aluminium- oder Tonerdeverbindungen werden zum größten Teile aus *Bauxit*, einer durch Eisenoxyd verunreinigten kieselsauren Tonerde dargestellt, doch kommen Tonerdeverbindungen, und zwar Alaune auch als Ausblühungen auf Alaunschiefer vor. Viele Tonerdeverbindungen werden in der Färberei und zur Darstellung von Farblacken angewendet; wichtig sind ferner die Verfahren zur Herstellung künstlicher Edelsteine aus der Gruppe des Korunds.

a) Tonerdehydrat.

Tonerdehydrat oder Aluminiumhydroxyd, $Al_2(OH)_3$, wird meist durch Aufschließen von Bauxit durch Erhitzen mit Soda und Ätzkalk dargestellt. Es bildet sich zunächst lösliches Natriumaluminat, das mit Kohlensäure zerlegt wird, wobei Tonerdehydrat ausfällt. Auch durch Kochen mit Ätzkali wird der Bauxit aufgeschlossen.

b) Alaune und Tonerdesulfat.

Die *Alaune* sind mit 24 Molekülen Kristallwasser kristallisierende Doppelverbindungen von schwefelsaurer Tonerde mit Kaliumsulfat, doch kann an Stelle des Kaliumsulfats auch ein anderes schwefelsaures Salz, z. B. Natriumsulfat, Ammoniumsulfat, Chromsulfat usf. treten. Früher wurden der Alaun (Kaliumalaun) aus Alaunschiefer, einem mit Schwefelkies durchsetzten Tonschiefer gewonnen, indem man ihn an der Luft verwittern ließ und dann mit Wasser auslaugte. Gegenwärtig wird Alaun fast ausschließlich aus Kryolith oder meist aus Bauxit gewonnen, indem man zunächst schwefelsaure Tonerde darstellt und diese dann mit Kaliumsulfat, Natriumsulfat etc. kristallisieren läßt.

Wichtiger als die Alaune, die früher allgemein angewendet wurden, ist heute die *schwefelsaure Tonerde, Aluminiumsulfat*, das mit 18 Molekülen Wasser kristallisiert. Man stellt es aus Bauxit her, indem man ihn mit Schwefelsäure oder mit Alkalien aufschließt. Man erhitzt z. B. Bauxit in geschlossenen Kesseln mit Schwefelsäure unter Druck, läßt die abgeschiedene Kieselsäure sich absetzen und bringt die klare Lösung von schwefelsaurer Tonerde zur Kristallisation.

Wichtig ist für viele Zwecke die Herstellung eisenfreier schwefelsaurer Tonerde. Das Eisen muß zu diesem Zwecke ausgefällt werden, dies geschieht meist durch vorsichtigen Zusatz von Ferrozyankalium, wobei sich, wenn das Eisen als Ferrisalz vorhanden war, unlösliches Berlinerblau bildet. Zerlegt man den Bauxit jedoch mit Soda, so wird schließlich eine für praktische Zwecke genügend eisenfreie schwefelsaure Tonerde erhalten.

c) Zeolithe und Permutite.

Unter Zeolithen versteht man in der Natur vorkommende tonerdehaltige Silikate, die leicht zersetzbar sind und auch

künstlich hergestellt werden können. Sie haben in den letzten Jahren durch ihr eigentümliches Verhalten für die Technik Bedeutung erlangt, sie tauschen nämlich ihre Basen, die als Alkalien oder alkalische Erden mit der Tonerde verbunden sind, leicht gegen andere Basen, die als Salzlösungen vorhanden sind, aus. Solche künstlich hergestellte Zeolithe werden als *Permutite* bezeichnet.

Man erhält die Permutite durch Schmelzen von Tonerdesilikaten mit Alkalikarbonaten, eventuell unter Zusatz von Quarz und Ausziehen der Schmelze mit Wasser. Die Permutite müssen körnige oder blätterige Struktur besitzen und porös sein, weil die große Oberfläche die Reaktionsfähigkeit erhöht. Man erreicht dies, indem man einen Teil des Alkalis als Kali zugibt. Ihr Permutationsvermögen ist um so höher, je mehr Alkali sie enthalten, ein idealer Permutit soll der Formel $2\,SiO_2 \,.\, Al_2O_3\,Na_2O + 6\,H_2O$ entsprechen. Nach *R. Gans* können die künstlichen Zeolithe zu folgenden Zwecken dienen:

1. Entfernung unerwünschter Basen aus Lösungen. Soll z. B. Chlorkalzium aus einer Lösung entfernt werden, so wird sie in verdünntem Zustande durch eine 50 bis 100 *cm* hohe Schichte von Natriumzeolith filtriert. Es entsteht durch Austausch der Basen Kalziumzeolith, während Chlornatrium gelöst wird. Durch Waschen mit Kochsalzlösungen kann aus dem Kalziumzeolith wieder Natriumzeolith regeneriert werden. Der Austausch der Basen verläuft folgendermaßen:

$$\underset{\text{Natriumzeolith}}{2\,SiO_2 \,.\, Al_2O_3 \,.\, Na_2O} + \underset{\text{Chlorkalzium}}{CaCl_2} = \underset{\text{Kalziumzeolith}}{2\,SiO_2 \,.\, Al_2O_3 \,.\, CaO} + \underset{\text{Chlornatrium.}}{NaCl}$$

2. Entfernung unerwünschter Salze aus Lösungen nach *Rümpler*. Will man z. B. Soda entfernen, so filtriert man durch einen Kalziumzeolith, wodurch sie vollständig aus der Lösung verschwindet und sich Kalziumkarbonat abscheidet:

$$\underset{\text{Kalziumzeolith}}{2\,SiO_2 \,.\, Al_2O_3 \,.\, CaO} + \underset{\text{Soda}}{Na_2CO_3} = \underset{\text{Natriumzeolith}}{2\,SiO_2 \,.\, Al_2O_3 \,.\, Na_2O} + \underset{\text{Kalziumkarbonat.}}{CaCO_3}$$

3. Herstellung von Kontaktflächen, die später die Ausfällung von Basen bewirken. So bleibt z. B. bei der Entmanganung von Wässern die entstehende Manganverbindung $MnO \,.\, Mn_2O_7$ im

und am Zeolithkern haften, und mit der Kontaktwirkung der großen Oberfläche ist noch eine oxydierende Wirkung verbunden.

4. Entfernung von freiem Alkali aus Lösungen. Die Zeolithe besitzen die Fähigkeit, freies Alkali aus verdünnten Lösungen zu addieren und es bei Berührung mit schwach sauren Flüssigkeiten wieder abzugeben.

Die praktische Verwendbarkeit der Zeolithe und Permutite ist sehr vielseitig. Nach dem ersten Beispiele kann man z. B. aus einer verdünnten Lösung ein Salz zuerst durch den Zeolith festhalten und es später durch geeignete Behandlung in konzentrierter Lösung gewinnen. Nach dem dritten Beispiele läßt sich einem durch Kalziumpermanganat sterilisierten Trinkwasser das überschüssige Kalziumpermanganat entziehen usf.

In der Technik haben die Zeolithe in größerem Maßstabe in der Zuckerindustrie Verwendung gefunden, um nach dem Verfahren von *Harms* und *Rümpler* die Säfte aufzuhellen und ihnen das die Kristallisation des Zuckers störende Kalium zu entziehen und um in der Melasse das Kalium gegen Natrium auszutauschen und dadurch größere Schmackhaftigkeit zu erzielen. In der Wasserreinigungstechnik verwendet man Zeolithe zum Weichmachen des Wassers, wobei die Kalzium- und Magnesiumsalze in die unschädlichen Natriumsalze übergeführt werden. Auch zur Entfernung von Mangan und Eisen aus Wasser lassen sie sich verwenden.

Die Zeolithe, die frei von Ätzkalk sein müssen, werden nach *R. Gans* (D. R.-P. Nr. 174.097) hergestellt, indem man eine Lösung von Alkialuminat, die kein freies Alkali enthält, auf Kieselsäurehydrat einwirken läßt. Man erwärmt und läßt, sobald die Einwirkung beendet ist, erkalten. Fügt man nun Chlorkalziumlösung zu, so wird das Alkali gegen Erdalkali ausgetauscht. Man erhält nach diesem Verfahren Produkte, welche die Zusammensetzung der natürlichen Zeolithe besitzen, z. B. $CaO . Al_2O_3 . 4\,SiO_2 + 8\,H_2O$ oder $CaO . Al_2O_3 . 6\,SiO_2 + 6\,H_2O$.

d) Edelsteinsynthese.

Kristallisierte Tonerde bildet den *Korund*, der an Härte nur durch den Diamant übertroffen wird. Seine rote und blaue Varietät sind als *Rubin* und *Saphir* geschätzte Edelsteine und es lag daher nahe, jetzt, wo es nicht schwer fällt, die zur Schmelzung der Tonerde nötige hohe Temperatur zu erzeugen, sie künstlich, also auf synthesischem Wege darzustellen. Wie *M. Bauer*

(Zeitschr. f. angew. Chem. 1909) ausführt, wird die Herstellung von Edelsteinen der Korundgruppe jetzt in ausgedehntem Maße betrieben. Künstliche *Türkise* kamen schon vor ungefähr drei Jahrzehnten in den Handel, sie bestehen aus einem kristallisch dichten wasserhaltigen Aluminiumphosphat, das durch einen geringen Gehalt an Kupfer die schöne blaue Farbe erhielt. Später wurden aus Genf dann Rubine auf den Markt gebracht, die als „*rubis reconstitues*" bezeichnet wurden und tatsächlich ein Kunstprodukt waren, denn sie bestanden aus Rubinsplittern, die durch bleihaltige Schmelzmittel zusammengekittet wurden. Die schöne rote Farbe des Rubins geht dabei nicht verloren, wohl aber vermindert sich die Härte etwas, und die ganze Masse wird zuweilen gänzlich glasig und amorph, wodurch auch die Doppelbrechung und der charakteristische Dichroismus des Rubins verschwindet. Die Steine sahen ganz gut aus und konnten bis zum Gewichte mehrer Karat hergestellt werden, scheinen aber jetzt ganz vom Markte verschwunden zu sein. Um eigentliche synthetische Rubine handelte es sich hier also nicht, doch ist auch die Herstellung von schleifbarem, roten, kristalllisierten Aluminiumoxyd aus geeigneten, anders beschaffenen Rohstoffen gelungen.

Der französische Chemiker *Frémy* gelangte zuerst auf diesem Gebiete zu einigermaßen brauchbaren Ergebnissen, die er gemeinsam mit *A. Verneuil* im Jahre 1891 veröffentlichte. Dieses Verfahren beruht auf der die Kristallisation befördernden Einwirkung von Fluorwasserstoff und Wasser auf amorphe Tonerde bei hoher Temperatur. Reine, gefällte Tonerde wurde mit etwas kohlensaurem Kalium, sowie mit einer kleinen Menge Fluorbaryum oder Fluorkalzium unter Zusatz von etwa 2·5% Kaliumbichromat bei etwa 1500° in einem Windofen zusammengeschmolzen und zwar in einem porösen Tontiegel, weil sich das Eindringen von feuchter Luft und von Wasserdampf, bzw. der Verbrennungsgase als unbedingt nötig erwies. Die amorphe Tonerde ging dadurch ganz in ein Aggregat von Tonerdekristallen über. Als unerläßlich für die Erzielung eines schönen Produktes erwies sich die vollkommene chemische Reinheit der angewendeten Rohmaterialien, namentlich der Tonerde. Von größtem Einfluß auf die Größe der dargestellten Kristalle war die Größe des Tiegels, kleine Tiegel lieferten nur kleine Kriställchen. Die Kristalle besaßen alle Eigenschaften des echten Rubins und auch dessen prächtige Farbe, neben ihnen wurden mitunter auch blaue Kristalle von der Farbe des Saphirs erhalten. Da aber die Kristalle nur klein

waren, erlangten diese „*rubis scientifiques*“ im Handel keine Bedeutung.

Die Ware, die dagegen erhebliche Wichtigkeit für den Edelsteinhandel erlangt hat und die nun auf diesem Gebiete den Markt beherrscht, ist der „*rubis synthetique*“. Diese synthetischen Rubine besitzen im Rohzustande ein ganz anderes Aussehen als die kleinen Kriställchen nach *Frémy* und man würde danach nicht vermuten, daß man es bei ihnen mit einheitlich gebauten großen Rubinkristallen zu tun hat. Auch das Herstellungsverfahren ist wesentlich verschieden. Es wurde im Jahre 1902 von dem Pariser Chemiker *A. Verneuil* beschrieben und danach werden jetzt sehr große Mengen schöner künstlicher Rubine und auch gelegentlich andere Edelsteine der Korundfamilie gewonnen.

Das wichtigste Rohmaterial ist hier ebenfalls Tonerde, das färbende Prinzip Chromoxyd. Beide müssen chemisch rein sein, namentlich ist die Gegenwart auch nur der geringsten Menge Eisen zu vermeiden, weil sonst die rote Farbe in orangerot übergeht. *Verneuil* verfährt folgendermaßen: Er löst Ammoniakalaun und Chromalaun, die er durch öfteres Umkristallisieren eisenfrei erhalten hat, in dem gewünschten, die Farbennuance bedingendem Verhältnisse in der erforderlichen Menge Wasser und fällt dann aus dieser Lösung in der Wärme durch Ammoniak chromoxydhaltige Tonerde aus. Diese wird erst an der Luft, dann bei Kirschrotglut getrocknet und endlich in staubförmig feinem Zustande in dem zu diesem Zwecke gebauten eigenartigen Apparate geschmolzen.

Dieser Apparat besteht der Hauptsache nach aus einem senkrecht nach unten gerichteten Knallgasgebläse, dessen Flamme durch Leuchtgas, am besten mit recht viel schweren Kohlenwasserstoffen, in Verbindung mit möglichst reinem Sauerstoff erzeugt wird. Die Zufuhrröhre des Sauerstoffes trägt oben eine Erweiterung, in der das zu verarbeitende Tonerdepulver auf einem sehr engmaschigen Platinsiebe untergebracht wird. Ein elektrisch angetriebenes Hämmerchen schlägt in kurzen Zwischenräumen auf dieses Sieb, aus dem bei jedem Schlage unten eine Wolke des feinen Pulvers hervortritt, die von dem unter Druck vorbeiströmendem Sauerstoffe mitgerissen und der Flamme zugeführt wird. Hier schmelzen die feinen Partikelchen und werden so auf der Spitze eines kleinen, ebenfalls aus reiner Tonerde bestehenden Kegels, des sogenannten „Fußes“, aufgefangen, der unter der Flamme angebracht und von dieser bis zur beginnen-

den Schmelzung erhitzt wird. Einige Schraubengewinde gestatten es, den Kegel während der Operation, die durch einige Fenster unter Schutz der Augen durch eine schwarze Brille verfolgt werden kann, nach Bedarf zu heben und zu senken, sowie etwas nach der Seite zu verschieben.

Bei diesem Verfahren wächst zuerst von der Spitze des Tonerdekegels ein dünnes Stäbchen nach oben, das sich ziemlich rasch verdickt und sich schließlich zu einer mehr oder weniger regelmäßigen Kugel erweitert. Das fertige Gebilde gleicht dann einer Birne oder einer dick- und weitbauchigen Weinflasche mit nach unten gerichtetem Halse, mit dem es an dem Fuße, der bei jeder Operation erneuert werden muß, fest angewachsen ist. Die Verwachsungsstelle ist so nur sehr klein und dies ist sehr wichtig, da sonst die fertigen Tropfen leicht rissig werden und sich der Länge nach spalten. Diesen Übelstand lernte man jedoch vermeiden und der ganze Tropfen liefert jetzt beim Schleifen, das nach den gewöhnlichen Methoden geschieht, einen einzigen, einheitlichen Stein.

Bei der Fabrikation müssen die Apparate sehr sorgfältig montiert und namentlich die Gaszuführungsröhren genau senkrecht nach abwärts gerichtet sein. Außerdem muß der Druck des Gases je nach dem Fortschreiten des Prozesses und nach der Erfahrung reguliert werden. Dann ist aber die Sache sehr einfach und ein Arbeiter kann einige in einem Raume aufgestellte Apparate gleichzeitig beaufsichtigen. Je nach dem mehr oder weniger vorteilhaften Gange des Prozesses, der jedoch auch von allerlei nicht kontrollierbaren Zufälligkeiten abhängt, werden die Rubintropfen etwas größer oder kleiner. Die größten sind etwa 1·5 *cm* dick und 2·5 *cm* lang, mit dem dünnen Halse noch einige Millimeter länger. Das Gewicht beträgt bis zu 50 Karat (etwa 10 g) und die daraus geschliffenen Steine haben die entsprechende Größe, doch ergibt sich beim Schleifen immerhin ein beträchtlicher Verlust. Nach *Bauer* wiegen sie bis zu 12 Karat.

Wird die Menge des Chromoxydes vermindert, so erhält man Steine mit hellrosenroter Farbe, die man fälschlich „*synthetische Topase*“ nannte, weil sie sehr den Rosatopasen gleichen, die man durch Erhitzen aus den gelben brasilianischen Topasen erhält, doch ist es bisher noch nicht gelungen, echte Topase, die ein Aluminium-Fluosilikat sind, synthetisch herzustellen. Eine größere Menge Chromoxyd, etwa bis 2%, liefert schöne dunkelrote Steine mit verschiedenen Nuancen, unter denen das seltene

und besonders geschätzte „Taubenblutrot“ des natürlichen Birmanischen Rubist, das reine Karminrot, nicht gar zu sparsam vertreten ist.

Läßt man das Chromoxyd ganz weg, so erhält man ganz farblose Tropfen, die dem *weißen Saphir* entsprechen. Immer ist die Masse, die Farbe mag welche immer sein, vollkommen klar und durchsichtig und im Polarisationsmikroskope erkennt man, daß jeder Tropfen ein vollkommen einheitlicher Kristall ist. Auch alle übrigen Eigenschaften sind bei diesen künstlichen Rubinen die gleichen wie bei den natürlichen und sie vermögen diese daher auch nach jeder Richtung zu ersetzen. *Verneuil* gibt an, daß er nach diesem Verfahren jährlich mehr als 5 Millionen Karat, also ungefähr 1000 *kg* künstliche Rubine herstellt. In Deutschland betreibt die „Deutsche Edelsteingesellschaft zu Idar“ dieselbe Fabrikation nach einem von Professor *A. Miethe* in Charlottenburg ausgearbeiteten, nicht näher bekannten Verfahren.

Die Herstellungskosten der künstlichen Rubine betragen etwa 3 Mark pro Karat (0·205 *g*), während natürliche Rubine im Gewichte eines Karats bis zu 1000 Mark, solche mit 2 Karat selbst bis zu 10.000 Mark bezahlt werden, und noch größere Steine erzielen wahre Phantasiepreise, während sie jetzt sonder Mühe künstlich hergestellt werden können. Die Unterscheidung ist oft nicht möglich, weil die die künstlichen Rubine ursprünglich durchsetzenden mikroskopischen Bläschen heute vermieden werden und nicht alle natürlichen Rubine die oft charakteristischen mikroskopischen braunen Kristallchen enthalten.

