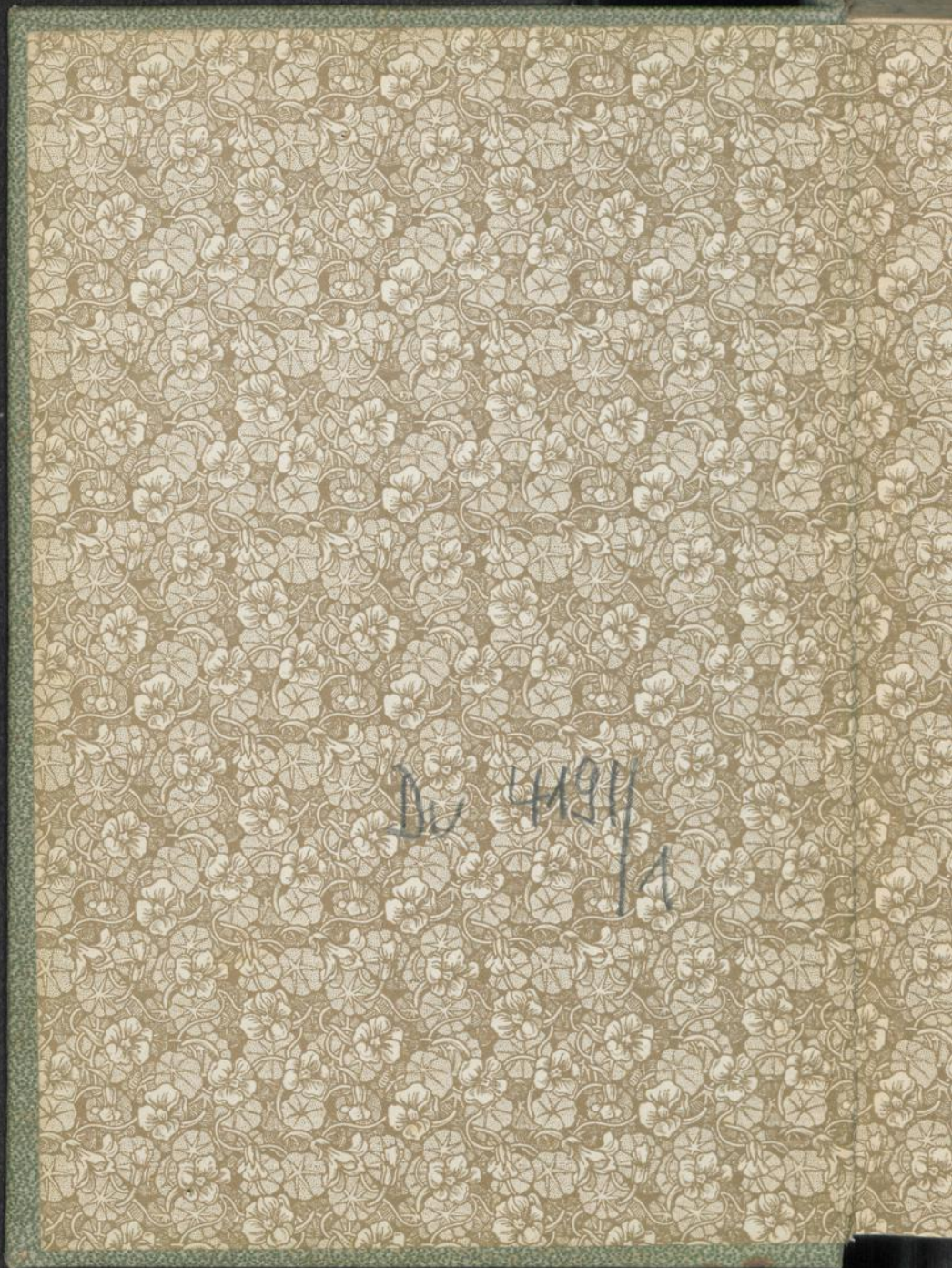


DR. WILHELM BERSCH.
TASCHENBUCH DER
CHEMISCHEN
TECHNOLOGIE.

ERSTER BAND.
ANORGANISCHE STOFFE

A. HARTLEBEN'S VERLAG.







CH

TASCHENBUCH
DER
CHEMISCHEN TECHNOLOGIE.

ERSTER BAND:
CHEMISCHE TECHNOLOGIE DER
ANORGANISCHEN STOFFE.

VON
DR. WILHELM BERSCH.

MIT 65 ABBILDUNGEN.

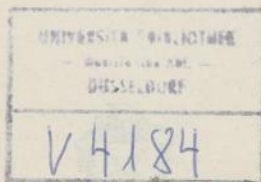


WIEN UND LEIPZIG.
A. HARTLEBEN'S VERLAG.
1914.

TASCHENBUCH
DER
CHEMISCHEN TECHNOLOGIE.

ZWEITES BUCH:
CHEMISCHE TECHNOLOGIE DER
ANORGANISCHEN STOFFE.

VON
DR. WILHELM BERTSCH



Gebrüder Stiepel, Reichenberg.

Vorwort.

Das vorliegende Buch verdankt seine Entstehung dem Bestreben, einen praktischen Beitrag zur Verallgemeinerung eines der wichtigsten Zweige der Technik, der chemischen Technologie zu liefern. Auf kleinem Raume soll ein Überblick über ihr Gesamtgebiet gegeben werden, in einer Form, die zwar gewisse allgemeine Kenntnisse voraussetzt, doch kein allzu großes Maß zur Bedingung stellt. Vor allem war der Verfasser bestrebt, die wichtigsten Rohstoffe, die Grundzüge ihrer Veredelung auf chemischem Wege, die Eigenschaften und die Anwendung der Endprodukte anschaulich zu schildern. Es handelte sich hier weniger um eine Aufzählung aller Verfahren und Vorschläge, die zur Erzeugung bestimmter Stoffe bekannt wurden, als darum, die gegenwärtig angewendeten Methoden kurz und allgemein verständlich zu beschreiben. Dadurch soll die Bedeutung der chemischen Technologie den weitesten Kreisen näher gebracht werden, das Werk — wofür, um seine knappe Fassung zu kennzeichnen, die Bezeichnung „Taschenbuch“ gewählt wurde — soll jedoch auch die rasche Orientierung über alle neuen Verfahren ermöglichen. Daß gleichzeitig das Altbewährte und Erprobte entsprechende Berücksichtigung fand, ist selbstverständlich.

Die Gliederung des Stoffes entspricht im allgemeinen der gebräuchlichen Form. Besonders wurde die Trennung in die chemische Technologie „anorganischer“ und „organischer Stoffe“ beibehalten, wenn sie auch heute nicht mehr nach jeder Richtung als zutreffend angesehen werden kann, seit die synthetische Chemie so viele neue und praktisch gangbare Wege wies. Doch wurde zum Zwecke der Erhöhung der Übersichtlichkeit darauf Wert gelegt, Zusammengehörendes einheitlich zu behandeln. So ist z. B. der Verarbeitung des Steinkohlenteeres im zweiten Bande ein eigener Abschnitt gewidmet, während in der im ersten Bande enthaltenen Besprechung der Technologie der fossilen Brennstoffe nur die Leuchtgasfabrikation, die Kokerei und die Gewinnung des Teeres als Nebenprodukt erörtert wurde. Die Fabrikation der Nitrozellulose, des Nitroglycerins und anderer Nitropräparate ist dagegen schon im ersten Bande im Anschlusse an die Darstellung der Salpetersäure im Abschnitte „Sprengstoffe“ beschrieben.

Vorwort.

Der erste und der zweite Band stehen mithin im engsten Zusammenhange, sind nach den gleichen Grundsätzen bearbeitet und nur der Handlichkeit wegen getrennt. Ein ausführliches Sachregister soll die Brauchbarkeit des Buches erhöhen, es gibt — ebenso wie das Inhaltsverzeichnis — wohl die beste Auskunft über den Umfang der zu behandelnden Gegenstände.

Das Taschenbuch der chemischen Technologie ist ebenso für den Fachmann, wie für die weitesten Kreise bestimmt und diesen soll es vor allem Interesse und Verständnis für unseren, einen wichtigen Kulturfaktor bildenden Wissenszweig und seine praktische Anwendung vermitteln. Auch als Repetitorium für Studierende dürfte das Buch geeignet sein, wie überhaupt dazu, sich über chemisch-technische Vorgänge und Verfahren, über Ausgangs-, Zwischen- und Endprodukte rasch zu unterrichten.

Möge eine wohlwollende Aufnahme die Mühe und Sorgfalt, die Autor und Verleger auf die Herausgabe des Werkes verwendeten, lohnen.

Dr. WILHELM BERSCH.

Einl
I.

II.

Inhalts-Verzeichnis.

	Seite
Einleitung	1
I. Die Heiz- und Leuchtstoffe	9
1. Die fossilen Brennstoffe	10
a) Torf	15
b) Braunkohle	19
c) Steinkohle	22
d) Bewertung der fossilen Brennstoffe	24
2. Die Kokerei	31
a) Holzverkohlung	32
b) Torfverkohlung	33
c) Verkokung der Braunkohle	34
d) Verkokung der Steinkohle	39
3. Die Leuchtgasfabrikation	47
a) Steinkohlengas	50
b) Ölgas	67
4. Das Generatorgas	70
5. Das Wassergas	78
6. Erdgas, Erdöl und Erdwachs	83
a) Erdgas	83
b) Erdöl	85
c) Erdwachs	106
II. Die Metalle	109
a) Die physikalischen Eigenschaften	112
b) Die chemischen Eigenschaften	118
1. Natrium und Kalium	128
2. Kalzium	131
3. Magnesium	132
4. Zink	133
5. Kadmium	139
6. Blei	140
7. Kupfer	147
8. Silber	162

	Seite
9. Quecksilber	174
10. Aluminium	182
11. Eisen	189
12. Mangan	226
13. Nickel und Kobalt.	227
14. Chrom, Wolfram und Molybdän	233
15. Zinn	235
16. Antimon und Wismut	247
17. Gold	249
18. Platin und Platinmetalle	257
19. Legierungen	260
20. Metallüberzüge und Metallfärbungen	273
III. Erzeugnisse der chemischen Großindustrie	285
1. Schwefel und Schwefelverbindungen	286
a) Schwefelkohlenstoff	287
b) Schweflige Säure	289
c) Schwefelsäure	290
2. Halogene und Halogenverbindungen	297
a) Fluorverbindungen.	297
b) Chlorverbindungen	298
c) Bromverbindungen	303
d) Jodverbindungen.	304
3. Ammoniak	305
4. Natriumverbindungen	322
a) Kochsalz	322
b) Soda	327
c) Ätznatron und Natriumsuperoxyd.	332
5. Kaliumverbindungen	333
a) Verarbeitung der Kalisalze	335
b) Pottasche.	336
c) Ätzkali	338
6. Salpetersäure und Nitrate	339
a) Natriumnitrit	341
b) Kaliumnitrat	342
c) Ammoniumnitrat	342
d) Salpetersäure	343

Seite		Seite
174	7. Sprengstoffe	347
182	a) Schwarzpulver	348
189	b) Nitroverbindungen	352
226	8. Zyanverbindungen	362
227	a) Ferrozyanverbindungen	362
233	b) Zyanalkalien	366
235	c) Rhodanverbindungen	368
247	9. Phosphor und Phosphate	369
249	a) Phosphor	369
257	b) Zündwaren	372
260	c) Phosphorhaltige Düngemittel	374
273	10. Borsäure und Borate	379
285	a) Borsäure	379
286	b) Borax und Perborate	380
287	11. Aluminiumverbindungen	381
289	a) Tonerdehydrat	382
290	b) Alaune und Tonerdesulfat	382
297	c) Zeolithe und Permutite	382
297	d) Edelsteinsynthese	384
298	12. Metallpräparate	390
303	a) Eisenverbindungen	390
304	b) Manganverbindungen	390
305	c) Chromverbindungen	391
322	d) Bleiverbindungen	392
322	e) Kupferverbindungen	392
327	f) Zinkverbindungen	393
332	g) Zinnverbindungen	394
333	h) Antimonverbindungen	394
335	i) Arsenverbindungen	394
336	13. Mineral- und Lackfarben	395
338	A. Erdfarben	396
339	B. Mineralfarben	397
341	a) Weiße Mineralfarben	397
342	b) Gelbe Mineralfarben	402
342	c) Rote Mineralfarben	403
343	d) Blaue Mineralfarben	403

	Seite
<i>e</i>) Grüne Mineralfarben	407
<i>f</i>) Violette Mineralfarben	409
<i>g</i>) Braune und schwarze Mineralfarben	409
C. Lackfarben	410
14. Karbide und Silizide	411
<i>a</i>) Kalziumkarbid	411
<i>b</i>) Karborundum	413
<i>c</i>) Ferrosilizium	414
15. Seltene Erden	414
16. Die Industrie der Gase	417
<i>a</i>) Kohlensäure	418
<i>b</i>) Wasserstoff	420
<i>c</i>) Flüssige Luft	421
<i>d</i>) Sauerstoff und Ozon	424
<i>e</i>) Stickstoff	426
17. Wasser und Eis	427
<i>a</i>) Wasser für industrielle Zwecke	427
<i>b</i>) Trinkwasser	430
<i>c</i>) Mineralwässer	431
<i>d</i>) Abwässer	434
<i>e</i>) Eis- und Kälteerzeugung	435
IV. Glas, Tonwaren, Mörtel und Kunststeine	440
1. Glas	440
2. Tonwaren	450
3. Mörtel	459
4. Kunststeine	464
Alphabetisches Sachregister	470

EINLEITUNG.

„Mens agitat molem.“

Die Technologie lehrt, in welcher Weise die Rohstoffe den Menschen nutzbar zu machen und zu veredeln sind. Das Wort stammt aus dem Griechischen und bedeutet im ursprünglichen Sinne „Kunstlehre“; sie umfaßte die Grundsätze, nach denen die Behandlung der Darstellung einer Kunst zu geschehen hat. In neuerer Zeit hat sich allerdings die Bedeutung des Wortes verschoben, es wird ganz allgemein und eindeutig zu dem Zwecke gebraucht, das weite Gebiet der Stoffveredlungen zu umschreiben.

Je nach den Verfahren, die zur Veredlung der Rohstoffe, die uns Allmutter Natur in so reicher Fülle bietet, herangezogen werden, unterscheidet man zumeist zwischen mechanischer und chemischer Technologie. In das Gebiet der mechanischen Technologie fallen alle jene Verfahren, die ausschließlich oder doch mindestens vorwiegend eine Formveränderung der Rohstoffe bezwecken. Die weitere Verarbeitung der Metalle durch Gießen, Walzen, Ziehen, Prägen usf., die Herstellung und Verarbeitung der Gespinnstfasern, das Spinnen und Weben, die Verarbeitung des Holzes zu Holzschliff, die Holzindustrie usf. sind demnach Verfahren, die in das Gebiet der mechanischen Technologie gehören, ebenso wie ihr die Müllerei zuzuzählen ist, denn bei der Verarbeitung des Getreides zu Mehl findet nur eine Zerlegung, aber keine Umwandlung der schon vorhandenen Bestandteile des Getreidekornes statt.

Alle jene Vorgänge dagegen, bei denen auch eine Umwandlung der stofflichen Eigenschaften, nicht bloß eine Änderung des Zustandes des Rohmaterials vorgenommen wird, gehören in das Gebiet der chemischen Technologie. Durch die Müllerei wird das Getreide in Mehl verwandelt, das Mehl war schon im Getreidekorne enthalten. Wird das Mehl aber zu Brot verarbeitet, so treten stoffliche Veränderungen auf, die Stärke des Mehles wird verkleistert und geht zum Teile in Dextrin über, wir haben es also hier mit einer Veränderung der Substanz durch chemische Vorgänge zu tun. Die Verarbeitung der Erze zum Zwecke der Darstellung der darin in Form chemischer Verbindungen enthaltenen Metalle, die Bereitung der Säuren und

der Alkalien, der Sprengstoffe und des Glases, die Färberei und die Gärungsgewerbe, die Seifen- und Zuckerfabrikation, die Gerberei, die Darstellung organischer Säuren und zahlreiche andere Verfahren sind dagegen Beispiele für stoffliche Umwandlungen, die mithin in das Gebiet der chemischen Technologie gehören.