Andere Edelsteine, die nach dem gleichen Verfahren dargestellt wurden, sind, außer dem schon erwähnten weißen Korund, der *gelbe Korund*, der dem natürlichen orientalischen Topas entspricht, oder *Topassaphir*, auch der violette orientalische *Amethyst*, der *Violettrubin* ist schon künstlich hergestellt worden.

Nur bei der Herstellung des nach dem Rubin wertvollsten Edelsteines aus der Korundfamilie, des *Saphirs*, haben sich Schwierigkeiten ergeben. Der blaue Farbstoff des natürlichen Saphirs ist nicht, wie der des Rubins, feuerbeständig, sondern er verschwindet in der Hitze und dürfte daher wohl organischer Natur sein. Zur Herstellung der synthetischen Saphire hat man daher zum Zwecke der Blaufärbung des Schmelzflusses zum Kobalt in Form von Kobaltoxyd gegriffen. Doch gelang es zunächst nicht, den geschmolzenen Korund durch dieses Mittel blau zu färben, selbst bei einem Zusatz von 5% bleibt der Tropfen

farblos. Erst als außerdem noch einige Prozente Kalk oder Magnesia der Masse zugegeben wurden, ging der Farbstoff in die Schmelz über und nun genügten schon 0·1% Kobaltoxyd, um eine sehr lebhafte blaue Färbung hervorzurufen. Doch haben die geringen Beimengungen fremder Körper zur Folge, daß die ebenfalls im wesentlichen aus Tonerde bestehenden Schmelztropfen nicht mehr, wie beim Rubin nach dem Erstarren einen einheitlichen Kristall bilden, sondern man erhält eine glasige, amorphe Masse, zwar von derselben äußeren Form, wie beim Rubin, doch ohne Doppelbrechung und ohne Dichroismus, mit geringerer Härte und geringerem spezifischem Gewichte (3·6 bis 3·8), als der kristallisierten Tonerde, deren spezifisches Gewicht 4·0 beträgt, zukommt. Man erhält also physikalisch eine ganz andere Substanz, als es der Korund ist und auch rein äußerlich steht dieses Kunstprodukt hinter dem schön blauen, natürlichen Saphir weit zurück. Er ist zu intensiv blau und es fehlt durchaus der prächtige samtartige Schimmer der natürlichen kristallisierten Steine. Außerdem geht bei Lampenlicht die Farbe in violett über, was allerdings durch einen kleinen Eisenzusatz vermieden werden kann. Die Darstellung den echten gleichender Saphire ist somit noch nicht gelungen. In Idar werden auch andere Edelsteine nach dem Verfahren von *Miethe* erzeugt, so der rote und blaue *Spinell*, ein Magnesium-Aluminiumoxyd und *Alexandrit*, der Beryllium-Aluminiumoxyd ist. Dieser Stein zeichnet sich durch seinen Farbenwechsel bei künstlicher Beleuchtung aus, er ist bei Tageslicht grün, bei Lampenlicht dagegen violett.

Sehr wichtig ist natürlich die Unterscheidung echter Edelsteine von synthetischen. Hierüber gibt die *Deutsche Edelstein-Gesellschaft* folgendes an: Jeder synthetische Korund besitzt die volle Härte des Natursteins, bzw. übertrifft diesen noch etwas. Er wird nicht vom natürlichen Saphir geritzt, vermag aber seinerseits ganz schwach den Naturrubin zu ritzen. Das gleiche gilt von farblosen und gelben Saphiren und vom Alexandrit.

Synthetische Rubine, farblose und gelbe Saphire, sowie Alexandrite ritzen natürlichen Spinell sehr stark. Die synthetischen Spinelle sind wie die natürlichen einfach brechend, sie ritzen wie diese auch eine Platte von Edeltopas sehr leicht. Der echte Smaragd muß eine Bergkristallplatte eben ritzen.

Natürliche Rubine zeigen einige Fehler, besonders Blasenräume, Kristallbrüche und feine Sprünge, trübe Flecken und

Seidenglanz. Bis auf die Kristallbrüche und den Seidenglanz zeigen die synthetischen Korunde diese Fehler gleichfalls.

12. Metallpräparate.

Zahlreiche Metalle, wie Eisen, Kupfer, Blei, Antimon, Chrom etc. werden in Form verschiedener Verbindungen in der Technik angewendet. Auch das Arsen liefert wichtige Verbindungen, deren Darstellung nun kurz besprochen werden soll.

a) Eisenverbindungen.

Die wichtigste und wohl auch bekannteste Eisenverbindung ist das Eisenoxydulsulfat, Ferrosulfat oder *Eisenvitriol*, schwefelsaures Eisenoxydul, das mit 7 Molekülen Wasser kristallisiert. Es bildet meergrüne Kristalle, die an der Luft rasch verwittern, wobei sie Kristallwasser verlieren und sich mit einem gelben Pulver, aus basischem Ferrisulfat bestehend, überziehen. Man gewinnt Eisensulfat dadurch, daß man Eisenkies an der Luft verwittern läßt und die Masse mit Wasser auslaugt. In neuerer Zeit wird die Oxydation des Kieses dadurch beschleunigt, daß man ihn vorher unter Luftabschluß mit Polysulfiden der Alkalien erhitzt. Man benutzt hierzu ein Gemisch aus Natriumsulfat und Kohle, aus dem sich die Polysulfate bilden.

Eisenoxyduloxyd, Fe_2O_3, dient häufig als Ersatz für Ruß oder Lampenschwarz zur Herstellung von Druckerschwärze. Man gewinnt es aus den sich in großen Mengen als Abfälle ergebenden Eisenchlorürlaugen, indem man sie mit Ammoniak unter gleichzeitigem Durchleiten von Luft fällt.

b) Manganverbindungen.

Kalium- und *Natriumpermanganat*, $KMnO_4$, wird aus Braunstein gewonnen, indem man zunächst durch Kochen mit Kalilauge Alkalimanganat bildet. Dieses wird durch Einleiten von Kohlensäure zu Permanganat oxydiert:

$$\underset{\text{Kaliummanganat}}{3\,K_2MnO_4} + \underset{\text{Kohlensäure}}{2\,CO_2} = \underset{\text{Kaliumpermanganat}}{2\,KMnO_4} + \underset{\text{Kaliumkarbonat}}{K_2CO_3} + \underset{\text{Mangandioxyd.}}{MnO_2}$$

Nach diesem Vorgange werden jedoch nur zwei Drittel des vorhandenen Mangans in Form von Permanganat gewonnen, verlustlos geht dagegen der Prozeß vonstatten, wenn man nach

dem D. R.-P. Nr. 118.232 der *Elberfelder Farbenfabriken* die stark alkalische Manganatlauge durch Einleiten ozonisierter Luft oxydiert.

Mangansuperoxydsulfat wird, ebenso wie in neuerer Zeit das Permanganat, durch Elektrolyse gewonnen, indem man Mangan oder Ferromangan als Anode verwendet, die unter Einschaltung eines Diaphragmas in Schwefelsäure taucht.

c) Chromverbindungen.

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung aller Chromverbindungen ist der Chromeisenstein, $FeCr_2O_4$. Durch Schmelzen mit Natriumkarbonat erhält man das gelbe Kristalle bildende *Natriumchromat:*

$$\underset{\text{Chromeisenstein}}{FeCr_2O_4} + \underset{\text{Natriumkarbonat}}{4\,Na_2CO_3} + \underset{\text{Sauerstoff}}{7\,O} = \underset{\text{Eisenoxyd}}{Fe_2O_3} + \underset{\text{Natriumchromat}}{4\,Na_2CrO_4} + \underset{\text{Kohlensäure.}}{4\,CO_2}$$

Auch durch Schmelzen mit Ätzkali wird Kaliumchromat erhalten, ebenso auf nassem Wege durch Kochen des Chromeisensteins in saurer Lösung mit Oxydationsmitteln, wie Bleisuperoxyd und Mangansuperoxyd oder Permanganat.

Rotes chromsaures Natron, Natriumbichromat oder doppeltchromsaures Natron wird aus dem Natriumchromat durch Einleiten von Chlor oder durch Zersetzung mit der ausreichenden Menge von Schwefelsäure erhalten:

$$\underset{\text{Natriumchromat}}{2\,NaCrO_4} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Natriumbichromat}}{Na_2Cr_2O_7} + \underset{\text{Wasser.}}{H_2O}$$

Kaliumbichromat stellt man durch Umsetzung von Natriumbichromat mit Chlorkalium her.

Chromsäure CrO_3 wird aus Kaliumbichromat durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, man gewinnt sie fabriksmäßig nach dem Verfahren von *Griesheim-Elektron* durch Schmelzen von Natriumbichromat mit Schwefelsäure, durch weiteres Erhitzen entsteht ein Brei von geschmolzenem Bisulfat und fester Chromsäure, der sich beim Abkühlen in die Bestandteile trennt, worauf man das geschmolzene Bisulfat abfließen läßt und die hinterbleibende Chromsäure mechanisch vom anhaftenden Bisulfat reinigt.

d) Bleiverbindungen.

Bleioxyd, PbO, kommt als *Massicot* und *Bleiglätte* im Handel vor. Massicot ist gelb und besitzt häufig einen Stich ins Rötliche, es wird durch Erhitzen von Bleikarbonat oder von Blei auf einem Flammherd gewonnen. Bleiglätte ist geschmolzenes kristallinisches Bleioxyd, das als Hüttenprodukt beim Abtreiben des Reichbleies fällt.

Mennige oder *Minium*, Pb_3O_4, wird durch vorsichtiges Erhitzen von Bleioxyd unter Luftzutritt gewonnen, *Orangemennige* wird durch Rösten von Bleiweiß bei oxydierender Flamme erhalten.

Bleisuperoxyd, PbO_2, wird durch Einwirkung von Chlorkalk auf Bleioxyd oder elektrolytisch dargestellt.

Bleiazetat oder *Bleizucker*, essigsaures Blei, wird durch Auflösen von Bleioxyd in Essigsäure dargestellt. Es vermag durch Kochen in wässeriger Lösung noch weitere Mengen Bleioxyd zu lösen und geht dann in basisch-essigsaures Blei über.

Die Darstellung von Bleiweiß, basischem Bleikarbonat, werden wir im Abschnitte „Mineralfarben" besprechen.

e) Kupferverbindungen.

Kupfervitriol, Kupfersulfat, $CuSO_4 . 5 H_2O$, wird entweder durch Auflösen von Kupfer in Schwefelsäure erhalten oder durch Auslaugen von Erzen, Kiesen und Abbränden der Schwefelsäurefabrikation mit Schwefelsäure. Auch auf elektrolytischem Wege wird Kupfersulfat erhalten, dann meist als Nebenprodukt bei der Abscheidung anderer Metalle, oder indem man eine Alkalisulfatlösung unter Verwendung von Kupfer als Anode der Elektrolyse unterwirft. Der Anodenraum ist dabei nach D. R.-P. Nr. 127.423 durch eine zwischen zwei porösen Scheidewänden eingeschlossene Flüssigkeitsschichte, die aus verdünnter Schwefelsäure oder einer angesäuerten Alkalisulfatlösung besteht und in steter Bewegung erhalten wird, getrennt. Es bildet sich nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Kupfer}}{Cu} + \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Wasser}}{2H_2O} = \underset{\text{Kupfersulfat}}{CuSO_4} + \underset{\text{Natronlauge}}{2NaOH} + \underset{\text{Wasserstoff}}{H_2}$$

an der Anode Kupfersulfat, während an der Kathode reine Ätznatronlösung gewonnen wird.

Kupferoxydammoniak entsteht als prächtig azurblaue Flüssigkeit, wenn man eine Lösung von Kupfersulfat mit soviel Ammoniak versetzt, bis sich der anfangs entstehende Niederschlag wieder löst. Kupferoxydammoniak dient als Lösungsmittel für Zellulose zur Herstellung von Kunstseide, man erzeugt es im großen, indem man Wasser über Kupferspäne in Türmen herabrieseln und der Flüssigkeit einen mit Ammoniak gesättigten Luftstrom entgegenstreichen läßt.

f) Zinkverbindungen.

Zinkweiß, Zinkoxyd, wird durch Erhitzen von Zink an der Luft oder direkt aus den Erzen dargestellt, indem man die aus den Retorten überdestillierenden Zinkdämpfe mit einem auf 300° erhitzten Luftstrome zusammentreffen läßt.

Zinkvitriol, $Zn\,SO_4 . 7\,H_2O$, auch „*weißer Vitriol*" genannt, bildet sich beim Verwittern von Zinkblende und durch Rösten blendehaltiger Erze, die man dann mit Wasser auslaugt. Zur Darstellung aus erschöpften zinkhaltigen Pyriten werden sie nach dem in England üblichen Verfahren mit Schwefelsäure behandelt und dann geröstet. Die Masse wird noch heiß mit Oxydationsmitteln, z. B. Salpeter, und mit Kalk behandelt und dann ausgelaugt.

Zinkchlorid wird entweder durch Auflösen von Zink in Salzsäure oder ähnlich wie Zinksulfat aus den Erzen erhalten, wobei man an Stelle der Schwefelsäure ein Gemisch von Eisenchlorür und Salzsäure verwendet. Endlich läßt es sich auch durch Umsetzung von Zinkvitriol mit Kochsalz darstellen, wobei Natriumsulfat auskristallisiert.

Zinkhydrosulfit wird als Reduktionsmittel in der Indigofärberei in neuerer Zeit vielfach angewendet. Man gewinnt es nach dem den Farbwerken vorm. *Meister Lucius & Brüning* unter D. R.-P. Nr. 130.403 geschützten Verfahren, indem Sulfite in Gegenwart einer solchen Menge Wasser, daß das Gemenge mehr als 20% Schwefeldioxyd enthält, mit Zinkstaub unter Zugabe von Säuren behandelt werden. Nach dem Zugeben der Säure wird noch kurze Zeit gerührt und dann filtriert. Das abfiltrierte feuchte Zinkhydrosulfit wird mit Alkohol oder Azeton gewaschen und dann im Vakuum unter Erwärmen getrocknet. Als Säure wird, je nach der Natur des darzustellenden Sulfits Schwefelsäure oder Salzsäure verwendet, für Kalziumsulfit bei-

spielsweise Salzsäure, um die Ausscheidung eines unlöslichen Körpers zu verhüten.

g) Zinnverbindungen.

Zinnchlorid, $Sn\,Cl_4 . 5\,H_2O$, wird durch Auflösen von Zinnoxyd, das man durch Verbrennen von metallischem Zinn an der Luft erhält, in Salzsäure dargestellt, *Zinnchlorür*, $Sn\,Cl_2 . 2\,H_2O$, durch Auflösen von Zinnspänen in Salzsäure und Eindampfen der Lösung, es kommt unter der Bezeichnung „*Zinnsalz*" in den Handel. Auch durch die schon bei „Zinn" besprochene Entzinnung der Weißblechabfälle nach dem *Goldschmidt*schen Verfahren wird Zinnchlorür erhalten.

Natriumstannat ist Zinnoxyd-Natron, $Na_2\,Sn\,O_3$, man stellt es durch Zusammenschmelzen von Zinnstein mit Ätznatron und Kristallisieren der Lösung dar. Natriumstannat wird als *Präparier-* oder *Grundiersalz* in der Färberei verwendet.

h) Antimonverbindungen.

Schwefelantimon, Antimonium crudum, $Sb_2\,S_3$, kommt in der Natur als Grauspießglanzerz oder Antimonglanz vor, es wird aus dem Erz durch Aussaigern dargestellt und dient vielfach zur Darstellung von Antimonverbindungen.

Goldschwefel ist Antimonpentasulfid, $Sb_2\,S_5$, es wird durch Zersetzung von Natriumsulfantimoniat mit Salzsäure erhalten. *Natriumsulfantimoniat* ist das *Schlippe*sche Salz $Na_3\,SbS_4 . 9\,H_2O$. Antimonpentasulfid wird hauptsächlich zum Vulkanisieren von Kautschuk verwendet.

Fluorantimon, SbF_3, wird als Ersatz für Brechweinstein in der Färberei verwendet, es wird durch Lösen von Antimonoxyd in Fluorwasserstoff erhalten. Um nicht das flüssige Präparat verwenden zu müssen, mischt man es mit Alkalichloriden oder Alkalisulfaten und läßt nach dem Eindampfen kristallisieren.

Brechweinstein ist Kaliumantimonyltartrat, $KSbOC_4\,H_4\,O_6$, es wird durch Auflösen von Antimonoxyd in Weinsteinlösung dargestellt. Auch dieses Präparat wird als Beizmittel in der Färberei und zum Zeugdruck verwendet.

i) Arsenverbindungen.

Arsenige Säure, Hüttenrauch, weißer Arsenik oder Giftmehl, $As_2\,O_3$, wird als Nebenprodukt beim Rösten arsenhaltiger Erze gewonnen. Durch Kochen mit Salpetersäure und Eindampfen der Lösung bis zur Trockene geht sie in *Arsensäure* $H_3\,AsO_4$, über.

Realgar, rotes Arsenglas, Rauschrot oder Rubinschwefel ist Arsendisulfid, $As_2 S_2$, und wird durch Schmelzen von arseniger Säure und Schwefel im richtigen Verhältnisse dargestellt.

Auripigment, Operment oder Rauschgelb ist Arsentrisulfid, $As_2 S_3$, es kommt, ebenso wie Realgar, in der Natur vor oder wird durch Sublimation eines Gemenges von arseniger Säure oder von Realgar mit Schwefel erhalten. Es bildet derbe, orangegelbe Massen und wird als Reduktionsmittel und im Gemenge mit Kalk und Wasser als Enthaarungsmittel (*Rhusma*) angewendet.

13. Mineral- und Lackfarben.

Die in der Technik als Farben angewendeten anorganischen Stoffe lassen sich je nach ihrer Abstammung in drei Gruppen einteilen. Es gibt Farben, die sich fertig gebildet in der Natur vorfinden und solche, die nur durch gewisse, zum Teile komplizierte Vorgänge gewonnen werden können. Die Gewinnung der in der Natur schon fertig vorkommenden Farben beschränkt sich fast ausschließlich darauf, sie durch mechanische Vorgänge, wie Mahlen, Absieben, Schlämmen und ähnliche Arbeiten geeignet zu machen, man bezeichnet diese Farben meist als „*Erdfarben*". Die künstlich dargestellten oder „*Mineralfarben*" werden aus chemischen Verbindungen durch chemische Vorgänge gewonnen. Manche sind allerdings bloß organische Produkte, wie die meisten schwarzen Farben, die aus Kohlenstoff in feiner Verteilung bestehen. Dann kennen wir noch eine dritte Gruppe, deren Glieder aus organischen und anorganischen Substanzen bereitet werden, denen sich schließlich als vierte Gruppe die ausschließlich auf künstlichem Wege dargestellten Teerfarben anreihen lassen. Wir können demnach die Farben folgendermaßen einteilen:

1. *Natürliche Farben* oder *Erdfarben*. In der Natur fertig gebildet vorkommend, bedürfen sie nur einer mechanischen Zubereitung, um sogleich verwendbar zu sein. Eine große Zahl sehr schöner und auch meist sehr billiger Farben gehört hierher.

2. *Künstlich dargestellte* oder *Mineralfarben*. Sie werden auf chemischem Wege erhalten und bestehen aus Verbindungen von Metallen mit Schwefel, Sauerstoff, Zyan oder auch aus Oxyden in Verbindung mit Säuren wie Bleichromat, Kupferazetat usf.

3. *Lackfarben*. Sie werden durch Fällung eines organischen Farbstoffes mit einem anorganischen, wie Tonerde, Zinnoxyd etc. erhalten. Durch die Entdeckung der Teerfarben haben sie viel von ihrer früher großen Bedeutung verloren.

Wir werden uns hier nur mit den wichtigsten Mineral-, Erd- und Lackfarben befassen, während die Darstellung der Teerfarben im zweiten Band behandelt werden wird.

A. Erdfarben.

Die Erdfarben werden aus verschieden gefärbten Mineralien oder ihren Verwitterungsprodukten, den „Erden", dargestellt. Sie kommen in allen Farben vor, Farbennuancen können durch Mengen dargestellt werden.

Weiße Erdfarben enthalten teils Kalzium-, teils Baryum-, Magnesium- und Aluminiumverbindungen. So dient die *Kreide*, d. i. kohlensaurer Kalk in gemahlenem und geschlämmtem Zustande als Farbe, *Wienerweiß* ist gebrannter und gelöschter Kalk, der durch Liegen an der Luft wieder Kohlensäure aufgenommen hat.

Permanentweiß ist fein gemahlener Schwerspat (schwefelsaures Baryum), doch wird diese Farbe meist durch Fällen von Baryumlösungen mit Schwefelsäure künstlich bereitet. Erdfarben, die Magnesium enthalten, werden aus Magnesiumsilikaten, wie *Talkstein* und *Speckstein*, dargestellt. Auch die rein weißen *Tone*, die im chemischen Sinne Aluminiumsilikate sind, werden als Farben verwendet; sie zeichnen sich durch große Deckkraft aus.

Eisenoxydhydrat liefert gelbe Farben, die sogenannten *Ocker*. *Sienaerde* und *Gelberde* sind eisenoxydreiche Tone, die durch Mahlen und Schlämmen präpariert werden.

Eisenoxyde bilden rote Farben; so wird das *Englischrot*, auch *Caput mortuum* oder *Colcothar* aus den Kiesabbränden der Schwefelsäurefabrikation gewonnen.

Braune Erdfarben bestehen meist aus dunkel gefärbten Eisenoxyden, oft mit einem höheren Mangangehalte. Hierher gehört der *Braunocker*, die *Umbra*, der gebrannte Ocker, die Terra di Siena usf.

Grüne Erdfarben werden aus *Grünerde*, einem Eisensilikat, gewonnen, wie das *Veronesergrün; Berggrün* wird durch Vermahlen von Malachit, basischem Kupferkarbonat erhalten.

Bergblau oder *Kupferlasur* sind Verbindungen von Kupferkarbonat mit Kupferhydroxyd. *Vivianit* oder *Blauerde* besteht aus Eisenoxydphosphat und kommt nicht selten in Niedermooren als Eisenoxydulphosphat vor, das durch Oxydation an der Luft rasch blau wird.

Als *schwarze Erdfarben* wird fein gemahlener und geschlemmter *Graphit* verwendet, ferner *Schieferschwarz*, aus einem kohlereichen Tonschiefer bereitet.

B. Mineralfarben.

Einer bedeutend größeren Mannigfaltigkeit als bei den Erdfarben begegnen wir bei den Mineralfarben, was leicht begreiflich ist, weil man es hier in der Hand hat, durch Einleitung zahlreicher chemischer Vorgänge gefärbte Verbindungen zu erzeugen.

a) Weiße Mineralfarben.

Die wichtigste weiße Mineralfarbe ist unstreitig das *Bleiweiß*, ein basisches Bleikarbonat, nach der Formel $2\ PbCO_3 + Pb(OH)_2$ zusammengesetzt. Es wird nach verschiedenen Verfahren erzeugt, die man nach ihren Ursprungsländern als das holländische, deutsche und französische Verfahren bezeichnet.

Nach dem *holländischen Verfahren* wird Bleiweiß gewonnen, indem man zu Spiralen gerollte Bleiplatten oder Gitter in die sogenannten Kalziniertöpfe einsetzt, in denen sich Essig befindet, in den jedoch die Bleiplatten nicht eintauchen, er bedeckt nur den Boden der Töpfe. Diese Töpfe werden dann in in Zersetzung begriffenen Pferdedünger eingebettet. Dadurch wird ihr Inhalt erwärmt, gleichzeitig wird Kohlensäure produziert, wodurch das zuerst entstehende basische Bleiazetat in Bleikarbonat übergeführt wird. Die aus den Töpfen und dem Pferdemist hergestellten Haufen, Gruben oder aus Bohlen gezimmerten Räume bezeichnet man als „*Loogen*".

Nach Verlauf der zur Bildung des Bleiweißes erforderlichen Zeit wird die Looge auseinandergenommen, die Bleirollen werden gesammelt und in die zur Trennung des Bleiweißes von dem Blei bestimmten Räume gebracht. Hier wird die Loslösung durch mechanische Vorrichtungen besorgt, man gewinnt zunächst den *Bleikalk*, der noch viel Blei enthält. Durch weitere Behandlung mit geriffelten Walzen wird die Trennung von den Bleistücken vollständig vollzogen, man erhält dadurch das „*Schieferweiß*", das noch Bleiazetat enthält. Es wird gemahlen und gesiebt, als „*hartes Bleiweiß*" in den Handel gebracht, wird es durch gründliches Auswaschen von dem Bleiazetat befreit, so resultiert das „*weiche Bleiweiß*".

Die Fabrikation des Bleiweißes nach dem *deutschen, österreichischen* oder *kärntner Verfahren*, auch „*Kammerkalzination*"

genannt, bildet eine Vervollkommnung des holländischen Verfahrens. Man nimmt die Umwandlung des Bleis in Bleiweiß in großen, gemauerten Kammern vor, die künstlich erwärmt werden und bereitet die Essigsäure und Kohlensäure meist durch alkoholische und essigsaure Gärung von Weintrestern oder anderen billigen Rohmaterialien.

Eine weitere Verbesserung dieses Verfahrens bildet die *Dietel*sche *Dampflooge*, wobei die Bleiplatten in großen gemauerten Räumen untergebracht werden, während man Wasserdampf, Essigsäuredämpfe und durch Verbrennung von Kohle erzeugte Kohlensäure einleitet. Es findet mithin hier eine bedeutend bessere Ausnützung des Raumes statt, außerdem hat man es bis zu einem gewissen Grade in der Hand, den Prozeß, der bei den älteren Verfahren doch vielen Zufälligkeiten unterworfen ist, zu regeln und zu leiten.

Das *französische Verfahren* der Bleiweißfabrikation beruht darauf, daß beim Einleiten von Kohlensäure in eine Lösung von basischem Bleiazetat aus dieser basisches Bleikarbonat gefällt wird, während neutrales Bleiazetat gelöst bleibt. Dieses Salz wird wieder in basisches Bleiazetat umgewandelt, aus dem durch Einleiten von Kohlensäure neuerdings Bleiweiß niedergeschlagen wird. Das basische Bleiazetat wird je nach den Marktverhältnissen aus Blei oder Bleiglätte dargestellt, indem man die Bleiglätte in siedenden Essig einträgt; Blei muß vorher in dünne Platten gegossen werden, das sich dann leicht in Essigsäure unter Erwärmen auflöst.

Die Kohlensäure wird durch Brennen von Kalkstein in besonderen Öfen dargestellt; nach dem Verfahren von *Ozouf* wird reine Kohlensäure dadurch gewonnen, daß man das vom Kalkofen kommende Gas in Natriumkarbonat leitet, wo nur die Kohlensäure aufgenommen wird, sie wird dann durch Erhitzen wieder in Freiheit gesetzt und nach dem Verbrauchsorte geleitet. Abb. 54 veranschaulicht den Apparat, der zur Darstellung des Bleiweißes dient.

Die Kohlensäure gelangt durch das Rohr *U* in den mit einer Lösung von basisch-essigsaurem Blei gefüllten Zylinder *T*, worin sich ein Schaufelrührer befindet. Mittels der Pumpe *V* wird die Bleilösung durch das Rohr *W* dem Zylinder *T* zugeführt. Die Absorption des Gases geschieht sehr rasch und man kann den Gang des Prozesses stets durch Beobachtung einer Skala verfolgen, an der sich ein Zeiger bewegt. Mit dem Sinken der Glocke des Gasbehälters, der die

Kohlensäure enthält, rückt der Zeiger aufwärts. Nach der Ausfällung des Bleiweißes entleert man den Inhalt von *T* in die Holzbütte *b*, in der mehrere Rechen an einer stehenden Welle rotieren. Zunächst läßt man das Bleiweiß sich absetzen, dann wird die darüber stehende Lösung von neutralem essigsaurem Blei durch das Rohr *c* mit der Pumpe *d* abgesogen und dem innen mit wasserdichtem Zeug ausgekleideten und mit Bleiglätte beschickten Bottich *X* zugeführt, in dem eine mit einer Schnecke versehene vertikale Welle *Y*, aus verkupfertem Eisen bestehend, sich befindet. Die hier entstandene Lösung von basisch-essigsaurem Blei wird dann durch *W* mittels der Pumpe *V* dem Zylinder *T* zugeführt.

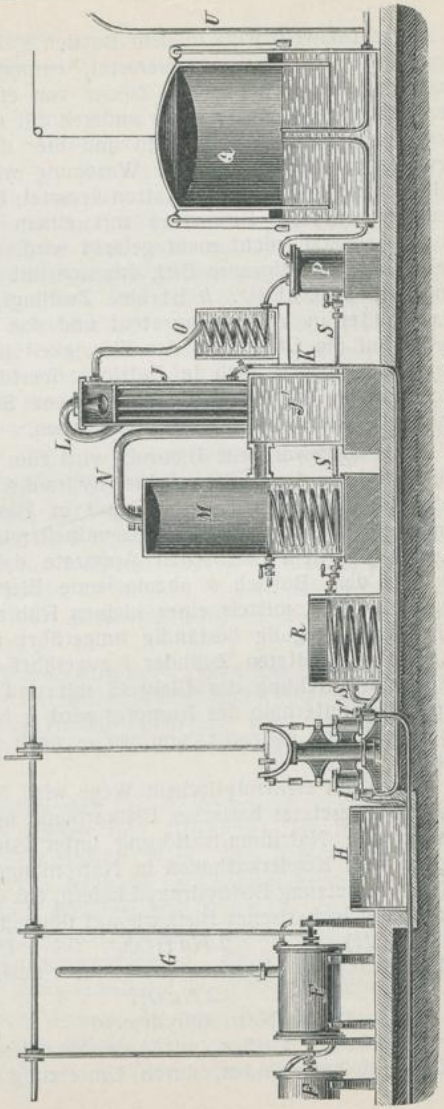

Abb. 54. Apparat zur Darstellung von Bleiweiß.

Das Bleiweiß wird in dem Bottich *b*, indem man die Rührvorrichtung in Tätigkeit versetzt, einmal mit Wasser ausgewaschen, das vorher durch Zusatz von etwas essigsaurem Blei gereinigt wird, dann in einen anderen mit einer Rührvorrichtung versehenen Bottich abgelassen und hier noch einige Male ausgewaschen. Bei der letzten Waschung wird das Waschwasser solange mit kohlensaurem Natron versetzt, bis eine geringe Menge des dekantierten Bleiweißes mit einem Tropfen Jodkaliumlösung versetzt, nicht mehr gefärbt wird. Dies ist ein Zeichen, daß nun alles essigsaure Blei, das sich mit Jodkalium in Jodblei umsetzt, entfernt ist. *h* ist eine Zwillingspumpe, die mit dem Gasbehälter in Verbindung steht und das Gas ansaugt, worauf sie es auf die Oberfläche der Flüssigkeit in *T* treibt, um diese durch den Druck auch in Bottiche überführen zu können, die nicht die in der Zeichnung angegebene Stellung von *b* haben und keinen direkten Abfluß ermöglichen.

Das ausgewaschene Bleiweiß wird zum Abtropfen in Säcken auf Horden, dann unter eine hydraulische Presse gebracht, getrocknet, gemahlen, gesiebt und in Fässer verpackt. Diese umständlichen und zum Teile gesundheitsschädlichen Operationen wurden bei dem *Ozeuf*schen Apparate dahin modifiziert, daß der aus dem Bottich *b* abzulassende Bleiweißschlamm in den Rumpf *g* fließt, mittels eines kleinen Rührers mit hin- und hergehender Bewegung beständig umgerührt und dem von innen durch Gas erhitzten Zylinder *f* zugeführt wird. Dieser nimmt bei der Umdrehung das Bleiweiß mit und trocknet es. Durch ein Messer unterhalb des Rumpfes wird es losgelöst und auf eine geneigte Ebene gebracht, von wo es nach der Mühle befördert wird.

Auch auf elektrolytischem Wege wird Bleiweiß oder ähnlich zusammengesetztes basisches Bleikarbonat hergestellt. So zerlegt *Brown* eine Natriumnitratlösung unter Anwendung von Bleianoden und Kupferkathoden in Natronlauge und Bleinitrat, die bei der Umsetzung Bleihydroxyd liefern, das dann durch Natriumbikarbonat in basisches Bleikarbonat übergeführt wird:

$$\underset{\text{Bleihydroxyd}}{3\,Pb(OH)_2} + \underset{\text{Natriumbikarbonat}}{2\,Na\,HCO_3} = \underset{\text{basisches Bleikarbonat}}{Pb\,(OH)_2\,.\,Pb\,CO_3} + \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2\,Na\,OH} + \underset{\text{Wasser.}}{2\,H_2O}$$

Alle weißen Farben, mit Ausnahme des aus Gips und Tonerdehydrat bestehenden, durch Umsetzung zwischen Kalk und

Aluminiumsulfat erhaltenen „*Satinweiß*“ und der Kreide, sowie des Baryt- oder Permanentweiß besitzen die nachteilige Eigenschaft, an der Luft Veränderungen zu erleiden. Ganz besonders gilt dies von den Bleifarben und den Wismutfarben, die durch Bildung von Schwefelverbindungen grau bis schwarz werden.

Das *Permanentweiß* ist gefällter schwefelsaurer Baryt, von dem natürlichen gemahlenen Schwerspat zeichnet es sich durch bedeutend größere Feinheit und deshalb auch größere Deckkraft aus. Zu seiner Darstellung verwendet man das natürlich vorkommende kohlensaure Baryum (*Witherit*) oder den Schwerspat, d. i. schwefelsaures Baryum. Witherit braucht bloß in Salzsäure gelöst und mit Schwefelsäure oder einem löslichen Sulfate gefällt zu werden, wobei sich schwefelsaures Baryum bildet. Der Schwerspat wird zunächst mit Kohle geglüht, wobei sich Baryumsulfid bildet, das sich in Salzsäure unter Entweichen von Schwefelwasserstoff zu Chlorbaryum löst, das dann gefällt wird. Weil das Baryumsulfat an der Luft unverändert bleibt, wird diese Farbe auch als „*blanc fix*“ bezeichnet.

Zinkweiß, Zinkoxyd, ZnO, wird durch Verbrennen von Zink gewonnen. In manchen Zinkhütten stellt man Zinkweiß derart her, daß man Zink in zur Weißglut erhitzte Röhren bringt. Die sich bildenden Zinkdämpfe verbrennen, sobald sie mit Luft in Berührung kommen, das Zinkoxyd wird in besonderen Vorrichtungen aufgefangen.

Griffiths Zinkweiß oder *Lithopon* wird durch Fällen einer Lösung von Zinksulfat mit Baryumsulfid und Glühen des Niederschlages dargestellt, es ist ein Gemenge von Zinksulfid und Baryumsulfat. *Sulfopon* enthält an Stelle des Baryumsulfats Kalziumsulfat.

Weiße Antimonfarben sind das *Antimonoxyd*, das aus Grauspießglanz durch Befeuchten und Erwärmen erhalten werden kann. Dabei findet Oxydation statt, der Schwefel geht in schwefelige Säure und das Antimon in Antimonoxyd über. Doch darf man nicht zu stark erhitzen, weil sonst aus dem Antimonoxyd durch weitere Sauerstoffaufnahme antimonige Säure entsteht. *Algarot* ist Antimonoxychlorid, $Sb_2O_3 . SbCl_3$, es wird durch Eingießen von Antimonchlorid in Wasser erhalten.

Wismutweiß, durch Wasser aus einer Lösung von Wismutnitrat gefälltes basisches Nitrat, wird nur als Schminke verwendet, besitzt jedoch die unangenehme Eigenschaft, durch

Schwefelwasserstoff, z. B. in Schwefelbädern, schwarzbraun gefärbt zu werden.

b) Gelbe Mineralfarben.

Es gibt eine große Anzahl gelber Mineralfarben, von denen jedoch nur wenige in größerer Menge angewendet werden. Die wichtigsten sind das Chromgelb und das Kadmiumgelb.

Chromgelb heißen die durch Fällen von Blei-, Zink- oder Baryumsalzen mit Chromaten erhaltenen Verbindungen. So erhält man das prachtvoll hochgelb gefärbte neutrale Bleichromat durch Fällen eines Bleisalzes mit Kaliumchromat oder Kaliumbichromat. Doch ist es nicht gleichgültig, ob das eine oder andere Salz im Überschusse vorhanden ist, oder ob man verdünnte oder konzentrierte Lösungen verwendet, alle diese Verhältnisse wirken modifizierend auf die Farbe des zu erzielenden Chromgelbes ein. Als Bleisalz verwendet man Bleizucker, essigsaures Blei, hellgefärbte Bleichromate werden durch Vermengen der zur Fällung der Bleilösung bestimmten Chromsalzlösung mit Schwefelsäure erhalten. Es fällt dann neben Bleichromat auch schwefelsaures Blei, wodurch die Farbe heller wird. Durch Behandeln von neutralem Bleichromat mit stärkeren Basen, z. B. mit Ätzkalk, Ätznatron oder Ätzkali, selbst schon durch Digerieren mit feingeschlämmtem Bleioxyd, geht es in basisches Bleichromat oder Chromrot über.

Mennige, deren Darstellung wir schon kurz besprochen haben, ist Pb_3O_4. *Casselergelb* ist ein Gemenge von Chlorblei und Bleioxyd; es wird durch Schmelzen von Bleiglätte, Mennige oder Bleiweiß mit Salmiak bereitet. *Neapelgelb* ist Bleiantimonat oder antimonsaures Blei, *Barytgelb* ist Baryumchromat. Auch durch Fällen von Zink- und Kadmiumsalzen mit Chromaten werden gelbe Mineralfarben erhalten.

Kadmiumgelb oder *Jeaune brillant* wird durch Fällung eines Kadmiumsalzes mit Schwefelwasserstoff dargestellt. Es ist Kadmiumsulfid, CdS.

Musivgold besteht aus Schwefelzinn, SnS_2, und bildet feine Schuppen von goldgelber Farbe, welche gegen chemische Einwirkung ziemlich unempfindlich sind. Man erzeugt es durch Fällung einer Lösung von Zinnchlorid mit Schwefelwasserstoff, auf trockenem Wege durch Erhitzen von Zinnfeile mit Schwefel und Salmiak.

c) Rote Mineralfarben.