Manche dieser Verfahren sind unbedingt schon sehr alt. Wir wissen, daß die Abscheidung des Kupfers aus seinen Erzen und die Darstellung einer Kupferlegierung, der Bronze, schon in einer früheren Epoche bekannt war und ihr den Namen „Bronzezeit“ verlieh, weil damals alle wichtigen Geräte, sowohl Werkzeuge als Waffen — im Gegensatz zur vorangegangenen „Steinzeit“ — aus Bronze verfertigt wurden. Da die Abscheidung des Eisens aus seinen Erzen weniger leicht erfolgt, fällt die Verdrängung der Bronze durch das Eisen erst in eine spätere, fortgeschrittenere Zeit. Auch Färberei und Gärungsgewerbe wurden schon seit Jahrtausenden ausgeübt, den alten Völkern war auch die Kunst der Glasbereitung bekannt, Seife wurde im Mittelalter zuerst gewerbsmäßig dargestellt. Frühzeitig erlangte auch die Metallurgie, die Gewinnung der Metalle aus den Erzen hohes Ansehen und Bedeutung — überhaupt sehen wir, daß mit dem Fortschreiten und der Entwicklung der Kultur die Ausbildung der Technologie Hand in Hand ging. Die Bestrebungen liefen immer darauf hinaus, Naturschätze den Menschen zu erschließen und nutzbar zu machen, die Zahl der das Leben angenehmer und müheloser machenden Vorgänge zu vermehren und neue Werte zu schaffen.

Allerdings besteht ein großer Unterschied zwischen einst und jetzt hinsichtlich der Anwendung technologischer Verfahren. Während in früheren Zeiten nur durch Zufall Gefundenes angewendet wurde und Verbesserungen auch meist nur dem Zufalle zu verdanken waren, während man früher über die bei chemisch-technischen Verfahren stattfindenden Vorgänge nur falsche oder mangelhafte, oft sogar geradezu abenteuerliche Vorstellungen besaß, sich schließlich auch um das „weshalb und wie“ nicht allzuviel kümmerte, ist dies seit etwas mehr als einem Jahrhunderte gründlich anders geworden. Wir dürfen nicht übersehen, daß damals auch die Wissenschaften und vor allem die Chemie nicht jene Pflege fanden, wie jetzt. Wohl begann man sich auch schon frühzeitig mit dem Studium der stofflichen Veränderungen der Körper zu befassen, aber die Methoden, die

man anwendete, waren unvollkommen, die Deutung der Wahrnehmungen beeinflußt von falschen Voraussetzungen. Astrologie und Mystizismus spielten eine hervorragende Rolle, und das Streben der Chemiker längst vergangener Jahrhunderte, der „Alchymisten“, war vor allem darauf gerichtet, unedle Metalle in edle zu verwandeln, mit einem Worte Gold zu machen.

Dieser Traum beschäftigt heute allerdings wieder die Chemiker, und vielleicht sind wir seiner Verwirklichung näher, als man denkt. Aber es handelt sich heute nur mehr um ein rein wissenschaftliches Problem, um einen weiteren und wichtigen Schritt im Naturerkennen, und dafür besäße es die gleiche Bedeutung, ob die „Transmutation“ von Blei in Gold oder von Silber in Eisen gelingen würde. Auch sind die Mittel und Wege, die zu diesem Ziele führen können und sollen, andere als einst; unsere Anschauungen vom Wesen der Dinge haben sich gründlich geändert, und nur durch ruhiges Fortschreiten auf dem Wege der Erkenntnis, mit offenem Blick, der durch keine unbewiesenen Annahmen getrübt ist, läßt sich dieses Ziel, aber auch manch anderes, für das Menschtum weit wichtigere und bedeutungsvollere, als die Umwandlung der Metalle, erreichen.

Die Tätigkeit der Alchymisten war jedoch durchaus nicht für die Allgemeinheit verloren. Wenn ihnen die Verwirklichung ihrer Absicht auch nicht gelang, so fanden sie doch auf ihrem Wege so manche wichtige Erscheinung, sie lehrten die Darstellung neuer Verbindungen, bereiteten überhaupt richtiges Naturbetrachten und Naturerkennen vor. Ihr Tun und Handeln entsprang den Anschauungen, die damals überhaupt galten und als unumstößlich angesehen wurden, und wir dürfen deshalb nicht gering von ihnen denken, sondern müssen sie geradezu als Vorläufer der Neuzeit auf wissenschaftlichem Gebiete ansehen.

Diese neuen Anschauungen konnten sich allerdings erst bilden, als man begann, die stofflichen Veränderungen nicht nur nach der qualitativen, sondern auch nach der quantitativen Seite zu verfolgen. *Lavoisiers* Verdienst war es, zuerst diesen Weg beschritten zu haben, und mit ihm beginnt eine neue Epoche in der Chemie, ja wir können von da ab überhaupt erst die Chemie als Wissenschaft bezeichnen. Nun war die Richtung gegeben, in der sich die Forschung zu bewegen hatte, Entdeckung reihte sich an Entdeckung, und so entstand in verhältnismäßig sehr kurzer Zeit das gewaltige, fest gegründete Gebäude der wissen-

schaftlichen Chemie, in dem es weder Mutmaßungen noch Axiome, sondern nur Tatsachen und Wahrheiten gibt, die logisch miteinander verknüpft sind und sich gegenseitig voraussetzen und bedingen.

Diese Entwicklung der reinen, wissenschaftlichen Chemie hat nun den größten Einfluß auf unser Gebiet, auf die chemische Technologie genommen. Wir erwähnten schon, daß ursprünglich alle bekannten, auf chemischer Grundlage fußenden Vorgänge rein handwerksmäßig betrieben wurden. Man arbeitete nach erprobten Verfahren und Vorschriften, die sich vom Vater auf den Sohn vererbten, die Hauptsache blieb immer die Erreichung des Zieles, wobei man sich um das Wesen der Sache nicht viel kümmerte, auch die quantitative Seite blieb zumeist unbeachtet. Man stellte aus den Erzen Eisen dar und unterschied bald ärmere und reichere Erze, die weniger oder mehr Eisen lieferten; über die Größe der „Ausbeute“ vermochte man sich jedoch kein Bild zu machen, weil es ja auch an Methoden fehlte, den Gehalt der Erze zu ermitteln. Der Brenner leitete Gärungsvorgänge ein und destillierte in primitiven Apparaten den Alkohol ab, — wieviel gärungsfähiger Zucker in der Maische enthalten war, welche Menge Alkohol überhaupt gewonnen wurde, blieb unberücksichtigt, weil man weder über das Wesen der Gärung, noch über die mit ihr Hand in Hand gehenden Umwandlungen richtige Vorstellungen besaß und daher auch nicht befähigt war, sie quantitativ zu verfolgen.

Erst die wissenschaftliche Chemie hat hier Wandel geschaffen. Sie studierte die Vorgänge und ermittelte die Umstände, unter denen sie am günstigsten verlaufen, sie suchte neue Wege, die besser waren als die alten, sie erschloß endlich neue Möglichkeiten, lehrte neue Grundstoffe und Verbindungen kennen und führte schließlich zu einer Beherrschung des Stoffes, die früher undenkbar gewesen. All dies war aber nur durch den Ausbau der chemischen Wissenschaft überhaupt möglich, durch die stille Arbeit der Forscher und die Umsetzung ihrer Entdeckungen in die Praxis. Früher behauptete man wohl, die Wissenschaft sei Selbstzweck — von dieser Anschauung ist man inzwischen abgekommen. Die Wissenschaft hat vor allem die Aufgabe, all das, was wir unter dem Begriffe „Kultur“ zusammenfassen, zu fördern und ihr letztes Ziel ist — nach der *Ostwaldschen* Definition — die Zukunft voraussehen zu lehren. Dies mag zunächst paradox klingen, doch lehrt ruhiges Nachdenken sofort, daß diese Fassung des Begriffes unbedingt richtig ist. Die Wissenschaft stellt Tat-

sachen fest und lehrt die Umstände, unter denen sie in Erscheinung treten. Das Wesen der Tatsache beruht aber darauf, daß sie nicht nur einmal oder zufällig sich einstellte, sondern daß sie sich immer wieder und unter allen Umständen, an jedem Punkte der Erde wiederholt, wenn die Voraussetzungen die gleichen sind. Die Wissenschaft lehrte mithin, daß gewisse Voraussetzungen nötig sind, um eine bestimmte Erscheinung beliebig oft hervorzurufen, wir wissen mithin schon im voraus, was sich in Zukunft ereignen wird, wenn wir gewisse Vorbedingungen herstellen — und haben somit gelernt, auf Grund der Erfahrung in die Zukunft zu sehen und ferner, viele Vorgänge so zu leiten, daß sie sich in einer für unsere Zwecke erwünschten Form abspielen.

Diese Zweckmäßigkeit ist aber der Grundzug aller Verfahren, die für chemisch-technische Umformungen angewendet werden. Es handelt sich um die Nutzung der Rohstoffe und Rohenergien und um ihre Umformung in Stoffe, die zur Befriedigung des Bedarfes der Menschen tauglich sind. Die Wissenschaft lehrte die qualitative und quantitative Seite dieser Vorgänge, die angewandte oder technische Chemie hat die Aufgabe, die im Laboratorium des Forscher gefundenen Tatsachen in die Praxis umzusetzen, wobei sie ihr Augenmerk auch auf die Vereinfachung und Verbesserung der Operationen, z. B. durch Ersparnisse an Brennmaterial und Zeit, bessere Ausbeuten usf. zu richten hat.

Die wissenschaftliche und die angewandte Chemie sind daher Geschwister, die dasselbe wollen und nur zum Zwecke der besseren Ausnutzung der vorhandenen Energien sich in das Arbeitsgebiet teilen. Was die wissenschaftliche Chemie findet, stellt sie der angewandten zur Verfügung, und diese stellt ihre Schwester wieder vor neue Aufgaben und Probleme. Die wissenschaftliche Chemie geht aber noch einen Schritt weiter. In ihren Bestrebungen um richtiges Natur-Erforschen und -Erkennen ist es ihr gelungen, aus den vorhandenen Rohstoffen zahlreiche neue Körper aufzubauen, die teils bisher nur in der belebten Natur gebildet werden, teils überhaupt nur in der Retorte sich darstellen lassen. Das Alizarin, der wirksame Bestandteil des Krappfarbstoffes, und der Indigo werden heute auf künstlichem Wege direkt aus den Rohstoffen, ohne Vermittelung der Pflanze erzeugt, und die Zahl neuer Verbindungen, mit denen uns besonders die organische Chemie beschenkte, die wir besser als „Chemie der Kohlenstoffverbindungen“ bezeichnen, ist Legion. Unter diesen neuen Verbindungen sind viele, die sich durch

ganz besondere Eigenschaften auszeichnen, denen heilende Kräfte innewohnen, oder die nur als Zwischenprodukte zur Darstellung anderer Stoffe Bedeutung besitzen. Aufgabe der technischen Chemie ist es, diese Stoffe darzustellen und in den Dienst des Menschen zu bringen, und weil die Quelle, aus der sie schöpft, die wissenschaftliche Chemie, unendlich fließt, so ist auch ein Ende der Entwicklung der technischen Chemie und der chemischen Technologie nicht abzusehen. Immer tauchen neue Probleme auf, viele wurden schon gelöst, an anderen wird emsig gearbeitet.

Die grundlegende Wissenschaft für das Gebiet menschlicher Tätigkeit, in das wir uns nun begeben wollen, ist die Chemie. Sie lehrt die Eigenschaften der einfachen Körper oder Elemente und die Bedingungen, unter denen diese zu neuen Stoffen, zu chemischen Verbindungen zusammentreten. Als jüngere, doch ebenbürtige Schwestern stehen der reinen Chemie der anorganischen und organischen Stoffe die analytische und die physikalische Chemie zur Seite. Die Aufgabe der analytischen Chemie ist es, die Verfahren, zur qualitativen Erkennung und zur quantitativen Bestimmung der Elemente und chemischen Verbindungen auszuarbeiten und Methoden zur raschen Ermittlung der Mengenverhältnisse der Stoffe zu ersinnen; die physikalische Chemie wendet physikalische Methoden zur Ermittlung bestimmter Eigenschaften der Verbindungen an, die gerade für viele technische Prozesse der neuesten Zeit von ausschlaggebender Bedeutung waren. Die Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff und von Stickstoff und Sauerstoff zu Ammoniak bzw. Salpetersäure war beispielsweise ein Problem, dessen Verwirklichung zwar in greifbarer Nähe stand, dessen Durchführung im großen aber scheiterte, weil die Ausbeuten zu gering waren und Bildung und Zerfall der entstehenden Stoffe — Ammoniak bzw. Salpetersäure — sich die Wage hielten. Hier hat — um nur ein Beispiel zu geben — die physikalische Chemie helfend eingegriffen, sie hat die Bedingungen dieses Zerfalles genau studiert und dadurch schließlich den Weg gewiesen, der einzuschlagen war, um die Darstellung von Ammoniak und Salpetersäure aus den Elementen, auf synthetischem Wege zu ermöglichen.

Welch große Bedeutung die analytische Chemie für die Durchführung chemisch-technischer Prozesse besitzt, liegt auf der Hand. Sie hat einerseits den Gehalt der Rohstoffe an den wertvollen Bestandteilen zu ermitteln, andererseits ihren Lauf

bis zum fertigen Endprodukte unausgesetzt zu verfolgen, denn nur dadurch lassen sich Fehler im Gange der Fabrikation entdecken, die Ausbeuten kontrollieren und gegebenen Falles verbessern. Sie übernimmt die Rolle des verlässlichen Buchhalters, der Soll und Haben unausgesetzt im Auge behält und jederzeit bereit ist, genauen Aufschluß über den Stand des Unternehmens hinsichtlich der finanziellen Gebarung zu geben. Was wäre die chemische Technik heute ohne analytische Chemie, ohne ständige Betriebskontrolle! Ein steuerloses Schiff, das, ein Spielball von Wind und Wellen, wohl nie den Hafen erreichen wird, für den es bestimmt war.

Unsere Kultur beruht auf der Ausbildung und Anwendung chemischer und technischer Verfahren im weitesten Sinne des Wortes. Es ist deshalb nicht nur wünschenswert, sondern notwendig, ja es gehört heute unbedingt zur „allgemeinen Bildung“, daß das Verständnis für chemisch-technische Vorgänge auch in weitere Schichten eindringe. Alles was uns umgibt, unsere sämtlichen Gebrauchsgegenstände verdanken ihre Entstehung oder Vervollkommnung mehr oder weniger solchen Verfahren, und die gesamten Fortschritte der letzten Jahrzehnte hängen damit auf das innigste zusammen. Die Technik im weitesten Sinne des Wortes beherrscht heute die Welt und ebnet den Boden, auf dem sich Kunst und Wissenschaft ungehindert entfalten können. Einen ihrer am reichsten blühenden Zweige, die chemische Technologie gemeinverständlich darzustellen, ist die Aufgabe dieses Buches.