Zinnober ist die wichtigste der roten Mineralfarben; er zeichnet sich durch ein besonders feuriges Rot aus. Fast aller im Handel vorkommende Zinnober wird künstlich dargestellt, er ist Quecksilbersulfid, HgS. Quecksilbersulfid tritt in zwei Modifikationen auf; einer schwarz gefärbten, nicht kristallinischen und einer kristallisierten, die das Farbmaterial liefert. Man kann die schwarze Modifikation durch Sublimieren in die rote überführen, meist wird jedoch das nasse Verfahren angewendet. Man erwärmt das schwarze Quecksilbersulfid mit Kalilauge oder Quecksilber mit Schwefel und Schwefelkaliumlösung auf mäßige Temperatur, bis sich die rote Modifikation gebildet hat.

Antimonzinnober ist dreifach Schwefelantimon, $Sb_2 S_3$. Man erhält zwar diese Verbindung durch Fällen einer Lösung von Antimonchlorid mit Schwefelwasserstoff, doch büßt der im nassen Zustande sehr schön rote Niederschlag beim Trocknen viel an Feuer der Farbe ein. Dagegen erhält man ein haltbares Präparat durch Fällung von Antimonchloridlösung mit einer Lösung von Natriumthiosulfat, der Niederschlag wird mit essigsäurehaltigem Wasser ausgewaschen.

d) Blaue Mineralfarben.

Die unter den Namen *Berliner-*, *Pariser-* oder *Preußischblau* im Handel vorkommenden Farben sind im reinen Zustande Ferrozyanverbindungen. Sie entstehen in Form eines tiefblau gefärbten Niederschlages, wenn man die Lösung eines Eisenoxydsalzes mit einer Lösung von Blutlaugensalz fällt. Doch zeigt der Niederschlag hinsichtlich seiner Zusammensetzung je nach dem zu seiner Darstellung eingeschlagenen Wege gewisse Verschiedenheiten. Es ist nämlich nicht einerlei, ob man die Lösung des Eisensalzes in jene des Blutlaugensalzes gießt oder umgekehrt. Gießt man die Blutlaugensalzlösung in überschüssige Eisenlösung, so entsteht ein unlöslicher Niederschlag; wird umgekehrt verfahren, so wird ein in reinem Wasser löslicher Niederschlag erhalten.

Gewöhnlich ist nur das unter der Bezeichnung „*Pariserblau*“ im Handel vorkommende Produkt, das tiefblau gefärbt ist, ganz rein, während die als „*Berlinerblau*“ bezeichneten Sorten wechselnde Mengen von Stärke oder Tonerde enthalten. Am unreinsten sind die „*Mineralblau*“ benannten Sorten, sie sind auch am

wenigsten intensiv gefärbt und enthalten meist ansehnliche Mengen Tonerde, Kreide oder Schwerspat.

Turnbullblau wird durch Fällen einer Lösung eines Eisenoxydulsalzes, z. B. Eisenvitriol, mit rotem Blutlaugensalz erhalten. In physikalischer Hinsicht verhält es sich ebenso wie Pariserblau, doch besitzt die Verbindung eine andere Zusammensetzung. Da ihre Herstellung wesentlich teuerer ist als die des Pariserblau, wird Turnbullblau nur selten erzeugt.

Bremerblau und *Bremergrün* sind Kupferoxydhydrat, es wird durch Fällen einer Kupfersulfatlösung mit der genau berechneten Menge Ätzkali bei gewöhnlicher Temperatur hergestellt. Um ein schönes Blau zu erhalten, wird etwas karbonathaltige Lauge verwendet. *Kalkblau* ist Bremerblau, das mit Gips vermengt ist.

Sehr wichtig sind die blauen *Kobaltfarben*, *Kobaltblau*, *Thenards Blau*, *Kobaltultramarin* sind Verbindungen von Kobaltoxydul mit Tonerde, sie werden durch heftiges Glühen von Alaun mit Kobaltsulfat, mit oder ohne Zusatz von Zinksulfat hergestellt. *Coeruleum* ist eine hellblaue Mineralfarbe, es wird durch Glühen von Zinnoxyd, das mit Kobaltnitrat befeuchtet wurde, erhalten, es ist Kobaltoxydul-Zinnoxyd.

Die unter der Bezeichnung *Smalte* oder Schmalte im Handel vorkommende prächtig blaue Farbe ist ein Glas, das durch Kobaltoxydul gefärbt ist und in ungemein feines Pulver verwandelt wurde. Je nach den Mengen von Kobaltoxydul erhält man verschiedene Nuancen von Blau; bei Anwendung größerer Mengen erhält man eine Masse, die fast schwarz gefärbt ist. Wahrscheinlich liegt ein Kobaltoxydul-Kaliumsilikat vor, derartige Silikate sind verhältnismäßig leicht zersetzlich. Zur Darstellung schmilzt man Kobalterze mit Pottasche und Quarzsand oder färbt ein Glas von entsprechender Zusammensetzung durch Beigabe von Kobaltsalzen, eventuell eines Glasflusses, der größere Mengen Kobalt enthält und dadurch sehr intensiv gefärbt ist. Die geschmolzene Smalte wird dann in kaltes Wasser eingegossen, um sie abzuschrecken, dann gestampft, gemahlen und geschlämmt. Sehr wichtig ist, daß die Smalte auch gegen hohe Temperaturen widerstandsfähig ist, was für andere blaue Farbstoffe, z. B. Ultramarin, nicht zutrifft, und sich daher zum Bemalen von Porzellan oder Steinzeug nicht eignet.

Der Name „*Ultramarin*“ wurde ursprünglich für gemahlenen *Lapis Lazuli* gebraucht, der viel als Malerfarbe verwendet und ungemein widerstandsfähig, doch auch sehr kostbar war. Er ist

ein kalk- und schwefelhaltiges Tonerde-Natronsilikat. Zur Darstellung des künstlichen Ultramarins wird reine kieselsaure Tonerde, Natriumsulfat, Soda, Schwefel und Kohle verwendet. Diese Rohstoffe werden z. B. in dem folgenden Verhältnisse gemischt:

Kieselsaure Tonerde	100
Glaubersalz	42
Soda	42
Schwefel	60
Kohle	13

Die Fabrikation des Ultramarins wurde lange Zeit geheimgehalten. Die Verfahren zu seiner Herstellung beruhen darauf, daß beim Glühen entsprechender Gemische von Kieselsäure, Tonerde, Alkalisalz und Schwefel Schmelzen entstehen, aus denen je nach der weiteren Behandlung weiße, grüne, blaue, violette und rote Produkte dargestellt werden können. Praktische Bedeutung besitzen jedoch nur die blauen und grünen Ultramarine.

Nach *Börnstein* (Artikel Farbstoffe in Dammers Chemische Technologie der Neuzeit) bedient sich die Fabrikation zur Erzeugung dieser Körper der folgenden Rohmaterialien:

1. Ton, möglichst eisenfreier Kaloin, in dem Kieselsäure zu Tonerde nahezu gleich 1·25 : 1 ist, gröbere Stücke werden durch Schlämmen entfernt.

2. Kieselerde, in gewissen Fällen als Zusatz zum Ton dienend, meist verwendet man Kieselgur.

3. Reduktionsmittel, als welche Holzkohle oder reine Steinkohle, Kolophonium und Steinkohlenpech dienen.

4. Natriumsulfat wird für billige Ultramarine in Form des gewöhnlichen Handelsproduktes, für beste, rein blaue dagegen vollkommen eisenfrei angewendet.

5. Soda, als Leblanc- oder Ammoniaksoda.

6. Schwefel, frei von Schwefelarsen.

Der Ton, die „Erde“, wird vor der Verwendung meistens gebrannt, um das hygroskopische und chemisch gebundene Wasser abzugeben. Je nach dem zu erzielenden Produkte wird leicht oder hart gebrannte Erde hergestellt. Die gebrannte Erde und die Holzkohle wird gemahlen und gesiebt, dann wird aus allen Stoffen die „Rohbrandmischung“ zusammengestellt, gemischt und fein gemahlen.

Das *Rohbrennen* wird in Tiegel- oder Muffelöfen ausgeführt. Je nach dem angewendeten Rohgemisch und den zu erzielenden

Produkten scheiden sich die Verfahren des Rohbrennens in das *reine Sulfat-*, das *gemischte Sulfat-, Soda-, Schwefel-* und das *reine Soda-Schwefelverfahren.*

Bei dem *reinen Sulfatverfahren* wird eine Mischung aus:

Hartgebrannter Erde	400 *kg*
Sulfat	560 „
Holzkohle	118 „
zusammen	1078 *kg*

in kleine Tiegel gefüllt und in einem kleineren Ofen innerhalb 12 bis 16 Stunden fertig gebrannt, zuletzt wird bis zur lebhaften Gelbglut erhitzt. Nach Beendigung des Brennens werden alle Öffnungen des Ofens nach Möglichkeit luftdicht geschlossen, doch ist ein mäßiger Luftzutritt zur Bildung des grünen Ultramarins während der mehrere Tage währenden Abkühlung unbedingt nötig. Nach dem Erkalten besteht der nicht oder nur wenig gesinterte Tiegelinhalt aus grünem Ultramarin und Natriumsulfat neben wenig Natriumoxysulfiden. Eine Mischung gibt im Durchschnitte 750 *kg* Rohbrand und daraus 450 *kg* fertiges Ultramarin.

Für das *gemischte Soda-Schwefel-Sulfatverfahren* werden:

400 *kg* hartgebrannte Erde,
300 „ Sulfat,
130 „ Soda,
110 „ Schwefel,
80 „ Schwarzpech

gemischt und, wie für das erste Verfahren angegeben, gebrannt. Man erhält im Durchschnitte 720 *kg* Rohbrand, der etwa 520 *kg* Ultramarinblau liefert.

Bei dem *reinen Sodaverfahren* wird meistens ein kieselsäurereicher Einsatz verwendet, weil sich zeigte, daß man auf diesem Wege in einem Brande direkt zu einem fertigen Ultramarinblau, dem „kieselsäurereichen Sodablau", gelangen kann. Man verwendet:

340 *kg* leicht gebrannte Erde,
60 „ Kieselerde, trocken,
330 „ Soda oder 330 *kg* Soda und 30 *kg* Sulfat,
330 bis 300 *kg* Schwefel,
40 *kg* Kolophonium oder Schwarzpech.

Dis Masse wird in Tiegeln gebrannt und ist bei richtiger Leitung des Brandes und sorgfältiger Ofenbehandlung dann ebenso voll-

kommen blau, wie bei dem Sulfatverfahren grün. Die Tiegel werden verkehrt, mit dem Deckel nach abwärts, in den Ofen eingesetzt, und dies ist für die gleichmäßige Blaubildung wichtig, weil dadurch die Schwefeldämpfe mehr im Inneren der Tiegel zusammengehalten werden. Dadurch wird eine Mäßigung der Oxydation und Verteilung der Luft auf eine größere Oberfläche bewirkt. Eine Charge liefert 690 *kg* Rohbrand und 560 *kg* reine blaue Handelsware, daneben 48 *kg* unfertiges Produkt, das bei der nächsten Operation mit verarbeitet wird.

Der *Rohbrand* wird zur Entfernung des Sulfats zunächst mit warmem Wasser ausgelaugt, getrocknet und zur Überführung des grünen Ultramarins in das blaue dem „*Feinbrennen*" unterworfen. Dabei findet eine Oxydation derart statt, daß der zutretende Sauerstoff mit dem verbrennenden Schwefel und einem Teile des im grünen Ultramarin enthaltenen Natriums Natriumsulfat bildet, das dann ausgewaschen wird. Schließlich wird das Ultramarin durch Naßmahlen und Schlämmen in Handelsware übergeführt.

Grünes Ultramarin wird durch Auswahl der entsprechenden Partien des Rohbrandes vom reinen Sulfatverfahren und Naßmahlen und Schlämmen hergestellt, für *violettes Ultramarin* wird Sodablau in Mischung mit 5% Salmiak längere Zeit auf etwa 150° erhitzt. *Rotes Ultramarin* entsteht durch Einwirkung von Salzsäure auf die violette Modifikation bei 150°.

e) Grüne Mineralfarben.

Die grünen Mineralfarben sind teils Kupfer- teils Chrom- und Manganverbindungen, neben denen auch noch einige andere, z. B. Kobaltpräparate, benützt werden. Die kupferhaltigen grünen Mineralfarben sind ausnahmslos Gifte. Durch besondere Giftigkeit zeichnen sich die arsenhaltigen aus, deren Anwendung daher für viele Zwecke verboten ist.

Kupferkarbonat kommt in der Natur als Malachit und Kupferlasur vor, durch Vermahlen der reinen Mineralien wird das *Berggrün* und das *Bergblau* erhalten. Man kann Kupferkarbonat auch künstlich darstellen, doch besitzt es nie die schöne Farbe, durch die sich das Naturprodukt auszeichnet.

Scheelsches oder *schwedisches Grün* wird durch Fällen von Kupfervitriol mit arseniksaurem Kalium erhalten. Durch Zusatz von zinksaurem Kalium wird die Farbennuance wesentlich verbessert, das *Scheel*sche Grün bildet eine lebhaft grün gefärbte

Masse, die zwar gegen atmosphärische Einflüsse ziemlich widerstandsfähig ist, doch durch verdünnte Säuren leicht zersetzt wird. Ähnliche Produkte sind das *Braunschweigergrün* und das *Neuwiedergrün.*

Schweinfurtergrün ist eine Doppelverbindung aus arseniksaurem und essigsaurem Kupferoxyd. Doch kommt diese Verbindung nur selten ganz rein im Handel vor, meist wird sie zur Erzielung verschiedener Nuancen mit Chromgelb oder Bleisulfat gemischt. Schweinfurtergrün kann sowohl aus Grünspan, als auch aus Kupfervitriol dargestellt werden. Man fällt z. B. eine Lösung von Kupfersulfat zunächst mit arseniksaurem Kalium und behandelt den Niederschlag mit Essigsäure in der Wärme, wobei sich die prächtig grüne Verbindung bildet.

Grünspan, basisch essigsaures Kupferoxyd, spielt als Farbe selbst nur eine untergeordnete Rolle, dient jedoch als Ausgangsmaterial für die Herstellung vieler Kupferfarben. Im südlichen Frankreich stellt man Grünspan in der Weise dar, daß man abgepreßte Weintrester abwechselnd mit Kupferplatten schichtet. Aus dem in den Trestern enthaltenen Zucker entsteht durch geistige Gärung zunächst Alkohol, der dann in Essigsäure übergeht, die sich mit dem Kupfer verbindet. *Destillierter Grünspan* ist neutrales Kupferazetat, das durch Behandlung des gewöhnlichen Grünspans mit Essigsäure oder einem essigsauren Salze erhalten wird.

Chromgrün ist Chromoxyd, das man durch Glühen z. B. von Kaliumbichromat mit Schwefel und Auslaugen der Masse mit verdünnter Schwefelsäure und Waschen des Rückstandes gewinnt. *Guignets Grün* und *Smaragdgrün* sind Chromoxydhydrat, das z. B. durch Glühen von Kaliumbichromat mit Borsäure oder durch Fällen der Lösung eines Chromsalzes mit Zinkoxydhydrat erhalten wird. Auch phosphorsaures Chromoxyd wird als Farbe verwendet, es bildet das *Arnaudan*sche und *Plessys* Grün. Man stellt es durch Erhitzen eines innigen Gemenges von Kaliumbichromat und neutralem Ammoniumphosphat auf 170 bis 180° dar.

Grüne Mineralfarben lassen sich auch durch Vermischen von Chromoxyd, kohlensaurem Kobaltoxydul und Tonerde darstellen, die wegen ihrer großen Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen für die Porzellanmalerei besonders wichtig sind.

Kobaltgrün ist eine Verbindung von Kobaltoxydul mit Zinkoxyd, es kommt meist unter der Benennung „*Rinmanns Grün*“ in den Handel. — Auch Manganverbindungen werden als grüne

Farben verwendet, so besteht z. B. das *Mangan-* oder *Rosenstielsche* Grün aus Baryummanganat. Man erhält es durch Fällen einer Lösung von Kaliummanganat mit Chlorbaryum in der Hitze. — Grüne Mineralfarben werden natürlich auch durch Mischen blauer und gelber Farben, die chemisch nicht aufeinander einwirken, dargestellt.

f) Violette Mineralfarben.

Die violette Modifikation des *Chromchlorids*, dessen Darstellung schon *Wöhler* zeigte, kann als haltbare Farbe verwendet werden, doch ist seine Bereitung nicht ganz einfach, weil sich leicht die grüne Modifikation bildet. Seine Darstellung beruht auf der Behandlung von Chromoxyd mit Chlorgas in der Hitze unter Gegenwart von Kohle.

Manganviolett oder *Nürnberger Violett* besteht aus phosphorsaurem Manganoxyd. Man erhält es durch Schmelzen von reinem Braunstein mit glasiger Phosphorsäure, Auskochen der Schmelze mit kohlensaurem Ammon und nochmalige Schmelzung des in Wasser unlöslichen Rückstandes.

g) Braune und schwarze Mineralfarben.

Als braune Mineralfarben wird Bleisuperoxyd, dann aber auch Manganoxyd, sogenanntes *Bisterbraun*, verwendet. Zu seiner Darstellung fällt man eine Lösung von Mangansulfat mit Natronlauge, es fällt zunächst Manganoxydulhydrat aus, das an der Luft rasch in Manganoxydhydrat übergeht. *Hatchetbraun* wird durch Fällen eines Kupfersalzes mit gelbem Blutlaugensalz erhalten, *Chrombraun* läßt sich durch Fällen eines Kupfersalzes mit Kaliumchromat darstellen. *Kobaltbraun* gewinnt man, indem man dem zur Smaltebereitung dienenden Gemenge noch Eisenoxyd beimengt, oder indem man Ammoniakalaun mit Kobaltsulfat und Eisenvitriol heftig glüht.

Als *schwarze Farben*, die natürlich keine „Mineralfarben" im eigentlichen Sinne des Wortes sind, wird fein verteilter Kohlenstoff verwendet. Man benützt ihn in Form des Graphits oder stellt ihn aus dem sich bei der Verbrennung kohlenstoffreicher Verbindungen, wie z. B. Harz, bei ungenügendem Luftzutritte abscheidenden Ruß dar. Die als „*Lampenruß*" bekannte Sorte gilt als die beste; er wird durch Verbrennung von Tran, ranzig gewordenem Öl oder Mineralöl erzeugt. Eigentliche schwarze Mineralfarben sind nur das *Chrom-Kupferschwarz* und das *Chrom-*

schwarz, das durch starkes Glühen eines Gemenges von Chromoxyd mit Eisenoxyd erhalten wird. Diese schwarzen Chromfarben werden in der Porzellanmalerei verwendet.

C. Lackfarben.

Die Lackfarben bestehen in der Regel aus einem organischen Farbstoffe, der mit einem Metalloxyde verbunden ist, am häufigsten wird zu diesem Zwecke Zinnoxyd, Bleioxyd und Tonerde verwendet. Die Fabrikation dieser Lackfarben hat allerdings in den letzten Jahrzehnten viel von ihrer ursprünglichen Bedeutung verloren, weil die natürlichen organischen Farbstoffe durch die Teerfarben verdrängt wurden. Die Darstellung der Lackfarben geschieht meist derart, daß die Lösung des Farbstoffes mit der Lösung eines Salzes der genannten Oxyde gemengt und dann der „Lack" durch ein Alkali gefällt wird. Gleichzeitig mit dem Oxyde scheidet sich dann auch der Farbstoff aus. Die haltbarsten Lackfarben liefern die Tonerdelacke, während die Zinnoxydlacke die feurigsten Farben besitzen.