Man pflegt zumeist die chemische Technologie nach der Herkunft der Rohstoffe in die chemische Technologie der anorganischen und der organischen Stoffe einzuteilen. In die erste Gruppe gehören demnach alle chemisch-technischen Verfahren, die sich mit der Verarbeitung oder Veredlung von Urprodukten, wie der fossilen Brennstoffe, der Erze usf., dann mit der Darstellung wichtiger Stoffe, wie der Säuren und Alkalien, der Mineralfarben, des Glases, der Tonwaren, Mörtelstoffe etc. befassen, in die zweite jene, die von Rohstoffen des Pflanzen- oder Tierreiches ausgehen. Zuckerfabrikation und Gärungsgewerbe, die Verarbeitung der Fette und Öle, die Leim- und Gelatinefabrikation sind Beispiele dieser Art. Doch ist das Gebiet der chemischen Technologie organischer Stoffe noch weit größer, weil sie auch das ausgedehnte Feld der schon kurz angedeuteten synthetischen Chemie umfaßt. Die „organische Chemie“ wird weit zweck-

mäßiger auch als „Chemie des Kohlenstoffes“ bezeichnet, weil alle organischen Verbindungen das Gemeinsame haben, daß sie Kohlenstoff enthalten. Die Verbindungen des Kohlenstoffes mit anderen Elementen, vor allem mit Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, sind nun ungemein zahlreich, und auf diesem Gebiete ist es auch gelungen, Stoffe darzustellen, die in der Natur nicht schon fertig gebildet vorkommen. Die Darstellung solcher Stoffe, die das Ausgangsmaterial für das Heer der künstlichen Farbstoffe, für die Gruppe der synthetischen Arzneimittel, der künstlichen Riechstoffe bildet, sowie die Herstellung dieser Stoffe selbst fällt naturgemäß ebenfalls in das Gebiet der chemischen Technologie der organischen Stoffe. Die weitere Gliederung des zu behandelnden Gebietes ergibt sich dann von selbst, indem Körpergruppen, die die gleichen Grundstoffe enthalten, auch gemeinsam behandelt werden sollen.

I. Die Heiz- und Leuchtstoffe.

Alle chemischen Vorgänge spielen sich unter Kraftverbrauch oder, wengleich seltener, unter Kraftabgabe ab. An Stelle des Begriffes „Kraft“ wird heute fast allgemein der umfassendere Ausdruck „Energie“ gesetzt, und wir können mithin auch sagen, daß mit jeder stofflichen Veränderung auch eine Veränderung des Energie-Inhaltes Hand in Hand geht. Wenn wir Holz oder Kohle soweit erwärmen, daß sich der Kohlenstoff und Wasserstoff mit dem Sauerstoffe der Luft verbindet, worauf dann dieser chemische Prozeß solange anhält, als brennbare Substanz vorhanden ist, so wird Energie in Form von Wärme abgegeben. Wenn wir aber die Verbindung des Eisens mit dem Sauerstoffe trennen und metallisches Eisen gewinnen wollen, so müssen wir Energie in Form von Wärme zuführen; dieser Vorgang spielt sich also unter Energieverbrauch ab.

In den letzten Jahren hat das Gebiet der chemischen Technologie durch die Einführung und vielfache Anwendung einer anderen Form der Energie, der elektrischen, eine wesentliche Ausgestaltung erfahren. Heute stehen uns zu ihrer Gewinnung nur drei praktisch gangbare Wege offen: die Umwandlung von Energie in Form von Wärme in mechanische, und diese in elektrische Energie (Dampfkessel, Dampfmaschine, Dynamo, wobei an Stelle der Dampfmaschine die Dampfturbine oder auch die Gaskraftmaschine treten kann), die Umwandlung von potentieller Energie (Wasserkräfte, Wind, Sonnenwärme, Ebbe und Flut) in mechanische und elektrische Energie, und endlich die Umwandlung chemischer Energie in elektrische, wie sie sich in der Batterie vollzieht. Doch findet immer nur eine Umformung vorhandener Energien, niemals eine Erschaffung von Energie statt, und auch die Umformung verläuft nie verlustlos, wir sind immer nur imstande, einen gewissen Anteil der verfügbaren Energie auch wirklich nutzbar zu machen, während der Rest verloren geht. Die strahlende Wärme, die wir in der Nähe des Dampfkessels verspüren, die Verluste durch die Reibung in den Lagern der Dampfmaschine und des Dynamos sind Beispiele dieser Art. Aufgabe der Technik ist es daher auch, diese unvermeidlichen Verluste nach Möglichkeit zu verringern.

Jedes chemisch-technologische Verfahren ist auf Energieverbrauch angewiesen. Zum Verdampfen und Schmelzen, zum

Zerkleinern und Rühren, zur Einleitung und Durchführung chemischer Vorgänge ist Energie nötig, und die Energiebeschaffung ist daher für jedes Verfahren ebenso wichtig, wie die Beschaffung der Roh- und Ausgangsprodukte selbst. Die moderne chemische Technologie wird jedoch auch von dem Grundsatz der Ökonomie beherrscht, d. h. von dem Streben, mit dem geringsten Aufwande an Energie und Rohstoff die höchsten Ausbeuten zu erzielen. Der Ostwaldsche „energetische Imperativ“: Vergeude keine Energie, verwerte sie! kommt demnach auch hier voll zur Geltung. Da unsere hervorragendsten Energiequellen die fossilen Brennstoffe sind, wollen wir sie an erster Stelle in den Kreis unserer Betrachtungen ziehen.

Auch Licht ist eine Energieform, und die Erzeugung von Licht ist nur unter Aufwendung bezw. Umformung von Energie möglich. Da nun viele fossile Brennstoffe auch zur Erzeugung von Leuchtstoffen dienen, oder wie z. B. das Erdöl nur einer Reinigung bedürfen, um zu Beleuchtungszwecken verwendbar zu sein, so wird sich die Erörterung der chemischen Technologie der Leuchtstoffe zweckmäßig auch in diese Gruppe einfügen.

1. Die fossilen Brennstoffe.

Zu den fossilen Brennstoffen gehören im engeren Sinne der *Torf* und die *Kohle*, im weiteren ist ihnen auch das *Erdöl* und das *Erdgas* zuzuzählen. In chemischer Hinsicht haben sie das Gemeinsame, daß sie ausnahmslos Kohlenstoff und meist auch Wasserstoff enthalten, und diese beiden Elemente oder ihre Verbindungen sind die eigentlichen Energielieferanten. Wird Kohlenstoff verbrannt, so verbindet er sich mit Sauerstoff zu Kohlendioxyd oder Kohlensäure, wobei Wärme frei wird, Wasserstoff verbrennt zu Wasserstoffoxyd oder Wasser, ein Vorgang, der ebenfalls mit Energieentbindung einhergeht. Eine Zerstörung der ursprünglich vorhandenen Substanz ist damit jedoch nicht verbunden, es findet nur eine Änderung der Form statt. Wenn wir 12 kg Kohlenstoff verbrennen, so verbinden sie sich mit genau 32 kg Sauerstoff zu 44 kg gasförmiger Kohlensäure, aus denen wir durch geeignete chemische Prozesse wieder die 12 kg Kohlenstoff und 32 kg Sauerstoff verlustlos wiedergewinnen könnten. Während sich aber die Entstehung der Kohlensäure, also die Verbrennung des Kohlenstoffes unter Energieentwicklung abspielt, müßten wir, um aus der Kohlensäure wieder Kohlenstoff darzustellen, Energie aufwenden, und zwar genau ebensoviel, als bei der Verbrennung

des Kohlenstoffes frei wurde. Auch der Wasserstoff zeigt das gleiche Verhalten: 2 kg Wasserstoffgas verbrennen mit 16 kg Sauerstoffgas zu 18 kg Wasser, und zur Zerlegung des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff, etwa mit Hilfe des elektrischen Stromes, müssen wir wieder ebensoviel Energie aufwenden, als früher frei wurde. Dieses Verhalten des Kohlenstoffes und des Wasserstoffes ist durch zwei Naturgesetze begründet, denen auch alle anderen Körper unterworfen sind: das Gesetz von der Erhaltung des Stoffes und von der Erhaltung der Energie. Stoff und Energie sind in ihrer Gesamtheit gegebene Größen, die wir weder willkürlich vermehren, noch verringern, sondern nur umformen können, wobei es natürlich immer darauf ankommt, die größte Menge nutzbarer Energie oder der darzustellenden veredelten Substanz zu gewinnen.

Torf und Kohle sind ausnahmslos aus Zellulose, dem wichtigsten Baustoffe der grünen Gewächse, entstanden. Die Zellulose besteht im chemischen Sinne aus drei Elementen, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Die grünen Pflanzen schöpfen diese Materialien aus der Luft und aus dem Wasser, der Kohlensäuregehalt des Luftozeans bildet ihre unerschöpfliche Kohlenstoffquelle, während das Wasser den Wasserstoff zu liefern hat. Der Aufbau der organischen Stoffe des Pflanzenleibes aus diesen unorganischen Rohstoffen vollzieht sich in den grünen Pflanzenzellen und geht, wie die meisten chemischen Vorgänge, unter Energieverbrauch von statten, die Energiequelle ist in diesem Falle die Sonne. Die verbrauchte Energie geht jedoch nach dem Gesetze von ihrer Erhaltung nicht verloren, sondern wird in den erzeugten organischen Stoffen, also auch in der Zellulose gebunden und in einer Form festgelegt, aus der wir sie wieder in Freiheit setzen können. Dies ist der Fall, wenn wir Zellulose (Holz) verbrennen; unter Abspaltung der gleichen Energiemenge, die zum Aufbaue nötig war, zerfallen die Baustoffe wieder und es bildet sich neuerdings Kohlensäure und Wasser. Die Energiemenge, die wir so nutzbar machten, stammt aber von der Sonne und wurde von ihr seinerzeit als strahlende Energie zur Erde gesandt.

Bei der Verbrennung der Zellulose zu Kohlensäure und Wasser findet eine restlose Vereinigung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes mit Sauerstoff statt, wir bezeichnen solch einen Vorgang als *Oxydation*, ihr glatter Verlauf setzt das Vorhandensein einer ausreichenden Menge Sauerstoff (16 Teile Sauerstoff für 12 Teile Kohlenstoff oder 2 Teile Wasserstoff) voraus. Ist

Sauerstoff nicht in genügender Menge vorhanden, so geht dieser Vorgang auch nur unvollständig von statten und dann entstehen Zwischenprodukte, die natürlich immer noch oxydierbar sind, in ihren Eigenschaften aber schon wesentlich von der Zellulose, aus der sie entstanden, abweichen.

Gelangen beispielsweise abgestorbene Pflanzen unter Wasser, so sind sie von der Luft abgeschlossen, die Einwirkung des Sauerstoffes kann sich daher nur auf jene Mengen beschränken, die im Wasser gelöst sind. Die meisten Elemente — und zu diesen gehören auch Kohlenstoff und Wasserstoff — verbinden sich nur dann energisch mit Sauerstoff, wenn der Prozeß durch Energiezufuhr (Entzündung) eingeleitet wurde. Diese Bedingung fehlt bei den unter Wasser geratenen abgestorbenen Pflanzen, und deshalb wird sich auch hier der Oxydationsvorgang nur allmählich und unter gleichzeitigem Auftreten von Zwischenprodukten abspielen. In erster Linie wird der Wasserstoff zu Wasser oxydiert, außerdem treten auch kohlenstoffhaltige Verbindungen, wie Kohlensäure und Methan (Sumpfgas) auf, der Vorgang verläuft jedoch immer so, daß kohlenstoffreichere Verbindungen hinterbleiben und eine Anreicherung der Masse mit Kohlenstoff stattfindet.

Derartige veränderte Pflanzenmassen werden als „Torf“ bezeichnet. Je nach seinem Alter ist der Torf bald weniger, bald mehr zersetzt, d. h. die Reste der ursprünglichen Pflanzen sind in wenig zersetztem Torfe noch deutlich, im gut zersetzten dagegen nicht mehr mit freiem Auge wahrnehmbar. Je älter der Torf ist, desto dichter, dunkler und schwerer wird er und desto größer ist im allgemeinen auch sein Gehalt an Kohlenstoff, umso geringer sein Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff.

Der geschilderte Vorgang der Torfbildung schreitet ungehindert fort, wenn er naturgemäß mit zunehmendem Alter und Mächtigkeit der Torfschichten auch immer langsamer verläuft, weil dann der Zutritt von Sauerstoff zu den unteren Schichten immer schwieriger wird. Unter allen Umständen haben wir jedoch die Torflager als Zwischenglieder anzusehen, aus denen die Braunkohlen-, Steinkohlen- und Anthrazitablagerungen hervorgingen. Freilich stammen Braun- und Steinkohlen aus ganz anderen Pflanzenfamilien als jene, die heute torfbildend sind (vorwiegend Sauergräser, Schilfrohr und Hypnummoose für die „Niedermoore“, echtes Torfmoos, Sphagnum und scheidiges Wollgras, Eriophorum vaginatum für die „Hochmoore“), doch weisen verschiedene Mo-

mente darauf hin, daß die Umwandlung der Zellulose in Kohle stets über die Torfbildung als Zwischenglied führte. *Credner* veranschaulicht diese Vorgänge mit folgenden Worten:

„Bei der unter Luftabschluß durch überlagernde tonig-sandige Gesteine vor sich gehenden außerordentlich langsamen Zersetzung (Vermöderung, Verkohlung) der Pflanzen verbinden sich die pflanzlichen Elemente untereinander; es vereinigt sich ein Teil des Kohlenstoffes mit Sauerstoff zu Kohlensäure, ein anderer mit Wasserstoff zu Sumpfgas, welche entweichen, und endlich ein Teil des Wasserstoffes mit Sauerstoff zu Wasser. Nun ist aber in der entstehenden Kohlensäure ein Gewichtsteil Kohlenstoff mit $2\frac{2}{3}$ Gewichtsteilen Sauerstoff, im Wasser ein Gewichtsteil Wasserstoff mit 8 Gewichtsteilen Sauerstoff verbunden, so daß die Zersetzung, deren Produkte sie sind, namentlich auf Kosten des Wasserstoffes und Sauerstoffes der Holzfaser (die 50% Kohlenstoff, 6% Wasserstoff und 44% Sauerstoff im Durchschnitte enthält) vor sich geht. Diese beiden Elemente werden der vermödernden Pflanzenmasse viel rascher entzogen als der Kohlenstoff, wodurch zugleich eine Anreicherung, eine relative Vermehrung dieses Elements stattfindet. Der Vermöderungs- oder Verkohlungsprozeß arbeitet demgemäß darauf hin, aus der gewöhnlichen Pflanzensubstanz im Laufe der Zeit reinen Kohlenstoff herzustellen. Zugleich aber werden die in den aufgespeicherten Pflanzenmassen reichlich vorhandenen und aus den einzelnen Teilen derselben in großen Mengen sich bildenden löslichen humin- oder ulminartigen Substanzen durch das Wasser aufgelöst und als feste, nach und nach erhärtende Massen in den Hohlräumen und Lücken zwischen den einzelnen Pflanzenresten wieder ausgeschieden. Pflanzliche Massen, von Sedimenten bedeckt, unterliegen dieser Zersetzung außerordentlich langsam, da ihnen die Bedingungen zur Fäulnis, namentlich die Möglichkeit des Zutrittes der atmosphärischen Luft und des Entweichens der gasförmigen Produkte nur in höchst beschränktem Maße gegeben sind. So hat denn die von einer mächtigen Schichtenreihe bedeckte Steinkohle, trotzdem Millionen von Jahren seit ihrer Ablagerung vergangen sein müssen, ihre Zersetzung noch nicht vollendet. Die sich durch den Verkohlungsprozeß in ihr bildenden und anfänglich von ihr eingeschlossenen, dann exhalieren Gase sind, außer Sauerstoff und Stickstoff, von hinzutretender Luft herührend, Kohlensäure und Sumpfgas. Von diesen vier Gasen sind z. B. in 100 g der westfälischen und sächsischen Kohle

15 bis 60 cm^3 enthalten. Fortwährend, zuweilen aber auch plötzlich und in gefahrbringender Weise, entweichen Kohlensäure (Schwaden) und Sumpfgas (schlagende Wetter) und zeigen an, daß sich der Verkohlungsprozeß noch im vollen Gange befindet. Sein Ziel erreicht er erst, wenn Anthrazit und Graphit hervorgebracht sind; in diesen seinen Endprodukten liegt der Kohlenstoff brach und gefesselt in der Erde, bis ihn der Mensch für seine Zwecke benutzend zu Kohlensäure verbrennt und ihn so der Atmosphäre wiedergibt, von wo aus er seinen Kreislauf von neuem beginnt. Die Länge der geologischen Zeiträume ersetzt mithin den freien Zutritt der Luft oder den Einfluß höherer Temperatur, so daß der Kohlenstoffreichtum der Kohlengesteine in demselben Maße zunimmt, je älter diese sind. Torf, Braunkohle und Steinkohle sind einzelne Stadien des besprochenen Verkohlungsprozesses der Pflanzenmasse, Anthrazit und Graphit die Endprodukte desselben.