Schüttgelb wird aus den Gelbbeeren dargestellt, indem man sie mit Wasser nach dem Zerquetschen auskocht, die Abkochung mit einer Alaunlösung versetzt und durch Kreidepulver fällt. *Waulack* wird aus dem Wau (Reseda luteola) in gleicher Weise gewonnen, *Gelbholzlack* aus dem Gelbholze usf.

Die wichtigste rote Lackfarbe, die heute auch nur mehr sehr selten angewendet wird, ist der *Cochenillelack* oder *Carmin*. Er wird aus den auf einer bestimmten Kaktusart lebenden Schildläusen, der Cochenille, gewonnen, indem man sie mit Wasser unter Zusatz von Salpeter und exalsaurem Kalium auskocht und dann mit Tonerde oder Zinnsalz den Farbstoff fällt.

Der Farbstoff des Krapp (Rubia tinctoria) lieferte den *Krapplack*, der — wie auch die anderen Lackfarben — vielfach erst auf der vorher präparierten „gebeizten" Faser erzeugt wurde. Andere rote Farblacke wurden aus Rotholz erzeugt, doch haben sie, wie auch alle anderen Lackfarben, wie erwähnt, fast ganz ihre ursprüngliche Bedeutung verloren, seit man in den Teerfarben Farbstoffe zur Verfügung hat, die sowohl hinsichtlich der Schönheit, als der Anwendung alle natürlichen organischen Farbstoffe, von denen man inzwischen auch viele künstlich darzustellen gelernt hat, bei weitem übertreffen. Von dieser Gruppe der Farben wird im zweiten Bande ausführlich gesprochen werden.

14. Karbide und Silizide.

Der Kohlenstoff hat die Eigenschaft, sich mit manchen Metallen zu eigentümlichen Verbindungen zu vereinen, die man als „*Karbide*“ bezeichnet. Das bekannteste und technisch wichtigste Karbid ist das Kalziumkarbid, das heute in großen Mengen in elektrischen Öfen dargestellt wird und zur Gewinnung von Azetylen und von Kalkstickstoff (s. d.) dient. Doch auch mit Silizium vermag sich der Kohlenstoff zu verbinden; Kohlenstoffsilizium wird unter dem Namen „Karborundum“ vielfach als Schleif- und Poliermittel angewendet, wozu es sich seiner sehr bedeutenden Härte wegen ganz vorzüglich eignet. Endlich besitzt auch das Ferrosilizium und das Kalziumsilizid für gewisse technische Zwecke Bedeutung.

a) Kalziumkarbid.

Kalziumkarbid bildet sich durch direkte Vereinigung von Kalk mit Kohle im elektrischen Ofen bei einer um etwa 1600° liegenden Temperatur, wobei gleichzeitig Kohlenoxyd entsteht:

$$\underset{\text{Kalziumoxyd}}{CaO} + \underset{\text{Kohlenstoff}}{3\,C} = \underset{\text{Kalziumkarbid}}{Ca\,C_2} + \underset{\text{Kohlenoxyd.}}{CO}$$

Als Rohstoffe dienen sehr reiner Ätzkalk und Holzkohle oder Koks, die man bis auf Nußgröße zerkleinert. Zur Herstellung von 1000 *kg* Karbid werden meist 950 *kg* Kalk und 650 *kg* Kohle verwendet, die Erhitzung geschieht in elektrisch geheizten Öfen, die entweder kontinuierlichen Betrieb gestatten und dann mit einer Abstichöffnung für das flüssige Karbid versehen sind, oder die nach Vollendung jeder Charge entleert werden müssen. Einen modernen Ofen für die Karbidfabrikation zeigt Abb. 55 (nach *W. Conrad* und *Arndt* in „Chem. Techn. der Neuzeit“). Der Stromverbrauch beträgt 4000 bis 6000 Kilowatt, die auf Rädern laufende Abstichvorrichtung ist mit *A* bezeichnet. Sie trägt an einer 6 *m* langen Stange die zugespitzte Abstichelektrode, der durch das Kupferkabel *K* ein so starker Zweigstrom zugeführt wird, daß eine Wand von 50 *cm* Dicke in 20 Minuten durchgeschmolzen werden kann. Der Ofen selbst ist aus Schamotte gemauert und mit Kohle ausgekleidet. *T* sind die Transformatoren, *V* die Ventilatoren zum Betriebe der Luftkühlung. Mit *W* sind die Hubwindewerke für die Elektroden und mit *S* deren Stellwerke bezeichnet, mit denen man nach Bedarf Hand- oder Motorenbetrieb für jede Winde einschalten kann.

Die Elektroden werden aus Kohle hergestellt, indem man Kohleprismen von 180 *cm* Länge und 33 *cm* Querschnitt zu Bündeln vereint. In Amerika soll man Kohleprismen aus einem Stück mit 500 *cm* Länge und 95 *cm* zur Seite fabrizieren.

Die durch das entweichende Kohlenoxyd vorgewärmte Mischung von Kalk und Kohle sinkt allmählich längs der Elektroden in den Ofen, wird immer heißer und schmilzt schließlich; in der Schmelzzone wird die Karbidbildung beendet. Eines der größten Karbidwerke der Welt befindet sich nach *Arndt* (l. c.) zu Nor-

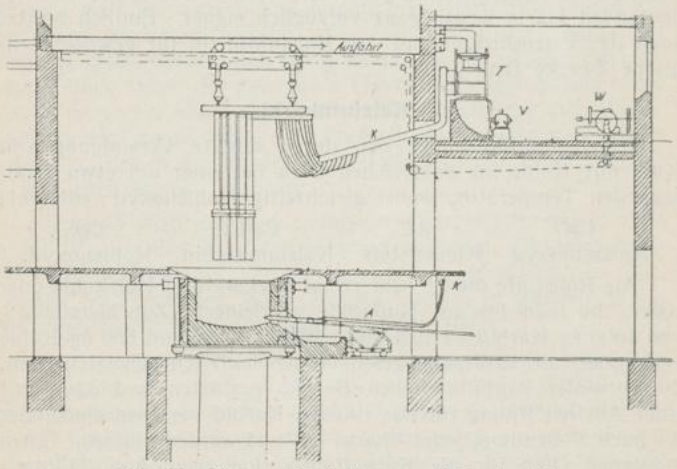

Abb. 55. Ofen zur Fabrikation von Kalziumkarbid.

wegen in Odda. Es arbeiten dort zwölf Öfen, jeder von 1400 Kilowatt; die Spannung beträgt 50 Volt, die Stromstärke 28000 Ampere. Das Karbid wird etwa alle dreiviertel Stunden abgestochen, in 24 Stunden liefern die Öfen 7 bis 8 Tonnen Karbid, das in Gußeisentrögen aufgefangen und in das Kühlhaus gefahren wird. Dort werden die rotglühenden, 15 *cm* dicken und 1 m^2 großen Karbidplatten durch kalte Luft soweit abgekühlt, daß sie zerschlagen und in Zerkleinerungsmaschinen gekörnt werden können. Die Versendung geschieht in dichtschließenden Blechbüchsen.

Ein großer Teil des Kalziumkarbids wird zu Pulver zerkleinert und nach den schon besprochenen Verfahren in *Kalkstickstoff* übergeführt, soferne man ihn nicht unmittelbar aus den Rohstoffen in einer Operation darstellt. Ferner wird das Kalziumkarbid in großen Mengen zur Gewinnung von *Azetylengas* verwendet. Mit Wasser zersetzt es sich in Azetylen unter Abscheidung von Kalkhydrat folgendermaßen:

$$Ca\,C_2 + 2\,H_2O = Ca\,(OH)_2 + C_2\,H_2$$

Kalziumkarbid Wasser Kalziumhydroxyd Azetylen.

1 *kg* reines Karbid liefert 350 *l* Azetylen, das technische, das nur ungefähr 80%ig ist, jedoch nur rund 300 *l*. Man nimmt die Zersetzung in einfachen Apparaten vor, in denen Wasser auf das Karbid tröpfelt, da das Karbid immer geringe Mengen Phosphorkalzium enthält, riecht das Azetylen meist intensiv knoblauchartig nach Phosphorwasserstoff.

Unter Verwendung geeigneter Brenner verbrennt das Azetylen mit blendend weißer, hell leuchtender Flamme, es kann daher zur direkten Innenbeleuchtung angewendet werden. Da die Flamme des Azetylens sehr heiß ist, wird es auch, mit Luft oder Sauerstoff gemischt, zum autogenen Schweißen und zum Zerschneiden, richtiger Zerschmelzen sehr starker Bleche und Metallplatten verwendet.

b) Karborundum.

Ein ebenfalls im elektrischen Ofen erzeugtes Produkt ist das *Siliziumkarbid* oder *Karborundum*, es wird durch Zusammenschmelzen von Kieselsäure und Kohle erhalten:

$$Si\,O_2 + 3\,C = Si\,C + 2\,CO$$

Kieselsäure Kohlenstoff Siliziumkarbid Kohlenoxyd.

Als Rohstoffe verwendet man sehr reinen Quarz, Koks und Sägemehl, der Zusatz des Sägemehles verfolgt den Zweck, die Masse porös zu machen und das Entweichen des Kohlenoxyds zu erleichtern. Die Vereinigung von Kohlenstoff und Silizium erfolgt schon bei einer Temperatur von 1400°. Das aus kleinen, zusammengebackenen Kristallen bestehende Karborundum wird zunächst zerkleinert und dann mit konzentrierter Schwefelsäure gekocht, um es zu reinigen. Schließlich wird es gewaschen, getrocknet und gesiebt.

Das Karborundum besitzt die Härte 9·5, es ist also härter als der Korund, wird aber vom Diamant geritzt. Auf seiner

bedeutenden Härte beruht seine Anwendung in der Technik; es dient zur Herstellung von Schleifscheiben, indem man es mit reiner Tonerde oder Feldspat mengt und im Porzellanofen brennt. Karborundum-Schleifscheiben dienen zur Bearbeitung von Metallen und Gesteinen aller Art. Amorphes Karborundum wird zur Herstellung feuerfester Ofenauskleidungen verwendet, auch stellt man Kunststeine aus Zement und Karborundumkörnern her, die als Treppenstufen etc. verwendet werden und sich so gut wie überhaupt nicht abnützen.

Bettet man aus Graphit oder Kohle verfertigte Gegenstände, wie Tiegel, Röhren oder Stäbe in Quarzsand und Kohle oder in ein Gemenge von amorphem Karborundum und Sand ein und erhitzt sie im elektrischen Ofen, so gehen sie an der Oberfläche in Karborundum über und gewinnen dadurch natürlich bedeutend an Widerstandsfähigkeit. Solche Gegenstände führen die Bezeichnung „*Silundum*“ und „*Siloxikon*“.

c) Ferrosilizium.

Ferrosilizium wird entweder im Hochofen oder im elektrischen Ofen dargestellt. Im Hochofen lassen sich jedoch nur Eisensilizide mit einem Gehalte von 10 bis 14% Silizium erzeugen, während man Legierungen mit jedem beliebigen Siliziumgehalte im elektrischen Ofen gewinnen kann. Als Rohstoffe verwendet man reinen Quarz, Holzkohle und Eisenspäne.

Durch 50%iges Ferrosilizium sind schon wiederholt Vergiftungen und Explosionen verursacht worden, wenn es nicht rein war und sich Phosphorwasserstoff oder Arsenwasserstoff entwickeln konnte. Man verwendet das Ferrosilizium in der Eisenhüttenindustrie als Zusatz zum Gußeisen, um die Ausscheidung des Kohlenstoffes als Graphit zu begünstigen, wodurch die Härte des Eisens vermindert wird.

Kalziumsilizid wird durch Zusammenschmelzen von Kalk und Silizium oder Ferrosilizium im elektrischen Ofen erzeugt, es dient zum „Desoxydieren“ von geschmolzenem Eisen.

15. Seltene Erden.

Unter der Bezeichnung „seltene Erden“ versteht man die Oxyde einer Reihe untereinander nahe verwandter Metalle, die allem Anscheine nach nur selten vorkommen und deren Trennung eben ihrer nahen Verwandtschaft wegen Schwierigkeiten bereitete.

Als man sich ihrem Studium eingehend zuwendete, ergab sich, daß viele der früher als einheitlich angesehenen „seltenen Erden" Gemenge sind; man entdeckte dadurch eine Reihe neuer Elemente. Besonders *Auer v. Welsbach* hat sich durch das Studium der seltenen Erden und die Ausarbeitung von Verfahren zu ihrer Trennung, besonders aber durch die technische Anwendung gewisser „seltener Erden" zur Erzeugung des Gasglühlichtes ein besonderes Verdienst erworben. Man teilt die „seltenen Erden" gewöhnlich in zwei Gruppen, in die *Zeriterden* und die *Yttererden* oder *Gadoliniterden* ein. Zu den ersten gehören die Oxyde der Elemente Zer, Lanthan, Praseodym, Neodym und Samarium, zu den Yttererden Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thullium, Yttrium, Ytterbium und Scandium. Beiden Gruppen nahe verwandt sind endlich die ebenfalls zu den „seltenen Erden" zu rechnenden Oxyde der Elemente *Zirkonium* und *Thorium*.

Die Abscheidung der seltenen Erden aus den Mineralien geschieht in ihrer Gesamtheit leicht auf Grund des Verhaltens ihrer oxalsauren Salze, die in freien Mineralsäuren nur wenig löslich sind. Um so schwieriger ist jedoch die Trennung und Reindarstellung der einzelnen Glieder, die nach dem von *Auer* eingeschlagenen Wege durch fraktionierte Kristallisation erfolgt.

Von den seltenen Erden haben bislang ausschließlich Zirkon, Zer und Thorium technische Bedeutung erlangt. Die *Zirkonerde* dient ihrer Schwerschmelzbarkeit wegen zur Anfertigung feuerfester Gegenstände, auch läßt sich daraus leicht ein Karbid darstellen, das sehr hart ist und ähnlich wie Karborundum verwendet wird.

Zer dient zur Herstellung der *Auer*schen *pyrophoren Legierungen*, die meist aus 70% Zer und 30% Eisen bestehen und sich dadurch auszeichnen, daß abgerissene Metallpartikelchen lange und heiße Funkengarben erzeugen, die zur Entzündung von Dämpfen und Gasen verwendet werden können. Bekannt ist die Anwendung des Zereisens in den kleinen Taschenfeuerzeugen, doch zeichnet sich nicht das reine Zermetall durch die Eigenschaft der Funkenbildung aus, sondern sie kommt nur den niederen Oxyden zu. So besteht das Auermetall II „gefrittet" aus einer porösen Metallmasse, die mit den pyrophoren Oxyden durchsetzt ist; sie besitzt besonders starke Zündwirkung bei verhältnismäßig geringem mechanischen Aufwande.

Auf dem hohen Lichtemissionsvermögen gewisser seltener Erden, besonders eines Gemenges von 99% Thoroxyd und 1% Zeroxyd beruht die *Auer*sche Erfindung des *Gasglühlichtes*. Zum Zwecke der Herstellung der *Glühkörper* wird aus sehr feinem Baumwollgarn, in neuerer Zeit für bessere Ware jedoch aus indischem Hanf (Ramiefaser) oder Kollodiumkunstseide, ein langer, feinmaschiger Schlauch hergestellt, der mit einzelnen stärkeren Fäden zur Erhöhung der Haltbarkeit durchwirkt ist. Die Fabrikation des Schlauches findet auf besonderen Stickmaschinen statt, und da der Schlauch zur Weiterverarbeitung in entsprechende Längen zerschnitten wird, so nannte man diese Stücke „Strümpfe".

Vor der Imprägnierung müssen die Rohstrümpfe unter Schonung der Faser nach Möglichkeit gereinigt und von der Asche befreit werden. Die Reinigung hat auch die Entfernung der „Schlichte", wie Mineralöl, zu umfassen; sie besteht im wesentlichen im Waschen in alkalischen Flüssigkeiten, worauf mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure zur Entfernung der Asche der Faser gewaschen wird. Der Aschengehalt soll nicht mehr wie 0·13% betragen; schließlich wird nach dem Abpressen oder Zentrifugieren getrocknet.

Die auf bestimmte, der Strumpfhöhe entsprechende Längen geschnittenen Teile des Schlauches werden dann imprägniert, d. h. mit einer Lösung der Nitrate der seltenen Erden („*Fluid*") getränkt, das 98·5 bis 99% Thornitrat und 1·5 bis 1% Zernitrat enthält. Dann wird der Strumpf abgepreßt und getrocknet, sodann über einen glatten Metallzylinder zur Fassonierung gezogen und an seinem oberen Ende mit einem Asbestbügel versehen, der zum Aufhängen dient. Jene Stellen des Strumpfes, die besonders starker Hitze ausgesetzt sind, werden ebenso wie die Stelle, wo der Strumpf aufgehängt ist, nochmals zur Erhöhung der Widerstandsfähigkeit imprägniert. Zu dieser nachträglichen Imprägnierung dient das „*Härtefluid*", das außer Thorium- und Zernitrat auch Berylliumnitrat, Zirkonnitrat, Magnesiumnitrat usf. enthält.

Hierauf wird der Strumpf abgebrannt, d. h. das Baumwollgewebe wird vollständig verascht. Zu diesem Zwecke wird der Strumpf frei aufgehangen und von oben einer Gasflamme ausgesetzt. Die Flamme läßt man jedoch nur so weit wirken, wie ihre Wärmestrahlung reicht, also etwa auf zwei Drittel der Strumpfhöhe. Der unterste Teil wird nicht mehr der direkten Einwirkung der Flamme ausgesetzt, sondern nur durch das Glühen des oberen Teiles gleichfalls in Glut versetzt. Schließlich wird jeder Strumpf

auf einem Brenner zur besseren Formgebung nachgebrannt, wobei man Preßgas verwendet, und zum Zwecke der Erzielung genügender Festigkeit für den Transport jeder Strumpf, der nun aus einer zusammenhängenden Masse der Imprägnierungsstoffe besteht, noch mit dem *Tauchlack* überzogen. Als solchen verwendet man mit Kampfer versetzte Kollodiumlösungen; der Kollodiumüberzug verbrennt sofort, sobald man dem am Orte seiner Verwendung aufgehangenen Strumpfe eine Flamme nähert. Der Glühkörper wird nun durch die nicht leuchtende Flamme eines Bunsenbrenners zum hellen Leuchten gebracht. Die größte Bedeutung erlangte in den letzten Jahren das *Invertlicht* oder hängende Gasglühlicht, wobei halbkugelförmige Glühkörper verwendet werden, von denen der größte Teil des Lichtes nach unten ausgesendet wird.

16. Die Industrie der Gase.

Zahlreiche Gase, besonders Kohlensäure, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff besitzen technische Bedeutung und werden im großen dargestellt. Seit der Erfindung *Lindes*, die Luft zu verflüssigen, ist auch flüssige Luft ein technisch wichtiges Erzeugnis geworden. Kohlensäure, Chlor, schwefelige Säure und Ammoniak konnten schon von *Faraday* und *Davy* verflüssigt werden, nur Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und das Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff, die Luft, widerstand selbst der Einwirkung der stärksten Drucke, man bezeichnete sie daher als „permanente Gase“ und nahm an, daß ihre Verflüssigung überhaupt nicht möglich sei. Ihre Verflüssigung wurde jedoch möglich, als *Andrews* im Jahre 1861 das Gesetz entdeckt hatte, welches das verschiedene Verhalten der Gase gegenüber starken Drucken erklärt.

Andrews fand nämlich, daß die Verflüssigung nicht allein von dem Drucke abhängt, welcher auf das Gas ausgeübt wird, sondern auch von der Temperatur, die das Gas gleichzeitig besitzt. Für jedes Gas besteht nämlich eine obere Temperaturgrenze, die sogenannte „*kritische Temperatur*“, oberhalb der das Gas selbst durch die stärksten Drucke nicht verflüssigt werden kann. Man muß daher das Gas unter oder zum mindesten auf die kritische Temperatur abkühlen, ehe die Verflüssigung gelingt. Doch auch dann ist ein gewisser Druck erforderlich, um den Übergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand zu bewerkstelligen.

Dieser Druck wird der *„kritische Druck“* genannt, er wird mit sinkender Temperatur geringer. Bei der Kohlensäure liegen diese Grenzen verhältnismäßig hoch, deshalb war sie auch das erste Gas, bei dem die Verflüssigung gelang und das im flüssigen Zustande in den Handel gebracht wurde.

a) Kohlensäure.

Kohlensäure läßt sich leicht aus Karbonaten durch Zersetzung mit Salzsäure darstellen. Läßt man die Säure auf reinen kohlensauren Kalk (Marmor) einwirken, so erhält man allerdings ein sehr reines Gas, doch ist diese Herstellungsart zu teuer, um zur Gewinnung der Kohlensäure im großen dienen zu können. Die Industrie wendete sich daher dem natürlichen Kohlensäurevorkommen zu und verwendet außerdem Verfahren, um die Kohlensäure aus den Verbrennungsprodukten von Kohle, bzw. Koks, zu gewinnen. Auch die beim Brennen des Kalksteins zu Kalk abziehenden Gase werden zur Darstellung der Kohlensäure benützt; sie enthalten etwa 30 Volumenprozent Kohlensäure, während Verbrennungsgase nur 16 bis 18 Volumenprozent besitzen. Die Reinigung der Gase wird derart bewirkt, daß man sie von Pottaschelösung absorbieren läßt, worauf man reine Kohlensäure durch Erhitzen wieder austreibt.

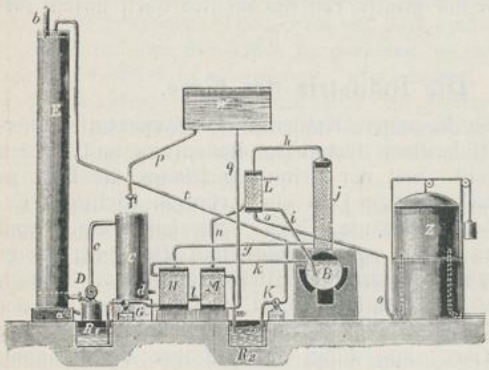

Abb. 56. Luhmanns Apparat zur Gewinnung reiner Kohlensäure.

Den *Luhmann*schen Apparat zur Gewinnung reiner Kohlensäure aus Koks zeigt Abb. 56. Der Koks wird in einem Generator verbrannt, die Generatorgase dienen zur Heizung des Laugekessels *B*. Der Exhaustor *D* besorgt die Bewegung der Gase, er saugt sie durch den Skrubber *C*, worin sie durch Wasser, das

über eine Füllung aus Kalkstein herabrieselt, gewaschen und von der schwefligen Säure befreit werden. Dann treten sie in den Absorber *E*, an diesen reihen sich Apparate, durch welche die Absorptionslauge in beständigem Kreislaufe geführt wird. Die Laugenpumpe *K* saugt die Pottaschelösung von 17 bis 20° Bé. aus dem Reservoir R_2 und drückt sie ununterbrochen durch das Rohr *t* oben in den Koksturm *E*, in dem sie herabrieselt, während die gereinigten Koksverbrennungsgase darin emporsteigen. Die Bikarbonatlösung sammelt sich in dem Reservoir R_1 an, sie wird mittels der Pumpe *G* durch *d* in den Röhrenkühler *H* und durch das Rohr *g* kontinuierlich in den aus einem Röhrenkühler bestehenden Vorwärmer J des Laugenkochers *B* befördert. Die Bikarbonatlösung wird auf diesem Wege in *H* durch ausgekochte heiße Lauge und in J durch die in *B* beim Laugekochen entwickelten Wasserdämpfe soweit vorgewärmt, daß sie fast siedend heiß in *B* einfließt. Im Kessel *B* wird die Lauge siedend erhalten und dadurch die halb gebundene Kohlensäure aus der Pottaschelösung abgespalten und, mit Wasserdampf vermischt, durch die Röhrenkühler J und *L* nach dem Gasometer *Z* getrieben. Der Wasserdampf wird in J und *L* kondensiert und das Kondenswasser fließt nach *B* zurück. Die in *B* ausgekochte heiße Monokarbonatlauge fließt durch das Rohr *k* und weiterhin kontinuierlich durch die Röhrenkühler *H* und *M* und gelangt abgekühlt durch *m* in das Reservoir R_2, um von da wieder in den beschriebenen Kreislauf einzutreten. Sie tauscht, wie schon erwähnt, mit der Bikarbonatlauge ihre Wärme aus und wird in *M* durch Wasserkühlung auf die Absorptionstemperatur von 50 bis 70° gebracht. Aus dem hochstehenden Wasserbehälter *W* fließt das Kühlwasser dem Skrubber *C* und dem Röhrenkühler *M* zu, und aus diesem gelangt es, schon etwas erwärmt, durch das Rohr *n* nach dem Gaskühler *L*. Für den Betriebsdampf ist bei dieser Anlage ein eigener Dampferzeuger vorgesehen.

Auch andere Kohlensäurequellen werden nutzbar gemacht oder es fehlte nicht an Vorschlägen dazu. So gewinnt man die in den Auspuffgasen der Sauggasmotoren vorhandene Kohlensäure und auch die Gärungskohlensäure der Spiritus- und Hefefabriken hat man nutzbar gemacht. Das Prinzip ist fast in allen Fällen das gleiche: man läßt die Kohlensäure von Karbonatlösung aufnehmen, worauf sie in reiner Form durch Kochen in Freiheit gesetzt wird.

Die Kohlensäure läßt sich sehr leicht verflüssigen, denn ihre kritische Temperatur und ihr kritischer Druck liegen verhältnismäßig hoch. Bei 36° beträgt der kritische Druck 80 Atmosphären. Oberhalb dieser Temperatur wird die Kohlensäure überhaupt nicht flüssig, auch wenn man den Druck noch so sehr steigert. Kühlt man dagegen die Kohlensäure auf Nullgrad ab, so erniedrigt sich der kritische Druck auf 36 Atmosphären und bei —65° genügt schon ein Druck von 5 Atmosphären, um sie zu verflüssigen. Bei noch tieferer Temperatur wird sie auch bei gewöhnlichem Drucke flüssig, bzw. fest; flüssige Luft ist zunächst stets durch die festgewordene Kohlensäure getrübt, die durch Filtration abgeschieden werden kann.

Flüssige Kohlensäure wird in Stahlzylindern versendet. Stellt man solch einen Zylinder geneigt auf, daß nicht gasförmige, sondern flüssige Kohlensäure nach dem Öffnen des Ventils austritt, und fängt man sie in einem schlechten Wärmeleiter, z. B. einem Tuche auf, so wird durch die Verdampfung soviel Wärme gebunden, daß ein Teil der flüssigen Kohlensäure gefriert. Sie bildet dann eine weiße, schneeartige Masse, die, z. B. mit Äther übergossen, die Erzeugung sehr tiefer Temperaturen ermöglicht.

Verflüssigte Kohlensäure dient zur Herstellung moussierender Getränke, als Feuerlöschmittel und endlich zur Kälteerzeugung in den Kältemaschinen, wovon im nächsten Abschnitte die Rede sein wird.

b) Wasserstoff.

Wasserstoff wird bei zahlreichen chemischen Reaktionen entwickelt, am bekanntesten ist die Einwirkung von Zink auf verdünnte Schwefelsäure, wobei sich neben Wasserstoff Zinksulfat bildet:

$$\underset{\text{Zink}}{Zn} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Zinksulfat}}{ZnSO_4} + \underset{\text{Wasserstoff.}}{H_2}$$

Auch die Alkalimetalle zerlegen das Wasser unter Entwickelung von Wasserstoff, ebenso Aluminium Kali- oder Natronlauge, doch sind diese Prozesse im allgemeinen zu teuer, um zur Darstellung von Wasserstoff im großen angewendet zu werden. Auch kommt es bei gewissen Zwecken darauf an, rasch größere Mengen Wasserstoff auf einfachem Wege und ohne Mitnahme großer Substanzmengen zu erzeugen, so z. B. für militärische Zwecke zur Füllung von Beobachtungsballons, für die man früher

komprimierten Wasserstoff in Stahlflaschen mitführte. Diesem Zweck entspricht das schon früher erwähnte *Kalziumhydrür*, ferner ein von *Maurícheau-Beaupré* dargestelltes Präparat, das *Hydrogenit*. Es besteht aus Aluminiumspänen, die mit etwas Quecksilberchlorür und gepulvertem Cyankalium gemengt werden und mit Wasser behandelt Wasserstoff geben. Aus 1 *kg* können 1300 *l* reines Wasserstoffgas, bei 15° und 760 *mm* Druck gemessen, erhalten werden, durch Anwendung von warmem Wasser wird der Vorgang beschleunigt.

Die größte Bedeutung besitzt jedoch für die Darstellung des Wasserstoffes im großen die *Elektrolyse*, der man meist 10%ige Pottaschelösungen unterwirft. Man erhält dann neben Wasserstoff auch Sauerstoff.

Die kritische Temperatur des Wasserstoffgases liegt bei —243°, der kritische Druck bei 20 Atmosphären. Wasserstoff ist daher verhältnismäßig schwer flüssig darzustellen, doch besitzt die Darstellung von flüssigem Wasserstoff gegenwärtig auch kein technisches Interesse. Da ein Gramm Wasserstoff bei der Verbrennung 32000 Wärmeeinheiten liefert und unter allen bekannten Körpern die höchste Verbrennungswärme besitzt, wird er im Knallgasgebläse mit Sauerstoff verbrannt, zur Hervorbringung sehr hoher Temperaturen, besonders für Zwecke der autogenen Metallschweißung, verwendet. Knallgas bringt Kalk zum lebhaften Glühen, wobei er ein sehr helles, weißes Licht ausstrahlt (*Drumond*sches *Kalklicht*). Zwei Volumen Wasserstoff und ein Volumen Sauerstoff bilden das „*Knallgas*", entzündet explodiert es heftig, wobei der Wasserstoff zu Wasser verbrennt.

Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2, dient in wässeriger Lösung als Bleichmittel, da es unter Abspaltung von aktivem Sauerstoff zerfällt. Man stellt es durch Zersetzung von Bariumsuperoxyd mit Schwefelsäure dar:

$$\underset{\text{Bariumsuperoxyd}}{BaO_2} + \underset{\text{Schwefelsäure}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Wasserstoffsuperoxyd}}{H_2O_2} + \underset{\text{Bariumsulfat}}{BaSO_4}$$

oder durch Zersetzung von Bariumperkarbonat mit Wasser oder Schwefelsäure.

c) Flüssige Luft.

Die Verflüssigung der atmosphärischen Luft beruht auf dem von *W. Siemens* zuerst angewendetem Regenerativverfahren.

Nach seinem aus dem Jahre 1857 stammenden Patente wird die Luft zuerst komprimiert, wobei ihre Temperatur steigt, dann abgekühlt und endlich in einem Zylinder expandieren gelassen, wobei sie sich abkühlt. Diese kalte Luft wird zur Kühlung einer neuen Luftmenge benützt und damit fortgefahren, bis endlich durch stufenweise Abkühlung jene Temperatur erreicht ist, bei der die Luft bei gewöhnlichem Druck flüssig wird.

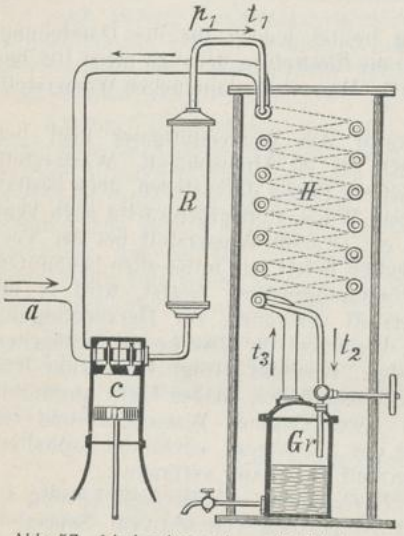

Abb. 57. Lindes Apparat zur Verflüssigung der Luft, schematisch.

Abb. 57 zeigt eine schematische Skizze des *Linde*schen Apparates zur Luftverflüssigung, er funktioniert folgendermaßen:

Mittels der Kompressionspumpe *C* wird die Luft, während gleichzeitig von *a* her neue Luft angesaugt wird, auf den Druck p_1 zusammengepreßt. Die durch die Verdichtung erwärmte Luft durchfließt den Kühler *R*, worin sie durch Wasser auf die Temperatur t_1 abgekühlt wird, dann gelangt sie in den eigentlichen Kondensator, in den Gegenstromapparat. Er besteht aus zwei ineinanderliegenden, spiralig aufgewundenen Röhren *H*, die gegen Wärmeeinflüsse sorgfältig isoliert sind. Die komprimierte Luft durchströmt die innere Schlange, worin sie in gleich zu besprechender Weise noch weiter auf die Temperatur t_2 abgekühlt wird, und strömt hier durch ein Drosselventil in das Sammelgefäß *G* aus. Durch die Entspannung sinkt jedoch die Temperatur der Luft auf t_3 und von hier aus kehrt sie durch den ringförmigen Raum zwischen den beiden Schlangen *H* zum Kompressor *C* zurück, indem sie dabei die ihr im inneren Rohre entgegenfließende, vom Kompressor kommende wärmere Luft annähernd auf ihre eigene

Temperatur abkühlt. Dadurch wird die sich jetzt entspannende Luft noch kälter als die zuerst entwichene. Auf diese Weise kühlt das zurückfließende Gas fortdauernd das komprimierte Gas vor seinem Ausströmen aus dem Sammelgefäße ab und es ist klar, daß der Effekt des kontinuierlichen Betriebes darin bestehen muß, daß die beiden Temperaturen t_2 und t_3 immer tiefer sinken werden, bis die Verflüssigung des Gases beginnt und damit ein Beharrungszustand eintritt.

Die Zeit, nach deren Ablauf, vom Beginne des Betriebes an gerechnet, der Apparat flüssige Luft liefert, ist je nach seiner Größe verschieden. Ein großer Apparat mit zwei je 100 *m* langen Schlangen lieferte nach 15 Stunden stündlich 3 *l* flüssige Luft, ein kleinerer benötigte zur Erreichung der niedersten Temperatur 5 Stunden und gab pro Stunde 1 *l*. Wird flüssige Kohlensäure zur Vorkühlung angewendet, so kann dieser Zeitraum noch bedeutend, ja selbst auf weniger als eine Stunde, herabgesetzt werden.

Flüssige Luft ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die einen schwach bläulichen Stich besitzt, der sich beim Stehen vermehrt, weil dann durch Verdampfen des flüssigen Stickstoffes sich der Gehalt des Gemisches an dem im flüssigen Zustande blau gefärbten Sauerstoff anreichert. Sie enthält 60 bis 70% Sauerstoff und siedet bei —199·2°. Sie wird in den *Dewar*schen Gefäßen aufbewahrt, doppelwandigen Glaskolben, deren Zwischenraum sorgfältig luftleer gemacht wird. Man erreicht dies beispielsweise dadurch, daß man zunächst ein nach Möglichkeit hohes Vakuum erzeugt und dann die letzten Luftreste durch Schwefelkohlenstoffdampf verdrängt. Wird dann flüssige Luft in das innere Gefäß, das nie verschlossen werden darf, gebracht, so friert der Schwefelkohlenstoffdampf und es entsteht ein fast vollständiges Vakuum, das dem Hindurchtreten von Wärmeschwingungen den größten Widerstand entgegensetzt. Auch pflegt man, um Wärmestrahlen zu reflektieren, die Außenseite des inneren Gefäßes spiegelnd zu machen, z. B. dadurch, daß man Quecksilber in das Vakuum bringt, dessen Dampf sich dann an der kalten Glasfläche niederschlägt und einen glänzenden Metallspiegel bildet.

In flüssiger Luft erstarren selbst hoch elastische Körper, z. B. Kautschuk so sehr, daß er sich mit dem Hammer zertrümmern läßt. Quecksilber gefriert natürlich sofort, ebenso Alkohol; eine Bleiglocke, mit flüssiger Luft gekühlt, tönt etc. Praktische Anwendung hat die flüssige Luft nur zur Darstellung von Sauerstoff

gefunden, wovon gleich die Rede sein wird; ihre Verwendung als Sprengmittel (*Oxyliquid*) im Gemenge mit brennbaren Stoffen oder gefrorenen brennbaren Flüssigkeiten hat sich nicht bewährt.

d) Sauerstoff und Ozon.

Sauerstoff kann auf chemischem Wege, z. B. durch Erhitzung von Kaliumchlorat auf hohe Temperaturen gewonnen werden, ferner durch Erhitzen von Quecksilberoxyd oder Braunstein, Zersetzung von Schwefelsäure durch glühendes Platin, Zerlegung von Chlorkalk durch Kupfer- oder Nickeloxyd usf. Diese Verfahren sind jedoch kostspielig und liefern verhältnismäßig geringe Sauerstoffmengen. Praktische Bedeutung erlangte dann das *Elkan*sche Verfahren, wobei Bariumoxyd durch Überleiten von kohlensäurefreier Luft in Bariumsuperoxyd übergeführt wurde, das bei höherer Temperatur wieder unter Abspaltung von Sauerstoff in Bariumoxyd überging. Die größte Bedeutung erlangte jedoch die elektrolytische Darstellung des Sauerstoffes und seine Gewinnung aus flüssiger Luft durch fraktionierte Verdampfung.

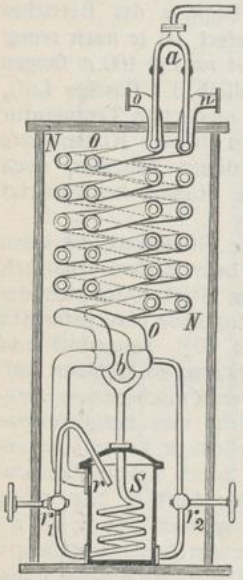

Abb. 58. Lindes Apparat zur Gewinnung von Sauerstoff aus flüssiger Luft, schematisch.

Die *Gewinnung* von *Sauerstoff* durch *fraktionierte Verdampfung* der flüssigen Luft gründet sich auf die Tatsache, daß der flüssige Stickstoff schon bei —195·5°, der flüssige Sauerstoff erst bei —182·5° siedet. Flüssige Luft wird daher stets sauerstoffreicher, weil der Stickstoff rascher verdampft.