Lokal wird der Verkohlungsprozeß beschleunigt: 1. durch die Bildung zahlreicher Spalten infolge von Faltungen und Zerreißungen der kohleführenden Formationen; 2. durch Zerstückelung ausgedehnter Kohlenfelder infolge von Erosionen; in beiden Fällen wird der Zutritt von atmosphärischer Luft und das Entweichen der entstehenden Gase erleichtert und der Verkohlungsprozeß dadurch befördert; 3. durch gebirgsbildenden Druck, deshalb sind die Kohlen, wo sie horizontal und ungestört liegen, meist bituminös und werden immer magerer, je auffallendere Biegungen sie erleiden, und endlich zu Anthrazit, wo die stärksten Faltungen und Zusammendrückungen stattgefunden haben, wie z. B. in den Anthrazitbecken Pennsylvaniens; 4. durch Einwirkung hoher Temperatur von seiten glutflüssiger Gesteine, welche die betreffende Kohlenformation durchsetzen; so ist die erdige Braunkohle des Meißners im Kontakte mit Dolomit und Basalt in anthrazitähnliche Kohle, in Stengel-, Pech- und Glanzkohle, die Steinkohle von Waldenburg in der Berührung mit Melaphyr in Anthrazit umgewandelt. In allen diesen Fällen ist der Verkohlungsprozeß infolge lokaler Beeinflussung der Zeit vorangeeilt.“

Das Gesagte geht selbstverständlich auch aus der chemischen Zusammensetzung von Holzsubstanz, Torf, Braunkohle, Steinkohle, Anthrazit und Graphit hervor, die mit zunehmendem Alter reicher an Kohlenstoff, dagegen ärmer an Wasserstoff und Sauerstoff werden, bis endlich der Graphit — von anorganischen

Torf.

Beimengungen (Asche) abgesehen — nur mehr aus reinem Kohlenstoff besteht. Die folgenden Zahlen veranschaulichen dies.

Geologisches Zeitalter	Substanz	Zusammensetzung der organischen Substanz		
		Kohlenstoff	Wasserstoff	Sauerstoff und Stickstoff
Neuzeit	Holz	49·57	6·11	43·90
Diluvium	Torf	60·02	5·88	34·10
Tertiär	Braunkohle von Köln	66·96	5·25	27·76
	Braunkohle von Meißner	72·00	4·93	23·07
	Erdige Braunkohle von Dux	74·20	5·89	19·80
Karbonische Periode	Bituminöse Steinkohle von Saarbrücken	81·82	3·30	14·50
	Canalokohle von Wigan	85·81	5·85	8·34
	Hartleykohle von Newkastle	83·42	5·61	5·97
	Bituminöse Steinkohle von Eschweiler	89·16	3·21	6·45
Karbonische, devonische, silurische Periode	Anthrazit	94	3	3
Archaische Periode	Graphit	100	0	0

a) Torf.

Die Torfe sind, wie erwähnt, das erste Umwandlungsprodukt der Pflanzenmassen bei ungenügendem Zutritt von Sauerstoff. Je nach den Pflanzenarten, die an der Torfbildung beteiligt sind, unterscheiden wir *Nieder-, Niederungs-, Grünlands- oder Flachmoore* und *Moos- oder Hochmoore*. Die ersten entstehen aus den Überresten von Schilfrohr, Sauergräsern und Hypnummoosen und bauen sich vorwiegend unterhalb des Normalwasserstandes auf. Die Torfschichten werden nach oben immer ärmer an Pflanzen-

nährstoffen, und daher lösen sich — wie *Weber* gezeigt hat — Pflanzengenerationen ab, deren Ansprüche an den Vorrat an Pflanzennährstoffen immer geringer werden.

Ist das Moor dem Grundwasserstande entwachsen und dadurch relativ trockener geworden, so siedeln sich meist Holzgewächse (Weide und Erle, später Kiefer und Birke) an, deren Blätter, Nadeln und Zweige nun ebenfalls Torf — sogenannten Bruchwald-, Birken, Föhrentorf usf. — bilden. Diese Torflage ist abermals, im Vergleiche mit den darunter liegenden, ärmer an Nährstoffen, und nun können nur mehr Pflanzen gedeihen, deren Ansprüche an die Bodennährstoffe noch geringer sind. Es siedelt sich zwischen den Stämmen das echte Torfmoos (*Sphagnum*) an, überzieht einem Teppich gleich den Boden, schließt die Wurzeln der Stämme von der Luft ab und bewirkt so ihr Absterben. Die Baumleichen faulen dort, wo sie vom Moose umgeben sind, ab, werden vom Winde geworfen, und nun wuchert das Torfmoos ungehindert fort, meist in Gesellschaft mit dem scheidigen Wollgrase, *Eriophorum vaginatum*, oft mächtige Torfschichten bildend. Das *Sphagnum* besitzt das Bestreben, polster- und hügel förmig emporzuwachsen, dies teilt sich dem ganzen Moore mit und hat zur Folge, daß die Hochmoore stets uhrglasförmig aufgewölbt und in der Mitte höher sind als an den Rändern. Daher stammt ihre Bezeichnung „Hochmoor“, die mit der Meereshöhe, in der sie sich befinden, nichts gemein hat. Die ausgedehnten Moore in Nordwestdeutschland, fast unmittelbar an der Meeresküste, sind Hochmoore, während wir beispielsweise in den Alpenländern in Höhenlagen von 2000 *m* und darüber zahlreiche Niedermoore finden.

Die Eigenschaften des in den Mooren lagernden Torfes hängen ebenso sehr von den Pflanzen, aus denen er entstand, wie von seinem Alter ab. Da mit zunehmendem Alter der Torf dichter und schwer wird und auch der Kohlenstoffgehalt steigt, nimmt der Brennwert zu, junge, wenig zersetzte und leichte Torfe, besonders der „jüngere Moostorf“, der gewöhnlich die oberste Schichte der Hochmoore bildet, ist seiner lockeren Beschaffenheit wegen zu Brennzwecken nicht geeignet, bildet dagegen ein ausgezeichnetes Material zur Erzeugung von Torfstreu.

Moore, die sich normal aufgebaut haben, zeigen meist die folgende Anordnung der Schichten, wozu bemerkt sein mag, daß die gleiche Anordnung sowohl in Norddeutschland wie in

Torf.

südlich gelegenen Mooren anzutreffen ist, wenn auch mitunter eine oder die andere Torfart weniger ausgebildet ist oder ganz fehlt.

Hochmoorbildungen	{	Lebende Vegetation, Jüngerer Moostorf, Grenzhorizont (Heide- oder Wollgrastorf), Älterer Moostorf.
Übergangsbildungen	{	Scheuchzeriatorf oder Carex-Sphagnum-Wollgrastorf, Föhren- oder Birkenwaldtorf, Bruchwaldtorf (Erlentorf).
Niedermoorbildungen	{	Carex- und Hypnumtorf, Schilftorf.
Teich- und Seebildungen mit nach unten abnehmendem Gehalte an organischen Substanzen	{	Torf- und Lebertorf, Kalk- und Tonmudde.

Untergrund.

Die Gewinnung des Torfes, die meist erst nach der Entwässerung des Moores geschehen kann, erfolgt gewöhnlich durch Handarbeit. Der Torf wird mit besonderen Geräten (Torfmessern, Flügeleisen, Breitstechern (Abb. 1) in regelmäßigen Stücken losgetrennt und auf dem Boden, oder in niederschlagsreichen Gegenden auf Gerüsten oder in Hütten zum Trocknen angesetzt. Im frischen Zustande enthält selbst Torf aus gut entwässerten Mooren immer noch 90% Wasser, guter Brenntorf soll nicht mehr als etwa 20 bis 25% Wasser enthalten. Es handelt sich mithin um die Verdampfung eines gewaltigen Wasserquantums, und darin liegt die wesentlichste Schwierigkeit der Gewinnung von Brenntorf in größeren Mengen, weil sie sich naturgemäß nur auf die Frühjahrs- und Sommermonate erstrecken kann.

An Versuchen, den Torf zu „veredeln“, hat es natürlich nicht gefehlt, doch ist alles, was bisher vorgeschlagen wurde, erfolglos geblieben. Durch Anwendung starker Drucke läßt sich dem Torfe nur ein sehr geringer Anteil des Wassers entziehen, künstliche Trocknung ist unter allen Umständen zu teuer, und das gleiche gilt von der Behandlung des Torfes mit elektrischen Strömen und anderen Verfahren.

Die fossilen Brennstoffe.

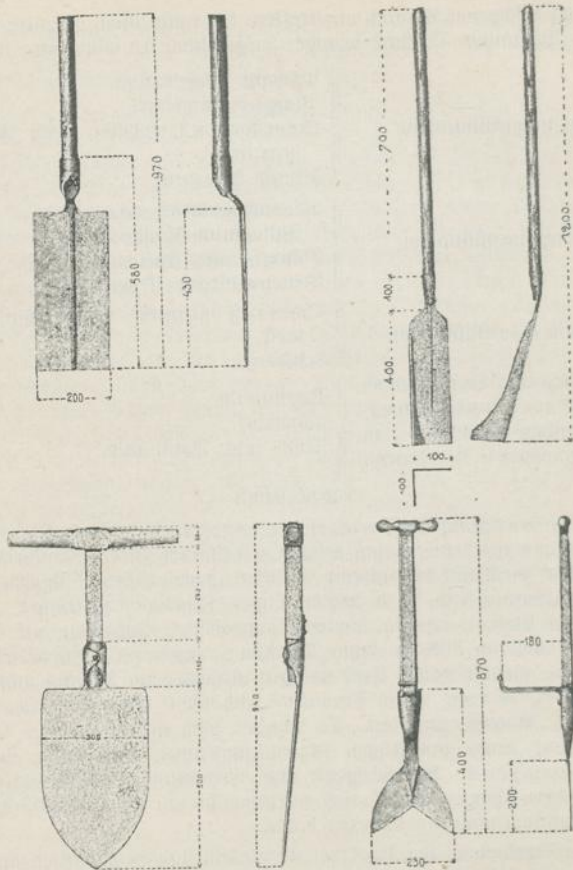


Abb. 1. Torfstechgeräte: Torfmesser, Flügleisen, Breitstecher.

Das einzige für den Großbetrieb in Betracht kommende Verfahren besteht in der Darstellung von sogenanntem „Formtorf“, meist „Preßtorf“ genannt. Die Torfformmaschinen (Abb. 2) be-

sitzen rotierende Messerwellen, die sich gegeneinander bewegen. Wird ihnen der nasse Torf übergeben, so zerkleinern und mischen sie ihn, wodurch er sich während des Trocknens weit stärker zusammenzieht, rascher widerstandsfähig gegen den Regen, fester und leichter transportfähig wird. Ein Abpressen des Wassers ist damit nicht verbunden, ebenso findet natürlich auch keine Erhöhung des Heizwertes statt, doch wird Torf mit höherem Gebrauchswerte gewonnen.

Die verschiedenen Verfahren zur Verkohlung des Torfes unter Gewinnung von Nebenprodukten, die Torfvergasung etc., Verfahren, die entweder in der Praxis versagten oder noch nicht alle Kinderkrankheiten überwunden haben, werden wir an einer später folgenden Stelle kurz besprechen.

b) Braunkohlen.

Als Braunkohlen bezeichnet man meist die Kohlenablagerungen der Tertiärformation, besonders ihrer mittleren Abteilung, Miozäns, doch ist ein scharfer Unterschied zwischen Braunkohlen des Miozäns, doch ist ein scharfer Unterschied zwischen Braunkohlen des und Steinkohlen nicht immer möglich. *Donath* hat daher vorgeschlagen, chemische Unterscheidungsmerkmale zu Hilfe zu nehmen und alle jene Kohlen den Braunkohlen zuzuzählen, die noch eine deutliche Reaktion auf Ligninkörper, aus der ursprünglichen Holzsubstanz stammend, liefern. Andere chemische, doch auch nicht unter allen Umständen zuverlässige Unterscheidungsmerkmale ergeben sich beim Erhitzen der Kohle unter Luftabschluß, Steinkohlen liefern alkalisch, Braunkohlen sauer rea-

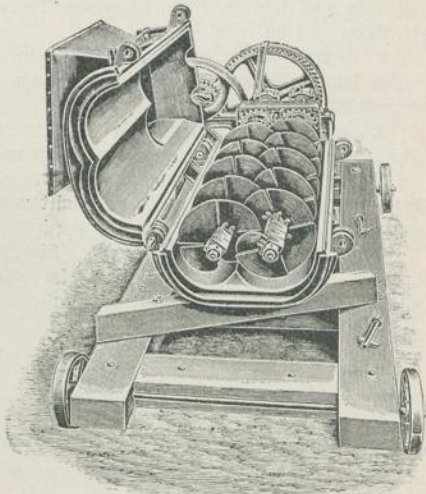


Abb. 2. Torfformmaschine von R. Dolberg.

gierende Dämpfe. Mit Kalilauge erhitzt, bleibt bei Steinkohle die Flüssigkeit farblos, färbt sich dagegen bei Braunkohle meist braun, doch ist auch dieses Merkmal durchaus nicht zuverlässig, und oft ist eine scharfe Unterscheidung überhaupt nicht möglich, da naturgemäß, wie schon aus der Abstammung und Entstehung hervorgeht, ältere Braunkohlen und jüngere Steinkohlen sich so im Aussehen wie auch in der chemischen Zusammensetzung sehr ähnlich sind.

Gewöhnlich unterscheidet man, je nach dem Zersetzungszustande und den sonstigen Eigenschaften, die folgenden technisch wichtigen Sorten von Braunkohle:

1. *Lignite*. Hier sowie in den holzigen und faserigen Braunkohlen ist die Holzstruktur noch deutlich zu erkennen, die Farbe ist gelblich bis dunkelbraun.

2. *Gemeine Braunkohle*. Sie zeigt nur mehr Spuren der Holzstruktur, ist hellbraun bis schwarz, derb und besitzt erdigen Bruch.

3. *Erdige Braunkohlen*. Die Farbe ist meist gelblich bis dunkelbraun, sie sind erdig und leicht zerreiblich, der Bruch ist matt, Pflanzenstruktur überhaupt nicht mehr vorhanden.

4. *Blattkohle* und *Papierkohle*. Sie bildet meist sehr dünne Platten und Lagen, die Blattkohle ist glänzend und dunkel, die Papierkohle matt und grau bis dunkelbraun.

5. *Moorkohle*. Eine lockere, braune bis dunkelschwarze Kohle, die mit Pflanzenüberresten und Holzstücken untermengt ist.

6. *Pechkohle* und *Glanzkohle*. Diese Sorten bilden die wertvollste Braunkohle, sie sind fest und hart, schwarzbraun bis pechschwarz und besitzen den höchsten Heizwert.

Jett oder *Gagat* ist ebenfalls Braunkohle, doch so hart, daß er als Schmuckstein verwendet wird. Er ist samt- bis pechschwarz und besitzt muscheligen Bruch.

Die chemische Zusammensetzung der organischen (also wasser- und aschefrei gedachten) Substanz der Braunkohlen bewegt sich innerhalb der folgenden Grenzen:

Kohlenstoff	50 bis	77%
Wasserstoff	3 „	5%
Sauerstoff	26 „	37%
Stickstoff	0 „	2%

Der Wassergehalt der Braunkohlen ist oft sehr bedeutend, er beträgt im grubenfeuchten Zustande mitunter 50% und selbst noch wesentlich mehr. Auch der Aschengehalt ist größeren Schwankungen unterworfen; beginnend mit wenigen zehntel Prozent, steigt er bis auf 10, 12% und darüber an.

Die geförderte Kohle gelangt, sofern sie genügend trocken und auch sonst entsprechend beschaffen ist, sofort als „Förderkohle“ zum Konsum, oder sie wird der Aufbereitung unterworfen, wobei sie die „Rätter“, Siebe verschiedener Art, die sich in rüttelnder und schwingender Bewegung befinden, passieren muß. Man erhält auf diese Weise *Stückkohle* verschiedener Größe und *Klarkohle*.

Die *Klarkohle*, die so wie sie ist, als Feuerungsmaterial nicht verwendet werden kann, wird häufig zu *Naßpreßsteinen* verarbeitet. Man unterwirft sie zu diesem Zwecke in Formen einem Drucke von 5 bis 7 Atmosphären und trocknet sie dann an der

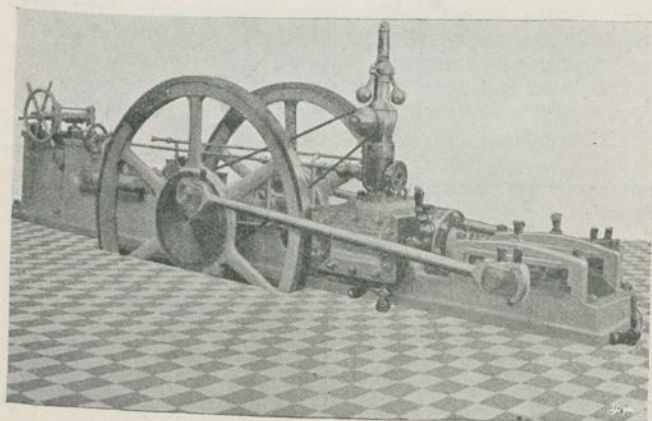


Abb. 3. Brikettpresse.

Luft. Da diese Naßpreßsteine aber leicht zerbrechlich sind und keinen weiteren Transport vertragen, ist ihre Verwendung auf die Umgebung der Erzeugungsstätte beschränkt.

Weit wichtiger ist die Herstellung der *Braunkohlenbriketts*, die allerdings einerseits besondere Vorrichtungen, andererseits eine Braunkohle von gewisser Beschaffenheit voraussetzt. Die Brikettierung beruht darauf, daß die genügend vorgetrocknete Kohle in der Brikettpresse unter sehr starkem, doch nur kurze Zeit anhaltendem Drucke gepreßt wird. Dabei erwärmt sich die Kohle so stark, daß das in ihr enthaltene Bitumen erweicht und

die Teilchen verkittet. Der Gehalt an *Bitumen*, worunter die harz-, wachs- und asphaltähnlichen Bestandteile der Kohle zu verstehen sind, soll nicht unter 4 und nicht über 14% betragen. Ist er zu gering, so binden die Briketts nicht genügend ab, zu bitumenreiche Briketts dagegen zerfallen im Feuer.

Auch der *Wassergehalt* darf 16 bis 20% nicht übersteigen. Da die Förderkohle bezw. die zu brikettierende Klarkohle meist einen wesentlich höheren Wassergehalt besitzt, muß das zerkleinerte Material zunächst künstlich getrocknet werden. Dies geschieht in Vorrichtungen, die so gebaut sind, daß das Kohlenpulver mit den Feuergasen nicht in direkte Berührung kommt, meist werden Dampftelleröfen oder besonders die *Schulz*schen Röhrentrockenöfen verwendet. Das trockene Gut wird dann der Brikettpresse übergeben (Abb. 3), die automatisch arbeitet und den sich bildenden Brikettstrang bis zum Lagerraume vorreibt, wobei er gleichzeitig Gelegenheit findet, zu erkalten.

Braunkohlen mit höherem Bitumengehalte werden nicht zu Briketts verarbeitet, sondern durch trockene Destillation weiter verwertet, man erhält dabei eine Reihe wertvoller Produkte, besonders Paraffin, wovon später die Rede sein wird.

c) Steinkohle.

Wie erwähnt, ist eine scharfe Unterscheidung zwischen Braun- und Steinkohlen nicht möglich. Vielleicht das beste Unterscheidungsmerkmal bildet die *Ligninreaktion*, die zwar die Braunkohlen, doch nicht die Steinkohlen geben. Sie besteht darin, daß Braunkohlen beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade eine braunrote Lösung liefern, während Steinkohle unverändert bleibt.

Auch bei Steinkohle werden verschiedene Kohlenarten unterschieden; die wichtigsten sind:

1. *Glanzkohle*. Sie ist tiefschwarz, meist spröde und leicht spaltbar, aschenarm und sehr reich an Kohlenstoff, enthält verhältnismäßig wenig flüchtige Bestandteile und liefert daher bei der trockenen Destillation eine hohe Koksausbeute.

2. *Anthrazit*. Diese sehr kohlenstoffreiche Kohle ist noch ärmer an flüchtigen Bestandteilen als die Glanzkohle, grauschwarz oder rötlichschwarz gefärbt und besitzt meist schwachen Metallglanz.

3. *Mattkohle* kommt häufig mit Glanzkohle in abwechselnden Lagen vor. Sie ist fester und härter als Glanzkohle, doch ärmer

Steinkohle.

an Kohlenstoff und reicher an Wasserstoff und Sauerstoff. Trocken destilliert liefert sie weniger Koks, doch mehr Gas.

4. *Cannelkohle*. Das wesentlichste Merkmal dieser leicht entzündlichen Kohle besteht darin, daß sie relativ reich an Wasserstoff, doch arm an Sauerstoff ist. Sie brennt mit langer, lebhafter Flamme fort.

Wichtiger als diese Einteilung ist die Klassifizierung der Steinkohle nach ihren technischen Eigenschaften, die sich bei der trockenen Destillation, der „Verkokung“ zeigen. Man unterscheidet demnach Kesselkohle, Gaskohle, Schmiedekohle, Kokskohle usf. Am besten gehen die Unterschiede aus der folgenden Zusammenstellung von *Gruner* hervor.

Manche Steinkohlen „backen“ in der Hitze, d. h. sie werden weich und schmelzen schließlich. Solche Kohle ist natürlich für Kesselfeuerung nicht geeignet, weil sie die Rostöffnungen verschleißt. Die Erscheinung des Backens hängt jedenfalls mit dem Gehalte der Kohlen an noch nicht näher erforschten bituminösen Bestandteilen zusammen.

Bezeichnung der Kohle	Chem. Zusammensetzung %	Koks- aus- beute %	Beschaffenheit und Aussehen des Koks
1. Trockene Steinkohle mit langer Flamme	$\left\{ \begin{array}{l} 75\cdot0-80\cdot0 \text{ C} \\ 5\cdot5-4\cdot5 \text{ H} \\ 19\cdot5-15\cdot0 \text{ O} \end{array} \right.$	50-60	$\left\{ \begin{array}{l} \text{pulverförmig oder} \\ \text{höchstens gefrittet} \end{array} \right.$
2. Fette Kohle mit langer Flamme oder Gaskohle	$\left\{ \begin{array}{l} 80\cdot0-85\cdot0 \text{ C} \\ 5\cdot8-5\cdot0 \text{ H} \\ 14\cdot2-10\cdot0 \text{ O} \end{array} \right.$	60-68	$\left\{ \begin{array}{l} \text{geschmolzen, aber} \\ \text{stark zerklüftet} \end{array} \right.$
3. Eigentliche fette Kohle oder Schmiedekohle	$\left\{ \begin{array}{l} 84\cdot0-89\cdot0 \text{ C} \\ 5\cdot0-5\cdot5 \text{ H} \\ 11\cdot0-5\cdot5 \text{ O} \end{array} \right.$	68-74	$\left\{ \begin{array}{l} \text{geschmolzen bis mit-} \\ \text{telmäßig kompakt} \end{array} \right.$
4. Fette Steinkohle mit kurzer Flamme oder Kokskohle	$\left\{ \begin{array}{l} 88\cdot0-91\cdot0 \text{ C} \\ 5\cdot5-4\cdot5 \text{ H} \\ 6\cdot5-5\cdot5 \text{ O} \end{array} \right.$	74-82	$\left\{ \begin{array}{l} \text{geschmolzen, sehr} \\ \text{kompakt} \end{array} \right.$
5. Magere oder anthrazitische Steinkohle	$\left\{ \begin{array}{l} 90\cdot0-93\cdot0 \text{ C} \\ 4\cdot5-5\cdot0 \text{ H} \\ 5\cdot5-3\cdot0 \text{ O} \end{array} \right.$	82-90	$\left\{ \begin{array}{l} \text{wenig zerklüftet,} \\ \text{gefrittet} \\ \text{oder pulverförmig} \end{array} \right.$

C bedeutet Kohlenstoff, H Wasserstoff, O Sauerstoff.

Die häufig beobachtete *Selbstentzündung* und Verwitterung der Kohlen ist auf ihren Gehalt an leicht oxydierbaren Substanzen zurückzuführen. Als solche kommen vor allem Schwefelkies in Betracht, dann aber auch sogenannte „ungesättigte“ Kohlenwasserstoffverbindungen, die sich durch Aufnahme von Sauerstoff leicht oxydieren, wobei soviel Wärme frei wird, daß sich die Kohle entzünden kann.

Auch die Steinkohle wird zunächst einer oft sehr umständlichen Aufbereitung unterzogen, wobei sie in Stücke gleicher Größe (Stückkohle, Nußkohle usf.) gesondert wird. Die Feinkohle der mageren und nur wenig backenden Kohlsorten wird der *Brikettierung* unterworfen. Meist ist der Gehalt dieser Kohlen an bituminösen Bestandteilen zu gering, um die Herstellung genügend widerstandsfähiger Briketts zu ermöglichen. Man greift daher zu dem Hilfsmittel, die Brikettierung unter Zusatz solcher Substanzen, die sich ähnlich verhalten, wie die natürlichen bituminösen Stoffe, vorzunehmen. Als Bindemittel wird fast ausschließlich mittelweiches Steinkohlenteerpech verwendet, dessen Erweichungstemperatur zwischen 40 und 70° liegt. Es wird in Mengen von 6 bis 9% der gemahlenen und, wenn nötig, vorgetrockneten Kohle zugesetzt, worauf diese der Brikett-*presse* übergeben wird.

d) Bewertung der fossilen Brennstoffe.

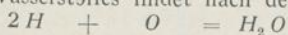
Der Wert der für Heizzwecke bestimmten fossilen Brennstoffe hängt in erster Linie von der bei der Verbrennung frei werdenden Wärmemenge ab, die ihrerseits wieder durch die Zusammensetzung, bzw. die Wärmeentwicklung der organischen Substanz bedingt wird. Im allgemeinen kann man daher auch sagen, daß ein fossiler Brennstoff um so wertvoller sein wird, je mehr organische Substanz und je weniger Asche und Wasser er enthält. Die Asche beeinflußt den Wärmewert eines Brennstoffes nur indirekt, direkt aber das vorhandene Wasser, weil es verdampft werden muß, wozu Wärme verbraucht wird.

Die Energiemenge, die bei der Verbrennung eines Körpers frei wird, pflegt man nach *Wärmeeinheiten* oder *Kalorien* zu messen. Man versteht darunter jene Wärmemenge, die erforderlich ist, um 1 g Wasser um 1° C zu erwärmen. Wenn es also heißt, eine Kohle entwickelt 7000 Wärmeeinheiten, so besagt dies, daß 1 g, vollständig verbrannt und die freiwerdende Wärme verlustlos

auf Wasser übertragen, 7000 g Wasser um 1° oder 700 g um 10° oder 70 g um 100° zu erwärmen vermag.

Die bei der Verbrennung frei werdende Wärmemenge ist durchaus nicht bei allen Stoffen gleich. Reiner Kohlenstoff entwickelt beispielsweise 8100 Wärmeinheiten, Wasserstoff 29.000, Schwefel 2500 Wärmeinheiten, während 1 g Wasser zum Übergange aus dem flüssigen in den dampfförmigen Zustand 600 Wärmeinheiten verbraucht.

Wenn daher die Elementarzusammensetzung eines Brennstoffes bekannt ist, also sein Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und hygroskopischem Wasser, so kann daraus mit Hilfe dieser Zahlen der Wärmewert annähernd berechnet werden. Doch ist zu bemerken, daß nur der verfügbare oder „disponible“ Wasserstoff gerechnet werden darf, d. h. jene Menge Wasserstoff, die sich bei der Verbrennung nicht mit dem in der Substanz vorhandenem Sauerstoffe unmittelbar zu Wasser verbindet. Die Verbrennung des Wasserstoffes findet nach der Formel



Wasserstoff Sauerstoff Wasser

statt und zwar vereinigen sich die Elemente im Verhältnisse ihrer Verbindungsgewichte (Atomgewichte). Das Verbindungsgewicht des Wasserstoffes ist 1, des Sauerstoffes 16, 2 Gewichtsteile Wasserstoff verbinden sich mithin mit 16 Teilen Sauerstoff zu 18 Teilen Wasser.

Enthält eine Kohle beispielsweise 6% Wasserstoff und 32% Sauerstoff, so verbrauchen diese 32 Teile Sauerstoff zur Bildung von Wasser 4 Teile Wasserstoff und der „disponible Wasserstoff“ beträgt daher nur 2%.

Nun liegen in den Brennstoffen Kohlenstoff und Wasserstoff, also die wärmeliefernden Bestandteile, nicht einfach nebeneinander, sondern sie sind zu Verbindungen zusammengetreten und der Wärmewert dieser Verbindungen ist natürlich ein anderer, als der der freien Elemente, aus denen sie bestehen. Auf Grund der Elementarzusammensetzung, die mit Hilfe der Analyse ermittelt werden kann und der mitgeteilten Wärmewerte des Kohlenstoffes und Wasserstoffes läßt sich mithin der Wärmewert eines Heizstoffes niemals mit vollster Genauigkeit ermitteln, dies kann nur durch direkte Bestimmung der bei der vollständigen Verbrennung frei werdenden Wärmemenge geschehen, zu deren Ermittlung die *Kalorimeter* dienen.