Auf diesem Prinzipe beruht das *Linde*sche Verfahren zur Gewinnung von Sauerstoff, wobei die verdampfenden Gase die zu ihrer Verflüssigung benötigte Kälte der Hauptsache nach im Apparate zurücklassen. Zu diesem Zwecke wird, wie Abb. 58 veranschaulicht, die aus dem Kühler kommende komprimierte Luft bei *a* in zwei Gegenstromapparate *N* und *O* verzweigt, deren innere Schlangen sich bei *b* wieder vereinigen, so daß der gesamte

Luftstrom zunächst eine Kühlschlange *S* im Sammelgefäße passiert und dann bei *r* in das Sammelgefäß selbst ausströmt. Die der Kühlschlange *S* entzogene Wärme veranlaßt eine Verdampfung des flüssigen Stickstoffes aus der flüssigen Luft im Sammelgefäße, der im äußeren Mantel von *N* aufsteigt und, nachdem er seine Kälte an den im inneren Rohre entgegenkommenden Luftstrom abgegeben hat, bei *n* die Maschine verläßt.

Die durch diesen Vorgang sauerstoffreicher gewordene Flüssigkeit im Sammelgefäße steigt allmählich in den äußeren Mantel von *O* auf, verdampft hier infolge der Wärmeabgabe der inneren Schlange und verläßt, nachdem auch sie ihre niedere Temperatur der Luft im inneren Rohre mitgeteilt hat, bei *o* die Vorrichtung als mehr oder weniger reiner Sauerstoff. Ob mehr oder minder reiner Sauerstoff erhalten wird, hängt von der stärkeren oder schwächeren Drosselung des Ventiles r_2 ab, das das Verhältnis zwischen der im Sammelgefäße befindlichen Flüssigkeitsmenge und der wirksamen Heizfläche der Spirale *S* regelt. Nach Angaben von *Michaelis* wurden nach dem *Linde*schen Verfahren, dessen Apparate manche Verbesserung erfuhren, schon im Jahre 1909 über 3 Millionen Kubikmeter Sauerstoff dargestellt, was etwa 90 bis 95% der Produktion der ganzen Welt entspricht. Der gleichzeitig gewinnbare reine Stickstoff kann z. B. für die Kalkstickstoffabrikation oder die Aluminiumnitritdarstellung nach *Serpeck* verwendet werden.

Sauerstoff wird unter einem Druck von 125 bis 200 Atmosphären in Stahlflaschen komprimiert und versendet. Er findet gegenwärtig schon ausgedehnte Anwendung, zur autogenen Schweißung, zur Erzeugung von Speisung von Knallgasgebläsen usf. Auch in der Metallurgie, besonders der Eisen- und Stahlerzeugung, wird in absehbarer Zeit der Sauerstoff zur Anreicherung der Gebläseluft und Erzielung höherer Temperaturen verwendet werden.

Das *Ozon* ist eine Modifikation des Sauerstoffes, die sich bei verschiedenen chemischen Reaktionen und bei Gewittern bildet. Man nimmt an, daß das Molekül des Sauerstoffes aus 2 Atomen besteht, während das Ozon drei Sauerstoffatome enthält. Das dritte Atom ist jedoch nur locker gebunden, wird leicht abgespalten und vermag dann sehr kräftige Oxydationswirkungen zu äußern.

Zur *technischen Darstellung* des *Ozons* benützt man die Einwirkung der dunklen elektrischen Entladungen (Glimm-Ent-

ladung) auf Sauerstoff. Der von der Firma *Siemens & Halske* gebaute Ozonapparat besitzt die durch Abb. 59 veranschaulichte Einrichtung. In einem dreiteiligen gußeisernen Kasten *ABC* befindet sich eine Reihe von Aluminiumzylindern *D*, die mit dem einen Pol der Stromquelle verbunden sind. Diese Zylinder sind konzentrisch von Glaszylindern *E* umgeben, die im mittleren Kastenteile *C* von Kühlwasser umspült werden, welches durch *G* zu-, durch *H* abfließt; dieses Kühlwasser ist mit dem anderen Pol verbunden. Durch die Eintrittsöffnung *J* gelangt trockene Luft in den unteren Raum des Kastens, gelangt durch die engen ringförmigen Räume zwischen den Glas- und den Metallzylindern in den oberen Teil des Kastens und tritt von dort durch das Rohl *J* aus. *F* ist eine isolierende Glasplatte. Schickt man einen Strom von 8000 Volt Spannung in den Apparat, so geht blaues Glimmlicht durch die ringförmigen Räume, was sich durch Glasplatten, die in die Wände des Apparates eingesetzt sind, beobachten läßt. Der eine Hochspannungspol, der mit dem Kühlwasser und dem Kasten verbunden ist, ist geerdet, der andere Pol ist, gegen jede Berührung geschützt, in den oberen Teil des Kastens isoliert eingeführt. Der Apparat liefert 40 *g* Ozon pro Kilowattstunde bei einem Gehalt von 2 bis 3 *g* Ozon pro Kubikmeter Luft.

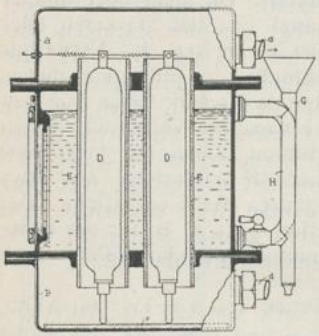

Abb. 59. Ozonapparat von Siemens & Halske.

Ozon wird gegenwärtig noch sehr wenig praktisch angewendet, man benützt es zur Reinigung der Luft in großen Räumen, z. B. Theatersälen, die mitunter mit Ozonisierungsapparaten versehen werden, und zur Sterilisation von Trinkwasser.

e) Stickstoff.

Der Stickstoff beteiligt sich zu rund $^4/_5$ an der Zusammensetzung der Luft und kann aus ihr nach zwei Verfahren dargestellt werden. Das eine beruht darauf, daß man der Luft den Sauerstoff entzieht, z. B. durch Überleiten über glühendes Kupfer,

das dann wieder durch Generatorgase reduziert wird. An Stelle der Luft kann man auch Gasgemische verwenden, wie Generatorgase, in denen der Sauerstoff an Kohlenstoff gebunden ist; wird die Kohlensäure absorbiert, so hinterbleibt fast reiner Stickstoff.

Das zweite Verfahren beruht auf der fraktionierten Verdampfung der flüssigen Luft, die genau nach dem gleichen Prinzipe durchgeführt wird, wie bei Sauerstoff besprochen wurde. Man gewinnt auf diesem Wege ein Gas mit 99% Stickstoff, das oft nur Spuren von Sauerstoff enthält, der sich, wenn erforderlich, natürlich leicht entfernen läßt.

Stickstoff wird, ähnlich wie Kohlensäure, als Feuerlöschmittel benützt, die wichtigste Anwendung findet er jedoch zur Darstellung von Kalkstickstoff aus Kalziumkarbid.

17. Wasser und Eis.

Das Wasser spielt in der Technik und im Leben des Menschen eine gleich bedeutsame Rolle. Fast jede Industrie stellt an das von ihr verbrauchte Wasser bestimmte Anforderungen hinsichtlich seiner Reinheit und benützt oft besondere Verfahren, um ein ungeeignetes Wasser für ihre Zwecke brauchbar zu machen. Die Beseitigung der „Abwässer" verursacht mitunter bedeutende Schwierigkeiten, wenn sie so beschaffen sind, daß sie nicht dem nächsten Wasserlaufe übergeben werden können, ohne ihn zu verunreinigen. Auch an ein Trinkwasser müssen ganz besondere Anforderungen hinsichtlich seiner Reinheit und Bekömmlichkeit gestellt werden, denn selbst das klarste Wasser kann schädliche Mikroorganismen enthalten und dadurch zum Überträger gefährlicher Krankheiten werden. Durch Imprägnieren mit Gasen und Verbindungen werden verschiedene Mineralwässer auf künstlichem Wege dargestellt, ebenso hat die Erzeugung von Kunsteis und überhaupt die Kälteindustrie in den letzten Jahrzehnten sehr an Bedeutung gewonnen.

a) Wasser für industrielle Zwecke.

Weder das Regenwasser, noch das Quellen oder Flußläufen entnommene Wasser ist vollständig rein. Regenwasser enthält stets Staub, den es aus der Atmosphäre mitreißt, ferner enthält es sehr häufig deutlich nachweisbare Mengen salpetersaures Ammon, das sich bei Gewittern bildet, schwefelige Säure usf. Quell- und Flußwasser enthält stets anorganische Stoffe auf-

gelöst, deren Menge und Beschaffenheit nach der geologischen Formation wechselt, aus der es stammt. Wässer aus dem Urgebirge sind meist verhältnismäßig rein, dagegen solche aus der Kalkformation mit Kalk und Kohlensäure beladen. Je nach dem Gehalte an gelösten Stoffen und ihrer Beschaffenheit unterscheidet man zwischen weichen und harten Wässern.

Unter *hartem Wasser* versteht man ein solches, das auf seinem Wege durch die Erde namhafte Mengen Kalk und Magnesia in Form von Bikarbonaten, unter Umständen auch Gips aufgenommen hat. Das harte Wasser eignet sich nicht gut zum Waschen, weil der Kalk mit der Seife eine unlösliche Verbindung bildet, ferner auch nicht zur Speisung von Dampfkesseln, weil sich die gelösten Bestandteile ausscheiden und an den Heizröhren festlegen, wo sie den „*Kesselstein*" bilden. Durch Abkochen kann hartem Wasser meist schon ein Teil der Härte entzogen werden, soferne sie durch Bikarbonate hervorgerufen wird. Es entweicht dann die halbgebundene Kohlensäure und die normalen Karbonate scheiden sich aus. Zur Wasserreinigung für industrielle Zwecke werden jedoch sehr häufig chemische Verfahren angewendet, um die nachteilig wirkenden Bestandteile zu entfernen.

Weiches Wasser enthält im allgemeinen nur geringe Mengen Mineralstoffe und ist daher oft schon für bestimmte Zwecke, z. B. zum Auflösen von Farbstoffen und zur Speisung von Dampfkesseln brauchbar. Das weichste Wasser ist reines Regen- oder Schneeschmelzwasser, auch das Wasser aus größeren Flüssen und Strömen zeichnet sich oft durch geringe Härte aus. Vollständig reines Wasser, das gar keine gelösten Bestandteile enthält, kann nur durch Destillation dargestellt werden, ist jedoch zu Genußzwecken ungeeignet, weil es fade schmeckt und der Organismus auch die ihm im Wasser zugeführten Mineralstoffe benötigt.

Die *Wasserreinigung* beruht teils auf mechanischen, teils auf chemischen Verfahren. Durch Filtration, z. B. durch Sand oder Kies, können trübende Bestandteile zurückgehalten werden, doch ist filtriertes Wasser noch durchaus nicht als „rein" zu bezeichnen, wenn es auch vollkommen klar ist. Die chemischen Verfahren zur Wasserreinigung beruhen auf der Fällung der gelösten Bestandteile, besonders jener, die im gegebenen Falle nachteilig wirken würden.

Schon durch das Kochen des Wassers findet, wie erwähnt, eine teilweise Reinigung statt, weil der größte Teil der Karbonate

unlöslich wird. Der gleiche Erfolg läßt sich jedoch auch durch Zugabe von Kalkmilch erzielen, die sich — in der nach dem Ergebnisse der Analyse berechneten Menge zugesetzt — mit der halbgebundenen Kohlensäure zu kohlensaurem Kalk verbindet, wodurch aller Kalk und Magnesia gefällt wird. Enthält das Wasser Gips, d. i. schwefelsaures Kalzium, so wendet man zur Reinigung meist Soda an, wodurch kohlensaurer Kalk ausfällt und Natriumsulfat gelöst bleibt.

Die Fällung wird meistens in Klärbassins ausgeführt, die, wenn erforderlich, mit einer Dampfschlange zur Erwärmung des Wassers versehen sind. Man läßt die gefällten Stoffe absitzen und führt dann das gereinigte Wasser in einen Vorratsbehälter über. In großen Betrieben, wo regelmäßig bedeutende Wassermengen zu reinigen sind, benutzt man besondere Wasserreinigungsanlagen, in denen die Zugabe der die Reinigung bewirkenden Verbindungen, deren Menge auf Grund sorgfältig durchgeführter Analysen berechnet wurde, automatisch erfolgt.

In neuerer Zeit werden auch *Permutite* (s. d.) zur Wasserreinigung benützt, indem man das Wasser durch eine Schichte eines solchen künstlichen Zeoliths filtriert.

Die Ansprüche, die die chemischen Industrien an das Wasser stellen, sind nicht gleich. Der Färber verlangt für viele Zwecke ein vollständig eisenfreies Wasser, das, wenn erforderlich, durch besondere Verfahren der „Enteisenung" bereitet wird, der Seifensieder braucht ein kalkfreies Wasser usf. Wasser für Stärkefabriken soll den Aschengehalt der Stärke nicht erhöhen, Gärungsorganismen und Bakterien, die Veranlassung zur Entstehung von Gärungsprodukten, Säuren und Fäulnis geben können, dürfen nicht vorhanden sein. Das in der Bierbrauerei zum Maisch- und Sudprozeß dienende Wasser und jenes, das in Spiritus- und Hefefabriken verwendet wird, muß im allgemeinen jenen Anforderungen entsprechen, die an gutes Trinkwasser zu stellen sind, mit der Einschränkung, daß ein allzu hoher Gehalt an Erdkarbonaten für helle Biere unbedingt nachteilig, für dunkle, besonders für leicht eingebraute dunkle Biere bei ungenügendem Säuregehalte der Rohmaterialien und Halbfabrikate nicht günstig ist. Die Gerberei bevorzugt umgekehrt wieder Wässer, die freie Kohlensäure oder Bikarbonate, ferner solche, die Kalzium- und Magnesiumsulfat enthalten, der schwellenden Wirkung wegen, die diese Salze auf die Häute ausüben. Als Dampfkesselspeisewasser eignet sich am besten klares, weiches Wasser, das wenig

im Kessel schlammbildende Stoffe, wie Karbonate des Kalziums und Magnesiums und wenig Kesselsteinbildner, wie Kieselsäure, Kalziumsulfat, Tonerde und Eisen und keine Substanzen enthält, welche die Wände des Kessels unter Dampfdruck angreifen oder solche durch Zersetzung, z. B. von Chlorkalzium und Chlormagnesium, erzeugen.

b) Trinkwasser.

Ein Wasser, das zu Genußzwecken bestimmt ist, muß womöglich den weitgehendsten Anforderungen entsprechen. Es soll klar und schmackhaft sein und darf natürlich keine Krankheitserreger und solche Stoffe enthalten, die gesundheitsschädlich sind. Ferner ist Sorge zu tragen, daß eine Verunreinigung mit solchen Stoffen, z. B. Infiltrationen von Düngerhaufen, Senkgruben, Friedhöfen usf. auf dem Wege bis zur Verbrauchsstelle nicht stattfinden kann. Auch die Temperatur des Wassers ist von Bedeutung, zu warmes Wasser schmeckt fad und unangenehm, der erfrischende Geschmack guten Gebirgs- und Quellwassers steht außer mit seiner Temperatur meist mit der Härte und dem Gehalte an Kohlensäure in direktem Zusammenhange, derart, daß harte und kohlensäurereiche Wässer meist die wohlschmeckendsten sind. Jedes Wasser enthält Mikroorganismen, doch sind nur jene schädlich und müssen daher fehlen, die Krankheitserreger sind, z. B. Cholera, Typhus usf.

Nicht jede Stadt ist in der glücklichen Lage, wie z. B. Wien, ausgezeichnetes Trinkwasser direkt aus dem Kalkgebirge in geschlossenen Leitungen bis zum Verbrauchsorte zu führen. Man ist daher häufig darauf angewiesen, ein nicht direkt verwendbares Wasser zum Genusse geeignet zu machen, was je nach der Natur der Verunreinigungen auf verschiedene Weise geschieht. Man verwendet z. B. Filter aus Kohle oder Sand, darf dabei aber natürlich nicht übersehen, daß sich alle Filter mit der Zeit verunreinigen und dann, soferne sie nicht rechtzeitig ausgeschaltet und regeneriert werden, erst recht zur Verunreinigung des Wassers beitragen und es mit Bakterien anreichern können.

Meerwasser wird durch Destillation trinkbar gemacht, man sucht dann den faden Geschmack meist durch Imprägnierung mit Kohlensäure und Bikarbonaten, sowie durch Abkühlung zu verbessern. Wässer, die reich an Mikroorganismen sind, lassen sich durch Abkochen sterilisieren.

Die chemische Wasserreinigung von Trinkwässern wird angewendet, um trübende Stoffe durch Mitreißen zu fällen oder gelöste Substanzen zu entfernen. So wird z. B. häufig vollkommen arsenfreies Aluminiumsulfat angewendet, wobei das voluminöse Tonerdehydroxyd reinigend wirkt. Andere Verfahren laufen darauf hinaus, eine Oxydation der im Wasser enthaltenen organischen Stoffe und gleichzeitig die Beseitigung von schädlichen Mikroorganismen zu bewirken. Man erreicht dies z. B. schon durch Zusatz einer kleinen Menge Kaliumpermanganat zu dem Wasser, ganz besonders aber durch die Behandlung des Wassers mit Ozon. Besonders die nur geringe Mengen organischer Substanzen enthaltenden, doch bakterienreichen Wässer sind für die Behandlung mit Ozon gut geeignet.

Manche Wässer, so oft die der norddeutschen Tiefebene, sind mitunter sehr reich an Eisen, das als Ferrokarbonat gelöst ist. Solches Wasser ist zwar durchaus nicht gesundheitsschädlich, doch leidet durch das bei Luftzutritt ausfallende Ferrikarbonat sein Aussehen und auch der Geschmack läßt meist zu wünschen übrig. Man reinigt solches Wasser, indem man es in geeigneten Vorrichtungen mit Luft in Berührung bringt, wodurch das Ferrokarbonat in Ferrikarbonat übergeht, das ausfällt und durch Filtration entfernt wird.

Durch die Wasserreinigung kann die Beschaffenheit vieler Wässer zwar wesentlich verbessert, doch nicht jedes Wasser trinkbar gemacht werden. Wässer, die viel Ammoniak, Salpetersäure und salpetrige Säure, herrührend von organischen Stoffen, die in Zersetzung begriffen sind, enthalten, sind zu Trinkzwecken überhaupt nicht geeignet.

c) Mineralwässer.

Quellen, die anorganische Stoffe gelöst enthalten, treten an vielen Stellen der Erde und zwar zumeist in altvulkanischen Gegenden zutage. Neben Quellen, die zwar ganz reines, doch heißes und häufig radioaktives Wasser führen, kommen auch solche vor, die mit Mineralstoffen geradezu beladen sind. Sehr häufig sind ferner auch die sogenannten „*Säuerlinge*“, die freie Kohlensäure enthalten, *erdige Säuerlinge*, mit freier und halbgebundener Kohlensäure, *alkalische Quellen*, *Kochsalzquellen*, *Bitterquellen* mit einem hohen Gehalte an Magnesiumsulfat, *Eisenquellen* („Stahlwässer“) und endlich *Schwefelquellen*, die Schwefelwasserstoff und Polysulfide der alkalischen Erden gelöst enthalten.