Die Einrichtung eines solchen Apparates, des *Bombenkalorimeters* nach *Berthelot*, verbessert von *Kröcker* und *Mahler*, veranschaulicht Abb. 4. Es besteht aus

und der Bombe *A*, die nach der Beschickung in das Kalorimetergefäß gestellt wird. *E* ist aus Kupfer gefertigt und zur Verhütung von Wärmeverlusten und Wärmeeufnahme doppelwandig, der Zwischenraum wird mit

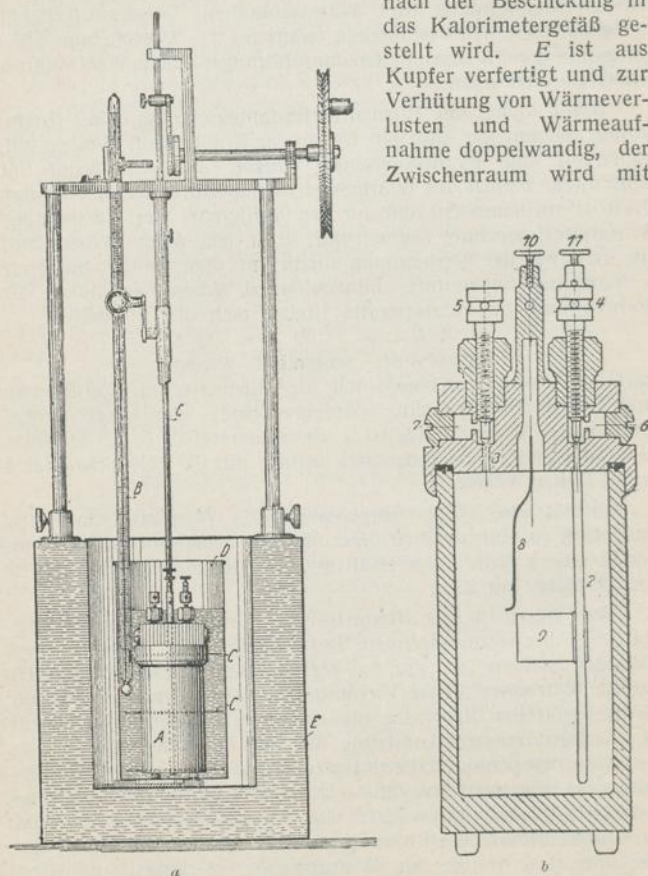


Abb. 4 a u. b. Bombenkalorimeter von Kröcker-Mahler.

Wasser gefüllt. In diesem Gefäße steht das aus blank poliertem Neusilber verfertigte eigentliche Kalorimetergefäß *D*, in das die Bombe eingesetzt wird.

Die Kalorimeterbombe *A* ist aus Stahl gedreht und mit einem gut abgedichteten, fest aufschraubbaren Deckel versehen, das Innere der Bombe ist meist mit Platinblech ausgefüttert. Der Deckel ist an drei Stellen durchbohrt, zwei Öffnungen können durch die Ventile 4 und 5 und die Verschußschrauben 6 und 7 gasdicht verschlossen werden, in die dritte ist ein Platindraht (8) eingefügt und vom Bombendeckel isoliert bis zur Klemmschraube 10 geführt. Das ebenfalls mit einer Klemmschraube (11) ausgestattete Ventil 4 setzt sich im Inneren der Bombe in ein dünnes, aus Platinblech verfertigtes Rohr 2 fort, das das Platinschälchen 9 trägt. In dieses Schälchen wird die zu untersuchende, mit einer kleinen Presse zu einer Pastille geformte und genau gewogene Substanz gelegt, deren Wärmewert zu bestimmen ist. Um die Pastille wird ein dünner Baumwollfaden geschlungen und um einen sehr dünnen Platindraht gelegt, den man zwischen 8 und 2 spannt.

Ist dies vorbereitet, so wird der Deckel auf die Bombe aufgeschraubt und bei 6 komprimierter Sauerstoff eingeleitet, bis ein an 7 angeschlossenes Manometer einen Druck von 20 Atmosphären zeigt. Dann werden die Verschußschrauben 6 und 7 eingesetzt, das Kalorimetergefäß *D* mit genau 2 l Wasser gefüllt und die Bombe hineingestellt. Man setzt nun das Rührwerk *C*, das bei *CC* im Kalorimetergefäße durchbrochene Rührscheiben trägt, in Bewegung und beobachtet von Zeit zu Zeit das Thermometer *B*, bis die Temperatur konstant geworden ist. Das Thermometer trägt eine Teilung in hundertstel Grade, mit Hilfe einer Lupe lassen sich tausendstel Grade mit hinreichender Genauigkeit schätzen.

Ist die Temperatur gleichförmig geworden, so schiebt man durch die Klemmschrauben 10 und 11 einen Strom, der den dünnen Platindraht zwischen 8 und 2 sofort zum Glühen bringt. In der Atmosphäre von komprimiertem Sauerstoff entzündet sich der Baumwollfaden, der die Pastille entflammt, die nun sofort und vollständig verbrennt. Die frei gewordene Wärme teilt sich zunächst den Wandungen der Bombe mit und wird dann an das Wasser, in dem sie steht, übertragen. Das Thermometer beginnt zuerst langsam, dann rasch zu steigen, der höchste Stand wird notiert, er tritt nach drei bis vier Minuten ein, worauf die Tem-

peratur wieder fällt. Aus diesen Daten und gewissen Korrekturen für Wärmeverluste, die Zündung etc., deren Erörterung uns jedoch zu weit führen würde, kann nun leicht die von der verbrannten Substanz entwickelte Wärmemenge berechnet werden.

Angenommen, die am Thermometer abgelesene Temperatursteigerung betrage $3\cdot658^{\circ}$ C. Um diesen Betrag wurden die im Kalorimetergefäße *D* befindlichen 2 l Wasser erwärmt, mithin wäre 1 l Wasser um das Doppelte, um $7\cdot316^{\circ}$ C erwärmt worden, oder 1 g Wasser um 7316° . Da nun eine Kalorie jene Wärmemenge ist, die 1 g Wasser um 1° C erwärmt, beträgt der Wärmewert des untersuchten Heizstoffes 7316 Wärmeeinheiten oder Kalorien.

Für die Technik sind diese Untersuchungen höchst bedeutungsvoll. Denn sie ermöglichen einerseits, verschiedene Heizstoffe untereinander zu vergleichen, andererseits auf Grund des bekannten Wärmewertes die Ökonomik der Feuerungsanlagen zu überwachen. Freilich darf nicht übersehen werden, daß die im Kalorimeter gefundene Zahl ein theoretischer Wert ist, der die gesamte, von einem Heizstoffe gelieferte Wärmemenge umfaßt. Es findet hier zunächst in der Atmosphäre von komprimiertem Sauerstoff tatsächlich vollständige Verbrennung statt, andererseits wird auch die sonst durch Verdampfung des hygroskopischen und bei der Verbrennung entstehenden Wassers verloren gehende Wärmemenge mit beobachtet. Man bezeichnet daher die wie beschrieben ermittelten Zahlen auch als „Verbrennungswärme“, im Gegensatz zum „Heizwert“, zu dessen Ermittlung noch eine Korrektur für Wasser anzubringen ist.

Wie schon früher erwähnt, sind zur Überführung von 1 g flüssigem Wasser in Wasserdampf 600 Wärmeeinheiten nötig. Enthält der Brennstoff z. B. 5% hygroskopisches Wasser und 4% Wasserstoff, woraus bei der Verbrennung 36 Teile Wasser entstehen, so sind insgesamt 41 Teile Wasser zu verdampfen, wozu 246 Wärmeeinheiten nötig sind. Um diesen Betrag muß daher die „Verbrennungswärme“ vermindert werden, um den „Heizwert“ zu erhalten, er beträgt demnach in unserem Falle 7070 Kalorien.

Natürlich läßt sich in der Praxis auch diese Wärmemenge nicht vollständig nutzbar machen. Wärme geht durch Strahlung verloren, die abziehenden Verbrennungsprodukte treten mit oft ziemlich hoher Temperatur in den Schornstein ein, die zur Verbrennung nötige Luft muß vorgewärmt werden, die Verbrennung

ist nicht vollständig usf. Sache des Betriebes ist es mithin, diese Wärmeverluste auf das geringste mögliche Maß herabzudrücken, die Ökonomik der Feuerungsanlage zu erhöhen.

Dies kann durch verschiedene Mittel geschehen, sehr viel hängt aber immer von der Bedienung der Feuerungsanlage ab. Übermäßiges Offenhalten der Feuerungstüre bedingt z. B. das Eindringen eines Luftüberschusses, zu starker Zug im Schornsteine das gleiche. Der Rost darf weder zu stark, noch zu wenig mit Kohle bedeckt sein, die Rostspalten müssen dem Heizstoffe entsprechen usf. Viel, ja sehr viel hängt von der richtigen Bedienung der Feuerungsanlage ab, es hat sich daher in vielen Fällen als zweckmäßig erwiesen, die Heizer am Brennstoffverbrauch zu interessieren, indem man ihnen bei Ersparungen Prämien gewährte, ein Vorgang, der stets zum Besten der Unternehmung ausfiel.

Man war aber auch bestrebt, die Feuerungsanlagen soviel als möglich von der Willkür des Heizers unabhängig zu machen. Dies führte zur Konstruktion automatischer Brennstoffzuführvorrichtungen, zu beweglichen Rosten, selbsttätiger Regulierung der Luftzufuhr usf., zu Maßnahmen, durch die nicht nur die Ökonomik, sondern auch die Ästhetik des Dampfkesselbetriebes wesentlich gehoben wurde. Früher war ein großes Kesselhaus meist ein unerträglich heißer, schmutzstarrer Raum, in dem halbbedeckte Gestalten ihren schwierigen Dienst versahen, heute ist eine moderne Kesselanlage in einer lichten, angenehm erwärmten Halle untergebracht, in der die größte Sauberkeit herrscht und — dank der automatischen Brennstoffzufuhr — kein Stückchen des Heizmaterials zu sehen ist.

Der Wärmewert der Heizmaterialien ist nicht nur je nach ihrer Natur, ob z. B. jüngere oder ältere Braunkohle, Steinkohle, Anthrazit etc. verschieden, sondern hängt auch von der Beschaffenheit des Flözes, dem Aschengehalte usf. ab. Um richtige Zahlen zu erhalten, muß daher die Probeentnahme stets mit der größten Sorgfalt durchgeführt werden.

Da, wie schon früher angedeutet, die Wärmewerte des Kohlenstoffes und Wasserstoffes, sowie der übrigen wärmegebenden und wärmebindenden Bestandteile der Brennmaterialien bekannt sind, kann der Heizwert auch auf Grund der Elementarzusammensetzung berechnet werden. Man benützt dazu die *Dulong'sche* Formel:

Die fossilen Brennstoffe.

$$\frac{8100 C + 29000 (H - \frac{O}{8}) + 2500 S - 600 W}{100}$$

worin *C*, *H*, *O*, *S* und *W* Procente Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel und hygroskopisches Wasser bedeuten. Durch 100 muß dividiert werden, weil hier Prozentzahlen in Rechnung gestellt sind, während sich der Heizwert auf die Gewichtseinheit (1 kg) des Brennstoffes bezieht.

Besitzt z. B. eine Steinkohle die folgende Elementarzusammensetzung:

Kohlenstoff	81.69
Wasserstoff	4.77
Sauerstoff	6.80
Stickstoff	0.49
Schwefel	0.54
Asche	4.62
Wasser	1.09
	100.00

so beträgt der Wärmewert

$$\frac{8100 \times 81.69 + 29000 \times (4.77 - 0.85) + 2500 \times 0.54 - (600 \times 1.09)}{100} = 7760.65 \text{ Wärmeeinheiten.}$$

In dieser Weise erhält man jedoch nur für Steinkohlen halbwegs richtige Werte, und zwar auch nur deshalb, weil sich die Fehler meist gegenseitig aufheben. Für alle anderen Brennstoffe ist diese Berechnungsart wertlos und es muß, sollen richtige Heizwerte erhalten werden, das Kalorimeter benützt werden.

Ein natürlicher Bestandteil der Braun- und Steinkohlen ist auch der Schwefel, der als *flüchtiger* und als *gebundener Schwefel* vorliegt. Unter „flüchtigem Schwefel“ versteht man jene Menge, die bei der Verbrennung als schwefelige Säure austritt, während der gebundene Schwefel sich als Sulfate, d. s. schwefelsaure Salze, in der Asche vorfindet. Da die schwefelige Säure die Kesselwandungen stark angreift und der flüchtige Schwefel auch bei metallurgischen Prozessen eine Rolle spielt, pflegt man ihn wohl auch als „*schädlichen Schwefel*“ zu bezeichnen.

Die *Heizwerte* der wichtigsten Brennstoffe bewegen sich innerhalb der folgenden Grenzen:

Die Kokerei.

Holz	4000 bis 4200	Wärmeeinheiten
Torf	3500 „ 4500	„
Jüngere Braunkohle	3500 „ 4500	„
Ältere Braunkohle	5500 „ 6500	„
Steinkohle	6500 „ 7500	„
Anthrazit	7500 „ 8100	„

2. Die Kokerei.

Werden Torf, Holz oder Kohle an der Luft erhitzt, so tritt schließlich Entzündung ein und sie verbrennen, wobei der Kohlenstoff in Form von Kohlensäure, der Wasserstoff in Form von Wasser entweicht. Auch der in den Heizstoffen enthaltene Stickstoff wird frei, geht jedoch als elementarer Stickstoff in die Verbrennungsprodukte über, ohne sich mit Sauerstoff oder Wasserstoff zu verbinden.

Ganz anders verläuft dagegen der Vorgang, wenn man die Heizstoffe unter Luftabschluß erhitzt. Dann findet eine tiefgreifende Zersetzung der organischen Substanz statt, die jedoch nicht zu den Endprodukten Kohlensäure und Wasser führt, sondern wobei eine Reihe von Zwischenprodukten entstehen, die teils gasförmig, teils flüssig sind. Diese Produkte bestehen aus Verbindungen des Kohlenstoffes mit Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, besitzen eine große Mannigfaltigkeit und sind vielfach technisch von größter Bedeutung. Ein Teil des Kohlenstoffes hinterbleibt bei diesem Vorgange stets in sehr reinem Zustande, er wird bei Holz und Torf als Holz- bzw. Torfkohle, bei Kohle als Koks bezeichnet. Die erwähnten chemischen Verbindungen bestehen zum Teile nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff, wie das Paraffin der Braunkohlenschwelerei und das in den Produkten der „trockenen Destillation“, wie man diesen Vorgang gewöhnlich bezeichnet, der Steinkohle enthaltene Benzol, zum Teile nur aus Stickstoff und Wasserstoff, wie das Ammoniak, und endlich treten auch Verbindungen auf, die Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, wie das Kresol, Xylenol, Naphtol, oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff bestehen, wie Anilin, Pyridin, Chinolin.

Die Menge und Zusammensetzung der festen, flüssigen und gasförmigen Produkte der trockenen Destillation hängt nicht nur von der Natur des ihr unterworfenen Rohstoffes, sondern auch von der Art und Weise der Verkokung, der dabei angewendeten Temperaturen und Vorrichtungen ab. So liefern ältere, sauer-

stoffärmere Kohlen eine viel höhere Koksausbeute als jüngere, und bei diesen werden wieder wegen ihres viel höheren Sauerstoff- und Wasserstoffgehaltes größere Mengen flüchtiger Stoffe und sauerstoffreichere Produkte erhalten.

a) Holzverkohlung.

Holz wird in großen Mengen zu dem Zwecke verkohlt, um *Holzkohle* darzustellen. Mit den einfachsten Mitteln wird dieses Produkt in den bekannten *Meilern* gewonnen. Diese werden aus dem Holze aufgebaut und mit einer die Luft abschließenden Erdschichte umgeben, worauf man das Holz entzündet. Der Luftzutritt wird dabei so geregelt, daß es nicht zur Flammen-

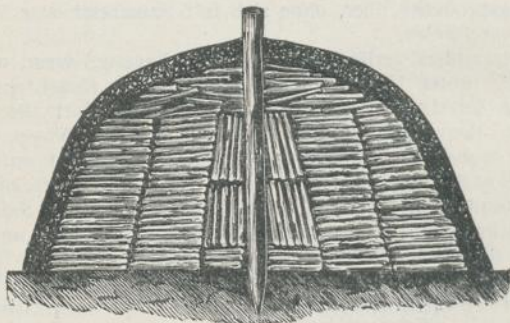


Abb. 5. Kohlenmeiler im Durchschnitte.

bildung kommt, sondern nur ein Abschwelen stattfindet. Übrigens sei bemerkt, daß sich der Vorgang der trockenen Destillation des Holzes unter Wärmeaustritt abspielt, wurde das Holz auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, so geht die Zerlegung nun unter Wärmeaustritt weiter und Wärmezufuhr ist nicht mehr nötig.