Der Gedanke, natürliche Mineralwässer, deren Zusammensetzung genau ermittelt wurde, künstlich darzustellen, lag nahe und führte zu einer bedeutenden Industrie. Neben den imitierten Mineralwässern werden auch Mineralwässer mit rationeller Zusammensetzung erzeugt, die spezifische Wirkungen zu äußern vermögen, in der Natur jedoch nicht vorkommen. Auch synthetische Arzneimittel werden zur Fabrikation solcher Wässer benützt.

Die höchsten Anforderungen sind selbstverständlich an die Beschaffenheit des Wassers zu stellen, das zur Fabrikation künstlicher Mineralwässer dient, soferne man nicht überhaupt destilliertes Wasser verwendet. Auch die Chemikalien müssen vollständig rein sein; manche Fabriken bringen übrigens zur Bequemlichkeit der Mineralwasserfabrikanten „*Mineralsalzpastillen*" in den Handel, die schon die erforderlichen Salze im richtigen Mengenverhältnisse enthalten und für ein bestimmtes Quantum reinen oder kohlensäurehaltigen Wassers berechnet sind, in dem sie nur gelöst zu werden brauchen.

Kohlensäurehaltige Wässer (Sodawasser, Siphon) werden durch Imprägnieren guten Trinkwassers mit Kohlensäure bereitet. Während sich die Fabriken früher die Kohlensäure selbst darstellten, wird heute allgemein die flüssige Kohlensäure zu diesem Zwecke verwendet; sie wird in Apparaten besonderer Konstruktion in dem Wasser unter Druck gelöst, das dann — ebenfalls unter Druck — in die Versandflaschen abgefüllt wird.

Zu den neuesten Konstruktionen auf diesem Gebiete gehören die *Rieselapparate*, die sich durch besondere Leistungsfähigkeit auszeichnen. Der Absorber des *Luhmann*schen Rieselapparates besitzt die Gestalt einer hohen, abgestumpft-kegelförmigen Säule. Er wird aus innen verzinntem Kupferblech angefertigt, sein Innenraum wird durch einen Siebboden in zwei ungleiche Teile geschieden. Der längere, obere Raum ist mit wallnußgroßen, gereinigten Koks- oder Bimssteinstücken gefüllt, die auf dem Siebboden ruhen. Der untere Teil dient als Sammelbehälter für das imprägnierte Mineralwasser, dessen Menge in einem Wasserstandsrohre zu erkennen ist. Der obere Boden trägt ein Manometer, ein Sicherheitsventil, ein durch einen Hahn verschließbares Luftabflußrohr und das Eintrittsrohr für das Wasser, das mit Hilfe einer Druckpumpe kontinuierlich oben in den Absorber gepreßt wird, langsam über die Füllung herabrieselt und sich mit der entgegenströmenden, unter Druck stehenden Kohlensäure

sättigt. Zur Verteilung des Wassers dient ein feinlöcheriger Siebboden. Die Kohlensäure wird unten mit genau reguliertem Druck in den Apparat eingeführt. Sie dringt in der Rieselfüllung empor, das absorbierte Gas wird automatisch aus der mit einem Druckreduzierventile versehenen Stahlflasche ergänzt. Während der Sättigung auf dem Wege durch die Rieselsäule verliert das Wasser die darin gelöste Luft, die mit der Kohlensäure nach oben gelangt und sich unter dem oberen Boden ansammelt. Man läßt sie durch ein Abblaserohr von Zeit zu Zeit nach außen entweichen. Größere Apparate, denen das Wasser durch Motoren zugeführt wird, besitzen besondere Vorrichtungen, welche die Luft regelmäßig abführen und den Zutritt des Wassers nach Maßgabe der Abfüllarbeit genau regulieren.

Künstliche Mineralwässer werden nach zahlreichen Vorschriften bereitet. So besitzt das Kosmos-Tafelwasser des Allgemeinen Verbandes deutscher Mineralwasserfabrikanten folgende Zusammensetzung:

Lösung 1: In 10 *l* werden gelöst

Natriumkarbonat	2·00 *kg*
Kochsalz	1·00 „
Natriumsulfat	0·16 „

Lösung 2 enthält in 20 *l*:

Magnesiumchlorid	0·85 *kg*
Chlorkalzium	0·50 „

Beide Lösungen werden filtriert, zur Darstellung von 100 *l* des Kosmos-Tafelwassers verwendet man 1 *l* der Lösung 1 und 2 *l* der Lösung 2, worauf noch mit Kohlensäure imprägniert wird.

Die sogenannten „*Magistralformeln*“ geben die Zusammensetzung künstlicher Mineral- und Heilwässer an. So enthält z. B. das *Bromwasser* nach *Erlenmeyer* in 100 *l*:

Bromkalium	60 *g*
Bromnatrium	60 „
Bromammonium	30 „
Chlornatrium	100 „

Da kohlensäurehaltiges Wasser Blei aufzulösen vermag, müssen alle zur Mineralwasserfabrikation benützten Metallgefäße gut mit bleifreiem Zinn verzinnt sein. Die Metallverschlüsse von „Siphons“ müssen aus einer Zinnlegierung bestehen, die höchstens 10% Blei enthält.

d) Abwässer.

Unter der Bezeichnung „Abwässer“ versteht man alle verunreinigten Wässer, die teils Auswurfstoffe der Menschen und Tiere enthalten, teils aus Fabriksbetrieben stammen und mit Abfallstoffen mehr oder weniger beladen sind. Je nach der Natur dieser Stoffe und ihrer Menge sind die Abwässer entweder unschädlich oder, besonders wenn sie giftige oder solche organische Stoffe enthalten, die leicht in Fäulnis übergehen, hervorragend schädlich, weil sie selbst größere Wasserläufe verpesten können, wenn sie ihnen ohne vorhergehende Reinigung übergeben werden. Andere Abwässer wieder, und zwar besonders jene aus großen Städten, die Schwemmkanalisation besitzen, enthalten eine bedeutende Menge wertvoller Stoffe, die zur Düngung verwendet werden können, doch würde ihre Gewinnung in der Regel mehr kosten, als ihr Wert beträgt, weil gewaltige Flüssigkeitsmengen zu verarbeiten wären. Der einzige unter Umständen zweckmäßige Weg zu ihrer Nutzung und Unschädlichmachung besteht in der *Berieselung* großer Flächen, die dann zum Wiesenbau oder anderen landwirtschaftlichen Zwecken benutzt werden. Doch stellen sich auch hier oft mit der Zeit Schwierigkeiten ein, weil der Boden sehr bald durch die suspendierten Teile dieser Abwässer so sehr verschlämmt wird, daß er das Wasser nicht mehr durchsickern läßt. Wo große Städte an Strömen oder wasserreichen Flüssen liegen, zieht man es daher meist vor, diese Abwässer den Flußläufen zu übergeben. Durch den Sauerstoff, der in dem Wasser der Ströme gelöst ist, und durch Mikroorganismen findet alsbald eine Zerstörung aller schädlichen Stoffe statt, das Wasser „reinigt sich selbst“ und eine Schädigung der stromabwärts gelegenen Ansiedelungen ist nicht mehr zu befürchten. Dadurch gehen allerdings alljährlich Millionen an Werten verloren, doch bildet dieses Verfahren immer noch den besten und billigsten Weg, diese Stoffe unschädlich zu machen.

Schlimmer steht es oft mit den Abwässern chemischer Fabriken, die so beschaffen sind, daß sie nicht in öffentliche Gewässer abgelassen werden dürfen. So enthalten manche Abwässer freie Säuren, andere Farbstoffe oder Alkalien, Abwässer aus Stärkefabriken lösliche Stickstoffverbindungen etc. Schon aus dieser kurzen Angabe über die Verschiedenartigkeit der Abwässer, die sich noch bedeutend erweitern ließe, geht hervor, daß hier nicht von einem für alle Verhältnisse passenden Rei-

nigungsverfahren gesprochen werden kann. Fast jedes Abwasser muß vielmehr gewissermaßen individuell behandelt werden, und manchen Fabriken verursacht die Reinigung des Abwassers, ehe es eine solche Beschaffenheit besitzt, daß es entlassen werden kann, bedeutende Kosten.

Je nach der Beschaffenheit der Abwässer läßt man sie in Klärbassins absitzen, neutralisiert sie mit Kalk, filtriert sie, erzeugt Niederschläge, die verunreinigende Bestandteile mit zu Boden reißen, oder wendet zur Beseitigung leicht in Zersetzung übergehender Stoffe auch das *künstliche biologische Verfahren* an. Man läßt die Abwässer über poröse Materialien in geschlossenen Körpern herabrieseln oder tropfen, wobei teils durch die Einwirkung der Luft, teils durch Mikroorganismen, die sich alsbald auf den porösen Materialien ansiedeln, die rasche Zerstörung der fäulnisfähigen Stoffe stattfindet und das ablaufende Wasser nicht mehr zu faulen vermag. Bei dem *Degener*schen „*Kohlebreiverfahren*" werden die Abwässer in einer Mischrinne zunächst mit fein gemahlener Braunkohle und darauf mit einer Eisensalz- oder Tonerdelösung versetzt. Dadurch wird dem Abwasser ein sehr großer Teil der organischen Stoffe und des Stickstoffes entzogen, wodurch es seine Fäulnisfähigkeit verliert. Von dem abgeschiedenen Schlamme wird das Wasser in Türmen getrennt, der zum großen Teile aus Braunkohle bestehende Schlamm wird dann in Filterpressen entwässert und nach dem Trocknen verbrannt.

e) Eis- und Kälteerzeugung.

Eis und künstliche Kälte wird in neuerer Zeit zu vielen Zwecken benötigt. Die Erkenntnis, daß die weitgehende Konservierung vieler Nahrungs- und Genußmittel durch Anwendung niederer Temperaturen möglich ist, führte zur ausgedehnten Anwendung von Eis, ferner benötigen gewisse Industrien, wie z. B. die Brauereien, niedere Temperaturen, um unabhängig von der Witterung und dem Verlaufe des Winters gleichmäßig gutes Bier erzeugen zu können.

Die billigste Beschaffung der Kälte beruht natürlich auf der Verwendung von Natureis, doch ist dies nicht immer ein unbedenkliches Mittel, wenn z. B. Fleisch oder andere Lebensmittel mit dem Eise unmittelbar in Berührung kommen. Denn das Natureis stammt oft aus sehr stark verunreinigten Gewässern, und selbst wenn es vollständig klar ist, kann es doch schädliche

Mikroorganismen oder deren Keime enthalten, die selbst durch sehr niedere Temperaturen nicht getötet werden. Besonders für große Städte hat daher die Kunsteisfabrikation große Bedeutung erlangt, für industrielle Zwecke benützt man dagegen zur Erzeugung tiefer Temperaturen meist kein Eis, sondern abgekühlte Salzlösungen, die durch an der Decke der zu kühlenden Räume angebrachte Rohre geleitet werden und die sie umgebende Luft abkühlen. In den Gefrierhäusern, die zur Aufbewahrung von Fleisch, Wild, Eiern usf. dienen, wird auf diese Weise die Temperatur gleichmäßig auf —5° erhalten, soferne die zu konservierenden Gegenstände einer so tiefen Temperatur bedürfen, um frisch zu bleiben.

Künstliche Kälte kann nach zwei Verfahren erzeugt werden, nach chemischem und nach mechanischem. Genau so, wie sich manche chemische Verbindungen unter Wärmeabgabe bilden — exotherme Reaktionen — kennen wir auch Prozesse, die unter Wärmeabsorption, also endotherm verlaufen. Die Auflösung mancher Salze in Wasser ist ein solcher Vorgang, der bei den sogenannten *Kältemischungen* noch ausgeprägter verläuft. Salzgemenge verursachen deshalb eine stärkere Temperaturabnahme als einfache Salze, weil sie sich zusammen in weniger Wasser lösen, wodurch sich die Wirkung kumuliert. Eine für Chlorammonium gesättigte Lösung vermag beispielsweise noch Salpeter und Glaubersalz aufzulösen. Solche Kältemischungen sind:

1 Teil Kochsalz, 2 Teile Eis: Temperaturabnahme 21°.
3 Teile kristall. Glaubersalz, 2 Teile Salzsäure: Temperaturabnahme 37°.
2 Teile Ammoniumnitrat, 1 Teil Salmiak, 3 Teile Wasser: Temperaturabnahme 30°.
3 Teile Salmiak, 2 Teile Salpeter, 10 Teile Wasser: Temperaturabnahme 26°.
3 Teile Salmiak, 2 Teile Salpeter, 4 Teile Glaubersalz (kristallisiert), 9 Teile Wasser: Temperaturabnahme 32°.

Die Temperaturerniedrigung ist natürlich um so stärker, je kälter man die Ausgangstemperatur wählte, für technische Zwecke besitzen diese Kältemischungen jedoch keine Bedeutung, weil sie viel zu teuer kommen. Erwähnt sei, daß sich manche Salze, z. B. essigsaures Natrium, unter Wärmeabgabe aus übersättigten Lösungen abscheiden, darauf beruht z. B. das Prinzip der „*Thermophore*", soferne dabei nicht von der Benützung der Kristalli-

sationswärme des Natriumazetas ganz abgesehen und nur das der *Dewar*schen Gefäße (s. d.) angewendet wird.

In den nach dem mechanischen Verfahren arbeitenden Kühl- und Eismaschinen benützt man die Eigenschaft der Gase, beim Übergange aus dem komprimierten Zustande auf gewöhnlichen Atmosphärendruck Wärme zu binden. Die Gase werden zunächst durch die Maschine zusammengepreßt, wobei sie sich erwärmen, man kühlt sie ab und läßt sie dann ein System von Metallröhren durchströmen, worin sie sich ausdehnen und Wärme binden, die sie ihrer Umgebung entziehen. Man bettet diese Rohre in Salzlösungen, z. B. Kochsalz- oder Chlorkalziumlösungen, die erst bei viel tieferer Temperatur gefrieren und deshalb als Kälteüberträger benützt werden können.

Die expandierten Gase werden wieder angesaugt, durch Druck verflüssigt, abermals vergast usf., sie befinden sich daher stets im Kreislaufe. Zur Kälteerzeugung benützt man Verbindungen, die bei gewöhnlicher Temperatur dampfförmig sind und deren Siedepunkte im flüssigen Zustande bei gewöhnlichem Druck unter 0° liegen; als solche kommen Ammoniak, schwefelige Säure und Kohlensäure in Betracht.

Abb. 60 zeigt in der Draufsicht die Einrichtung einer *Kohlensäure-Kühlanlage*, System *Arnold*, der Firma *Lehfeldt & Lentsch* in Schöningen, die für Kunsteisproduktion, Flüssigkeitskühlung, z. B. Milch, und für Raumkühlung benützt werden kann. Sie besteht aus den folgenden Teilen: *A* Eismaschinenraum, *B* Kühlraum, *a* Refrigerator und Eiserzeuger, *b* Kondensatoren, *c* Kompressor, *d* Regulierventil, *e* Auftaugefäß, *f* Eistisch, *g* Zirkulationspumpe, *h* Kühlrohrbündel, *i* Milchkühler für Salzwasserkühlung und *k* Transmission.

Die durch Maschinenkraft bewegte Transmission *k* treibt den Kompressor *c* und die Zirkulationspumpe *g*. Der Kompressor wirkt doppelt, er saugt das aus dem Kühlrohrsysteme des Refrigerators *a* austretende Kohlensäuregas an und komprimiert es soweit, daß es in den Kondensatoren bb_1 durch Wasserkühlung verflüssigt werden kann. Die flüssige Kohlensäure wird durch das Regulierventil *d* in das Kühlrohr des Refrigerators geleitet, wo sie expandiert. Die zur Verdampfung nötige Wärme wird dabei der Kühlflüssigkeit des Refrigerators entzogen und diese auf die erforderliche niedrige Temperatur gebracht. Die Kühlflüssigkeit wird durch die Pumpe *g* durch den Refrigerator, den

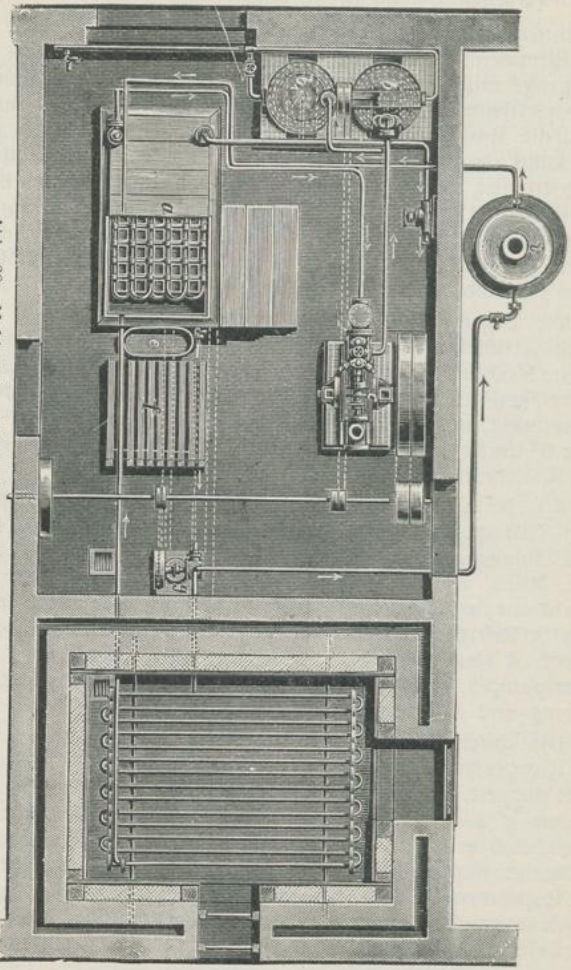

Abb. 60. Kohlensäure-Kühlanlage, System Arnold, Draufsicht.

Flüssigkeitskühler *i* und das Kühlrohrbündel *h* des Kühlraumes *B* getrieben.

Die größte Wichtigkeit für den Wirkungsgrad der Kältemaschinen besitzt die Regulierung des Kompressorganges, die so geleitet werden muß, daß genau so viel Flüssigkeit zuströmt, als verdampft wird und als Dampf zum Kompressor zurückgelangt. Die Regulierung geschieht zumeist von Hand, wobei der Maschinist die allgemeine Regel, Druckrohre heiß, Saugrohre weiß (d. h. mit einer Eisschichte umgeben, die sich aus der Feuchtigkeit der Luft hier niederschlägt), einzuhalten hat. Man benützt jedoch auch in neuester Zeit automatische Reguliervorrichtungen, wobei die vom Abscheider kommende sekundäre und die vom Kondensator stammende primäre Flüssigkeit durch einen Speisezylinder in genau bemessenen Mengen gemischt dem Refrigerator zugeführt wird. Auf diese Weise wird die Unter- und Überfüllung des Refrigerators und die vollständige Entleerung des Kondensators unmöglich und ein geregelter Gang der Vorrichtungen dauernd gesichert.

Zur Darstellung von *Kunsteis* hängt man in den Eisfabriken mit reinem Wasser gefüllte, sich nach unten verjüngende prismatische Blechgefäße in die abgekühlte Salzlösung ein und läßt das Wasser gefrieren. Da sich das Wasser beim Gefrieren zusammenzieht, nimmt das Eis ein geringeres Volumen ein und die Eisblöcke gleiten nach dem Ausheben und Kippen der Formen leicht aus diesen heraus.