In der Nähe eines Kohlenmeilers (Abb. 5) riecht die Luft immer eigentümlich brenzlich, dieser Geruch stammt von den entweichenden flüchtigen Stoffen her, die bei diesem Verfahren ungenutzt entweichen. Diese Stoffe sind ein Gemenge mehrerer wertvoller Substanzen, die man gewinnen und verarbeiten gelernt hat. Zu diesem Zwecke nimmt man die trockene Destillation des Holzes in besonderen Öfen oder in Retorten vor und leitet

die Produkte der Destillation nach Kühlvorrichtungen, wo sie zum Teile verdichtet werden. Man erhält brennbare Gase, die wieder zur Heizung der Retorten herangezogen werden, eine sauer schmeckende, wässrige Flüssigkeit, die zur Darstellung von reiner Essigsäure und von Methylalkohol (Holzgeist) dient, und endlich den Holzteer. Der Teer besitzt je nach der Holzart, die destilliert wurde, eine verschiedene Zusammensetzung. Der Birken-teer dient zur Bereitung des Juchtenleders, dem er den eigentümlichen Geruch erteilt, anderer Holzteer wird zur Konservierung von Holz, zur Gewinnung von Ruß und endlich in solchen Gegenden, wo sich eine weitere Verarbeitung und Veredlung nicht lohnen würde, als Brennstoff verwendet.

Wir sehen hier von der weiteren Besprechung der Durchführung der Verwertung des Holzes auf chemischem Wege ab; weil ihrer Erörterung ein besonderer Abschnitt im zweiten Bande gewidmet werden wird, wo auch die Schilderung der Darstellung der Essigsäure und des Holzgeistes aus Holz, die Gewinnung von Azeton etc. zu finden ist.

b) Torfverkohlung.

In gleicher Weise, wie das Holz, läßt sich auch Torf in Meilern verkohlen, wobei als Rückstand *Torfkohle* hinterbleibt. Sie kann vielfach die teure Holzkohle ersetzen, doch wird dieses Verfahren nur im verhältnismäßig sehr kleinem Umfange ausgeübt.

Die bedeutenden Vorkommen von Torflagern einerseits, die Tatsache, daß auch bei der trockenen Destillation des Torfes verwertbare Produkte entstehen andererseits, legten den Gedanken nahe, sie ebenfalls in geschlossenen Vorrichtungen durchzuführen und die Nebenprodukte zu verarbeiten. Wird Torf unter Luftabschluß erhitzt, so wird zunächst Wasser abgegeben, dann treten flüchtige Verbindungen auf, die sich verdichten lassen und Ammoniak, Essigsäure, Methylalkohol, Paraffin etc. enthalten. Ferner werden brennbare Gase abgespalten, und in der Retorte hinterbleibt endlich eine dichte, schwarze, glänzende Kohle, die, wie erwähnt, in den meisten Fällen als Ersatz für Holzkohle dienen kann.

Dieses Verfahren, das besonders von *Ziegler* ausgebildet und durchgearbeitet wurde, besitzt neben einigen Vorteilen auch verschiedene Nachteile. Als Vorteil ist es anzusehen, daß durch die Verkohlung das Volumen des Torfes wesentlich verringert wird und daß die Torfkohle für viele Zwecke sehr gut geeignet ist.

Da ferner die auftretenden Gase brennbar sind und in reichlicher Menge die Retorte verlassen, genügen sie gewöhnlich, um den Vorgang der Destillation, der kontinuierlich ist, zu unterhalten, sobald er sich im Gange befindet. Dann ist die Zufuhr weiteren Brennmaterials überflüssig, gewöhnlich kann sogar ein Teil der brennbaren Gase zu anderen Zwecken, etwa zur Heizung eines Dampfkessels herangezogen werden.

Ein Nachteil ist es dagegen, daß der zu destillierende Torf sehr trocken sein muß, weil sonst die Soden durch den austretenden Wasserdampf in der Retorte gesprengt werden und man die Kohle nicht in zusammenhängenden, gleichmäßigen Stücken erhält. Endlich ist darauf hinzuweisen, daß die Rentabilität dieses und aller ähnlichen Verfahren gewöhnlich nur auf die Verarbeitung der auftretenden Destillationsprodukte gegründet ist. Man erhält im Durchschnitte:

Torfkohle	30 bis 33%
Teer	3 „ 5%
Teerwasser	38 „ 42%
Gase	29 „ 30%

Der Gehalt der Destillationsprodukte an schwefelsaurem Ammon, Paraffin, Essigsäure und Methylalkohol ist jedoch sehr gering, ferner bereitet auch ihre Reindarstellung gewisse Schwierigkeiten. Die Torfverkohlung hat daher nur dort Aussicht auf Erfolg, wo die Rentabilität des Unternehmens schon durch den Verkauf der Torfkohle gesichert ist und wo der Torf in genügender Menge und billig im erforderlichen, trockenen Zustande gewonnen werden kann.

c) Verkokung der Braunkohle.

Die trockene Destillation der Braunkohle, meist als „Braunkohlenschwelerei“ bezeichnet, bezweckt vor allem die Gewinnung des wertvollen Teeres, während die entstehenden Gase, die zur Heizung verwendet werden, und der minderwertige Braunkohlenssoks als Nebenprodukte anzusehen sind.

Ursprünglich unterwarf man ausschließlich den *Pyropissit*, auch Wachs- oder Schwelkohle genannt, eine sehr bitumenreiche Varietät der erdigen Braunkohle, der trockenen Destillation. Nach dem vollständigen Abbau dieser Lager ging man dann zur Verarbeitung anderer bitumenreicher Sorten der erdigen Braunkohle über, im allgemeinen gelten noch jene Sorten als

schwelwürdig, die, auf einen Wassergehalt von 55% bezogen, einen Teergehalt von 8% aufweisen.

Die *Schwelzylinder*, in denen die Destillation ausgeführt wird, besitzen im Inneren eine größere Anzahl eiserner, glockenförmiger Einsätze, zwischen denen und der Ofenmauer ein ringförmiger Zwischenraum verbleibt. In diesem Zwischenraume gleitet die Braunkohle nach abwärts, wobei sie durch Wärmeabgabe von dem Mauerwerk, um das die Heizkanäle führen, erhitzt wird. Die Destillationsprodukte entweichen in das Innere der glockenförmigen Einsätze und werden von hier abgeleitet und kondensiert.

Wie erwähnt, bildet der Braunkohlenteer das Hauptprodukt, das dann weiter verarbeitet wird. Er ist eine gelblichbraune bis schwarze Masse, die eigentümlich riecht und alkalisch reagiert, bei gewöhnlicher Temperatur etwa die Konsistenz der Butter besitzt und bei Temperaturen, die zwischen 25 und 35° liegen, zu einer braunen, eigentümlich grün fluoreszierenden Flüssigkeit schmilzt. Natürlich ist er durchaus kein einheitlich zusammengesetzter Körper, sondern besteht aus zahlreichen Verbindungen, die zwischen 80 und 400° sieden, die Hauptmenge besitzt Siedepunkte, die zwischen 250 und 350° liegen.

Die eigentlichen wertvollen Bestandteile des Braunkohlenteeres sind Verbindungen von Kohlenstoff mit Wasserstoff, sogenannte *Paraffine*, ferner sind auch geringe Mengen „aromatischer Kohlenwasserstoffe“, wie Benzol, Phenol, Naphtene, Pyridinbasen usf. vorhanden.

Außer dem Teer wird auch eine wässrige Flüssigkeit, das *Schwelwasser*, gewonnen, das schwach alkalisch reagiert. Dies rührt von dem Gehalte an Ammoniak her, das bei der trockenen Destillation aus den stickstoffhaltigen Bestandteilen der Braunkohle entsteht. Da der Gehalt an Ammoniak jedoch nur 0.03 bis 0.07% beträgt, ist seine Menge zu gering, um die Gewinnung zu rentieren, man pflegt es daher zur Düngung der in der Nähe der Fabrik befindlichen Felder zu verwenden.

Der in den Schwelzylindern hinterbleibende Koks ist schwarz und körnig, er wird mit Wasser abgelöscht und als „*Grudekoks*“ in den Handel gebracht. Dieser Koks wird besonders in kleinen Haushaltungen zur Heizung eigentümlicher Küchenöfen, der „*Grudeöfen*“, verwendet und besitzt den Vorteil, daß er langsam bei geringem Luftzutritte fortglimmt. Die in die „*Grude*“ gestellten Speisen bedürfen daher keiner besonderen Beaufsichtigung.

Auch zur Herstellung schwarzer Farben, von Filtern und von Koksbricketts wird Grudekoks verwendet.

Endlich treten auch brennbare Gase auf, ihre Zusammensetzung veranschaulichen die folgenden Zahlen:

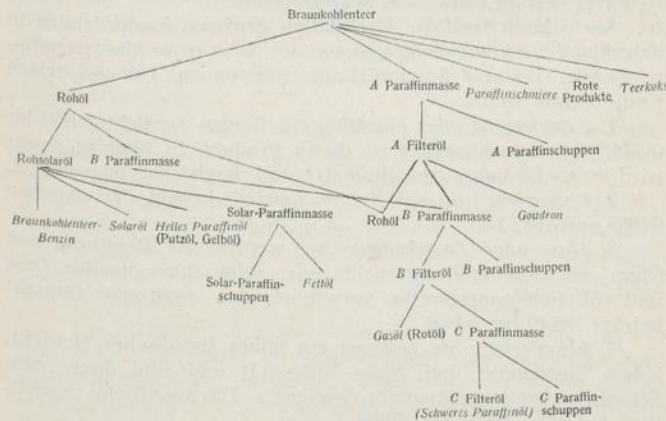
Kohlensäure	10 bis 20%
Sauerstoff	0·1 „ 3%
Schwere Kohlenwasserstoffe	1 „ 2%
Kohlenoxyd	5 „ 15%
Methan	10 „ 30%
Wasserstoff	10 „ 25%
Stickstoff	10 „ 30%
Schwefelwasserstoff	1 „ 3%

Ihr Heizwert beträgt 2000 bis 3500 Wärmeeinheiten, man benützt sie zur Heizung der Schwelöfen oder, nach vorangehender Reinigung, als Kraftgas.

Die weitere Verarbeitung des Teeres besteht in der Zerlegung durch Destillation, wobei man bei gewöhnlichem und bei vermindertem Drucke arbeitet. Man erhält dadurch zunächst Rohparaffin, das dann weiter zerlegt und gereinigt wird. Durch Abkühlung scheidet sich schon ein Teil des Paraffins aus; da das Paraffin kein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge verschiedener Kohlenwasserstoffe ist, die jedoch Kohlenstoff und Wasserstoff stets im gleichen Verhältnisse enthalten, fallen zuerst die hochschmelzenden Anteile, das *Hartparaffin*, aus. Bei weiterer Abkühlung werden die *Weichparaffine* erhalten, zur Abscheidung bedient man sich in modern eingerichteten Fabriken vielfach der künstlichen Kälte, wodurch die Scheidung der Paraffine leicht und rasch von statten geht. Die Trennung des abgeschiedenen Paraffins von den flüssig bleibenden Anteilen wird dann in Kammerfilterpressen vorgenommen, wobei „*Paraffinschuppen*“ und „*Preßöle*“ erhalten werden.

Die Preßöle werden dann wieder, ähnlich wie der Teer, verarbeitet, sie liefern *Solaröl* und *Paraffinöl*, außerdem minder reines und weiches Paraffin. Die Trennung erfolgt wieder in Filterpressen und der Vorgang wird noch einige Male wiederholt, wobei man immer unreinere Paraffinmassen mit sinkendem Schmelzpunkte erhält. Diese rohen Paraffine werden dann noch durch Behandlung mit Benzin gereinigt, schließlich entfärbt man sie durch Tierkohle oder durch die Rückstände der Blutlaugensalzfabrikation, eine kohlenstoffreiche Masse, die „*Schwärze*“ genannt wird.

Als Nebenprodukte werden ferner leichte Benzine und Photogene, Fettöle, rote und dunkle Paraffinöle, sowie Kreosotöl, Säureharze und Goudron oder Asphalt gewonnen. Die Paraffine, deren Schmelzpunkt über 50° liegt, dienen zur Darstellung der Paraffinkerzen, die Weichparaffine, deren Schmelzpunkt niedriger liegt, werden als Zusätze für Wachs- und Stearinkerzen, als Schmiermittel, zur Extraktion von Wohlgerüchen aus Blüten, zum Dichten von Fässern, Einfetten von Leder, Appretieren von Glanzpapier, zur Darstellung von Ceresin, als Kühlbäder in der Hartglasfabrikation und zu vielen anderen Zwecken verwendet. Das Kreosotöl dient zur Holzimprägnierung, um es gegen Fäulnis



widerstandsfähig zu machen, Goudron oder Asphalt wird zu Fabrikation der Dachpappe benützt.

Braunkohlenteer von mittlerem spezifischen Gewichte (0.870 bis 0.880) liefert, in der geschilderten Weise zerlegt, etwa die folgenden Produkte:

Rohöl	32%
Paraffinmasse	62%
Paraffinschmiere	1%
Rote Produkte	1%
Blasenkok	2%
Destillationsgase	2%

Einen Überblick über den Verlauf der Zerlegung des Braunkohlenteeres und die dabei resultierenden Produkte zeigt das folgende Verarbeitungsschema nach *Scheithauer*. Darin sind die fertigen Erzeugnisse, die Handelsprodukte bilden und aus der Fabrikation scheiden, durch Fettdruck hervorgehoben. Die bei allen Destillationen entweichenden Gase sind nicht angeführt:

Kaumazit ist ein in Böhmen aus Braunkohle hergestellter Koks, wobei jedoch hochwertige Braunkohle verarbeitet wird. Der Kaumazit bildet dabei das Hauptprodukt, er dient je nach der Korngröße als Betriebsmaterial für Sauggasanlagen, als Dampfkesselfeuerung und zur Herstellung von Kaumazitbriketts, sein Heizwert beträgt etwa 6700 Wärmeeinheiten.

Auch durch trockene Destillation gewisser, hauptsächlich in Schottland vorkommender *bituminöser Schiefer* werden paraffinreiche Öle, Gase und Ammoniakwasser gewonnen. Die wichtigsten Endprodukte sind:

1. *Schiefergeist* oder *Naphtha*, spezifisches Gewicht 0.660 bis 0.745. Für Leuchtzwecke ist dieses Produkt zu flüchtig, meist wird es als Lösungsmittel für Fette und dergleichen angewendet.

2. *Lampenöle*. Ihr spezifisches Gewicht bewegt sich zwischen 0.786 und 0.830.

3. *Gas- oder Zwischenöle*. Sie werden zur Bereitung von Ölgas, zur Karburierung nicht- oder schwachleuchtender Gase und für Reinigungszwecke verwendet, das spezifische Gewicht beträgt 0.840 bis 0.860.

4. *Schmieröle*. Sie besitzen ein hohes spezifisches Gewicht, hohen Siedepunkt und große Viskosität und sind daher zum Schmieren von Maschinenteilen geeignet. Das spezifische Gewicht liegt zwischen 0.865 bis 0.895.

5. *Festes Paraffin*. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 38° und 55°, es dient hauptsächlich zur Darstellung von Paraffinkerzen.

6. *Blasenkok*s, *Blasenschmiere* usw.

7. *Schwefelsaures Ammon* wird aus dem Ammoniakwasser dargestellt. Es wird hauptsächlich als Düngemittel verwendet.

Aus bituminösen Schiefen der Triasformation, die sich hauptsächlich bei Seefeld in Tirol finden und das ganze Karwendelgebirge durchziehen, wird durch Destillation das *Ichthyöl* gewonnen, das schon seit alter Zeit als schmerzlinderndes Hausmittel bei Rheumatismen von der Landbevölkerung unter dem Namen *Dürstenblut* oder *Dürschenöl* benützt wird. Der Name

Ichthylöl stammt daher, weil dieser bituminöse Schiefer sehr reich an Abdrücken von Seetieren, besonders von Fischen ist.

Durch Einführung von Schwefel (Sulfurierung) wird das Ichthylrohöl wasserlöslich, das Ammoniumsalz der Ichthylsulfosäure bildet das *Ichthyl*, das häufig in der Arzneikunde angewendet wird.

d) Verkokung der Steinkohle.

Wohl die größte technische Bedeutung besitzt die Verkokung der Steinkohle, weil einerseits der Steinkohlenkoks — „Koks“ kurzweg genannt — ein ungemein wichtiges Brennmaterial bildet und weil andererseits der Teer das Ausgangsmaterial für eine Reihe bedeutungsvoller Produkte ist. Er liefert die Hauptmenge des Benzols und bildet die Grundlage für zahlreiche Industrien, unter denen die der Teerfarbstoffe an erster Stelle genannt zu werden verdient.

Das bei der Aufbereitung der Steinkohle abfallende Kohlenklein kann als solches nicht oder nur schwer verwertet werden, wenn es unmittelbar als Brennmaterial dienen soll. Um es zu verwerten, wird es brikettiert oder verkokst, doch besteht ein Unterschied nach der Richtung, daß sich für die Brikettierung im allgemeinen nur nicht backende Steinkohlen eignen, während backende Kohlen in allererster Linie für die Verkokung in Betracht kommen.

Die Verkokung bringt zwei Vorteile mit sich. Es wird einerseits aus dem Kohlenklein ein großstückiges, sehr wertvolles Brennmaterial gewonnen, andererseits hat man es durch die Verkokung vorangehende Aufbereitung bis zu einem gewissen Grade in der Hand, den Aschengehalt zu erniedrigen und besonders den Schwefelkies zu entfernen, wodurch man imstande ist — abgesehen von der mit der Verkokung verbundenen Entschwefelung — einen nach Möglichkeit schwefelfreien Koks zu erzeugen. Auf die Gewinnung von Gas und Teer als Nebenprodukte, die man allerdings früher ungenutzt entweichen ließ, sowie auf das in großen Mengen aus dem Teerwasser erzeugte schwefelsaure Ammon, wurde schon hingewiesen.

Die Darstellung des Steinkohlenkoks beruht auf ähnlichen Vorgängen, wie wir sie schon bei der Besprechung der Gewinnung der Holzkohle und der Torfkohle kennen lernten. Die zur Verkokung bestimmte Kohle wird in besonderen Öfen der trockenen

Destillation unterworfen, wobei tiefgreifende chemische Veränderungen ihres Gefüges eingeleitet werden.

Die Menge der bei der trockenen Destillation resultierenden festen, flüssigen und gasförmigen Produkte und ihre Zusammensetzung hängt in hohem Grade nicht nur von der Art und Weise der Verkokung und der dabei eingehaltenen Temperatur, sondern auch von der Beschaffenheit der Kohle selbst ab. Ältere, sauerstoffärmere Kohlen liefern eine viel höhere Koksausbeute, als jüngere; bei diesen werden wieder wegen ihres viel höheren Sauerstoff- und Wasserstoffgehaltes größere Mengen flüchtiger Stoffe und sauerstoffreichere Produkte erhalten.

Wie erwähnt, sind gasarme Backkohlen für die Verkokung am besten geeignet. Man erhält aus ihnen nicht nur die größten Ausbeuten, sondern auch einen sehr festen Koks mit vorzüglichen Eigenschaften. Durch ein einfaches Hilfsmittel ist man übrigens in der Lage, auch magere, schlechtbackende Feinkohle zu verkoken. Man vermennt sie nämlich mit fetter, stark backender Kohle und stampft das Gemenge vor der Verkokung in Formen ein, wozu besondere Vorrichtungen dienen.

Gewöhnlich pflegt man zur Verkokung gewaschene Kohle bis zu einer Korngröße von 8 mm zu verwenden, der meist trocken abgeseibte Feinkohle mit einem Korndurchmesser bis zu 3 mm beigemengt wird. Durch diese Beimengung wird gleichzeitig der Feuchtigkeitsgehalt herabgedrückt, der 15% nicht übersteigen soll. Denn zu nasse Kohle liefert nicht nur einen minderwertigen Koks, sondern es werden auch die Koksöfen sehr rasch abgenützt, ganz abgesehen davon, daß das Gaswasser unnötig verdünnt wird. Doch auch zu trockene Kohle ist nicht günstig, weil man dann eine geringere Ausbeute an festem, großstückigem Koks erhält.

Bei der Verkokung erfährt die Masse der eingebrachten Kohle eine bedeutende Verringerung, an der jedoch die Asche nicht beteiligt ist. Der Koks muß daher prozentisch reicher an Asche sein als die zur Verkokung verwendete Kohle. Deshalb vermindert man den Aschengehalt des Kohlenklein vor der Verkokung auf etwa 4% durch nasse Aufbereitung und erhält dann Koks, dessen Aschengehalt etwa 6% beträgt. In der Regel bewegt sich jedoch der Aschengehalt des Koks zwischen 8 und 10%.

Ursprünglich bediente man sich zur Verkokung ganz einfach gebauter offener Öfen, in denen die Verkokung ähnlich wie in den zur Bereitung der Holzkohle benützten Meilern vorstatten

ging. Solche Öfen ermöglichen es natürlich nicht, den Luftzutritt ganz nach Bedarf zu regeln, die Folge ist eine sehr ungleichmäßige Beschaffenheit des Koks, ganz abgesehen von der geringeren Ausbeute, weil ja ein Teil der zu verkokenden Kohle als Heizmaterial dienen muß. Der wesentlichste Nachteil dieser alten Koksöfen bestand aber darin, daß alle Produkte der trockenen Destillation verloren gingen, wodurch die Rentabilität der Verkokung empfindlich litt.

Da sich, wie wir schon angedeutet haben, unter diesen Produkten viele Stoffe befinden, die sehr großen Wert besitzen und deren Gewinnung die Kokereibetriebe wesentlich lukrativer zu gestalten vermag, ging man bald zur Verwendung geschlossener

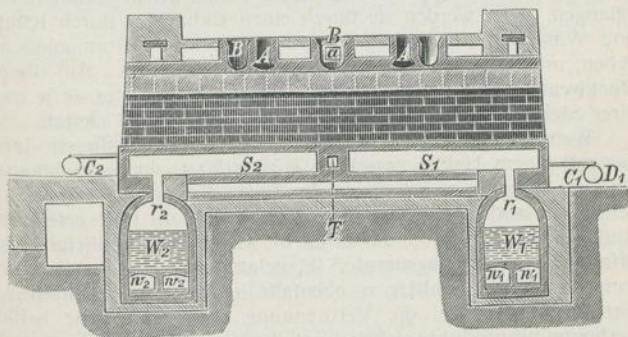


Abb. 6. Koksöfen nach Otto-Hoffmann.

Koksöfen über, wobei man natürlich besonderen Wert auf die Ökonomie der Feuerung, zu der man das sich bei der trockenen Destillation der Steinkohle bildende brennbare Gas verwendet, legt. Wie dieses Problem gelöst wurde, veranschaulicht am besten die Besprechung der Konstruktion des *Otto-Hoffmannschen* Ofens (Abb. 6).

Im Gewölbe des Ofens befinden sich drei Öffnungen *B*, die zur Beschickung dienen, und zwei Öffnungen *A*, durch welche die bei der Verkokung sich entwickelnden Gase abziehen. In den Seitenwänden ist unter den Widerlagern ein Horizontalkanal angeordnet, welcher die sämtlichen Vertikalzüge verbindet. Der Sohlkanal ist in der Längsrichtung des Ofens durch eine Scheide-

wand T in Teile S_1 und S_2 geteilt. Jede dieser Hälften steht in Verbindung mit einem „Regenerator“ W_1 , beziehungsweise W_2 , der zur Erhitzung der zur Verbrennung des Gases nötigen Luft dient. Ferner mündet in jede Sohlkanalhälfte ein Düsenrohr C_1 und C_2 , welche von den Gasführungsrohren D_1 und D_2 gespeist werden. Die Regeneratoren, lange, mit Steinen gitterartig ausgesetzte Kanäle, laufen quer unter sämtlichen Kammern hin. Sie stehen an einem Ende mittels einer Wechselklappe entweder mit dem Luftzuströmungsrohr w oder mit dem Schornstein in Verbindung. Sobald der Ofen in Hitze und die Verkokung im Gange ist, entweichen die von den Kohlen abgegebenen Gase durch die Öffnungen A in die Steigrohre und gehen von da durch das geöffnete Ventil in die Vorlage, von der sie zur einheitlichen Kondensation gelangen. Hier werden sie durch einen Exhaustor durch Kühler und Waschapparate getrieben, wo sie Teer und Ammoniak abgeben, und gelangen dann wieder zum Ofen zurück. Auf diesem Rückwege passieren die Gase eine Wechselklappe, die sie je nach ihrer Stellung in das Gaszuführungsrohr D' oder D'' leitet.

Wenn das Gas in das Rohr D' eintritt und aus diesem durch das mit einem Hahne versehene Düsenrohr C_1 in die Sohlkanalhälfte S_1 gelangt, so ist die in der Luftzuführungsleitung befindliche Wechselklappe so gestellt, daß die Luft in die Luftverteilungskanäle w_1 eintritt, von da durch im Gewölbe befindliche kleine Öffnungen in den Regenerator W_1 gelangt, sich hier erhitzt, und dann durch die Schlitze r_1 ebenfalls in die Sohlkanalhälfte S_1 eintritt, in der nun die Verbrennung stattfindet. Die heißen Verbrennungsprodukte ziehen durch die Vertikalzüge in den Seitenwänden nach oben, gelangen in den Horizontalkanal, streichen auf der anderen Hälfte durch die Vertikalzüge nach unten, gelangen in die Sohlkanalhälfte S_2 und gehen von da durch die Schlitze r_2 in den Regenerator W_2 , heizen diesen, ziehen durch die einzelnen kleinen Öffnungen in die Kanäle w_2 und gelangen von da durch die Luftwechselklappe in den Kamin. Nach einer bestimmten, durch die Erfahrung ermittelten Zeit werden die Wechselklappen umgestellt und die Gase nehmen genau den umgekehrten Weg. Die Luft wird im Regenerator auf etwa 1000° vorgewärmt, was wesentlich dazu beiträgt, daß nicht alles Gas zur Heizung der Öfen nötig ist, sondern noch ein beträchtlicher Teil desselben für andere Zwecke verfügbar bleibt.

Sobald das im Ofen entwickelte Gas durch die Ventile in die Vorlage gelangt ist, wird es durch den im Apparatenraume

aufgestellten Gassauger in die Kondensation gesaugt. Auf dem Wege dahin passiert es zunächst zwei von außen durch Luft gekühlte Kohlenstaubausscheider, in welchen ein großer Teil des Teeres und die mitgerissenen Kohlenteilchen abgesetzt werden, dann die Kondensatoren.

Die *Kondensatoren* sind aufrechtstehende, viereckige Kästen, oben und unten mit Zwischenböden und einer großen Anzahl zwischen den Böden durchgehender Röhren versehen, innerhalb welcher Kühlwasser fließt. Die Gase umstreichen diese Röhren nach dem Gegenstromprinzip derart, daß die heißesten Gase mit schon benütztem Kühlwasser, die schon abgekühlten mit noch ganz kaltem in Berührung kommen, um eine nach Möglichkeit gute Ausnützung des Kühlwassers zu erzielen. Hier wird Teer und Gaswasser, das Ammoniak enthält, verdichtet, diese Kondensationsprodukte fließen dauernd ab.

An den Kühler schließen sich die *Vorreiniger*, viereckige Kästen, in denen sich das Gas auf eine Anzahl Röhren verteilt. Hier wird das Gas zum ersten Male mit Wasser, und zwar mit schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen, das dauernd oben zu- und unten abfließt und sich dabei mit Ammoniak anreichert, während zugleich Teer abgeschieden wird. Dieses Wasser wie die Kondensationsprodukte aus den Luft- und Wasserkühlern fließen zusammen in eine große Teergrube, in der sich Teer und Wasser nach ihren spezifischen Gewichten scheiden.

Die bisher saugend, von da ab aber drückend wirkenden Gassauger befördern das Gas nun durch den Kühler, in dem es nach Möglichkeit stark — je nach der Temperatur des Kühlwassers auf 13 bis 18° C — abgekühlt wird. Dann tritt es in den Glockenwäscher ein und verteilt sich hier unter eine Anzahl Glocken, deren unten gezahnter Rand in Wasser taucht. Das durch die Zahnung gedrückte Gas wird dadurch mit einer reichlichen Menge Wasser in Berührung gebracht, welches von oben nach unten die je nach Bedarf mit 4 bis 6 Etagen versehenen Wäscher durchfließt, während das aufwärtssteigende Gas durch die Behandlung mit immer frischem Wasser das Ammoniak und den letzten Rest Teer vollständig abgibt.

Die im *Otto-Hoffmannschen* Ofen aus trockener Kohle *ausgebrachten Koksmengen* betragen je nach der Beschaffenheit der Kohle:

	Die Kokerei.	
--	--------------	--

	Koks	Teer	schwefelsaures	Ammon
Im Ruhrgebiet .	75 bis 77%	2.5 bis 3.0%	1.1 bis 1.2	%
In Oberschlesien 55 „	70%	4.0 „	4.5%	1.0 „ 1.25%
Im Saargebiet .	68 „ 72%	4.0 „	4.3%	0.8 „ 0.9 %

Das interessanteste am Otto-Hoffmannschen Ofen ist das hier angewendete *Regenerationsprinzip*, das uns noch vielfach begegnen wird. Zum Verständnisse seiner Aufgabe sei folgendes hinzugefügt. Die bei der Verbrennung eines gasförmigen Brennstoffes freiwerdende Wärmemenge wird zum Teil naturgemäß dazu verwendet, um das Gas auf die Verbrennungstemperatur vorzuwärmen. Damit ist selbstverständlich ein Verlust an nutzbarer Wärme verbunden, der um so größer ist, je größer die gleichzeitig zugeführte Luftmenge ist, denn auch sie muß entsprechend vorgewärmt werden. Man wird daher auch trachten, den Luftzutritt so zu regulieren, daß er gerade hinreicht, um alles Gas vollständig zu verbrennen.

Die Verbrennungsprodukte — Kohlensäure und Wasserdampf — geben nun allerdings einen großen Teil ihrer Wärme an die zu heizenden Verkokungskammern ab, würden aber mit einer immerhin noch relativ sehr hohen Temperatur in den Schlot entweichen, womit weitere Energieverluste verbunden wären. Um diese nach Möglichkeit zu vermeiden oder doch einzuschränken, wendet man das Regenerativsystem an.

Ehe die Verbrennungsprodukte in den Schlot eintreten, werden sie gezwungen, einen mit Schamottesteinen gitterförmig ausgelegten Raum zu durchstreichen. Sie umspülen die große Oberfläche der Schamottesteine und geben hier noch einen großen Teil ihrer Energie ab, der Regenerator wird also zu einem Wärmespeicher. Nach einiger Zeit, sobald der Regenerator die erzielbare Höchsttemperatur erreicht hat, stellt man den Weg der Gase mit Hilfe einer Wechselklappe um und läßt sie nun nach einem zweiten Regenerator gehen, während man durch den ersten, eben erhitzten die zur Verbrennung gelangenden Gase oder die Verbrennungsluft streichen läßt. Sie erhitzten sich hier und gelangen mit einer viel höheren Temperatur zur Verbrennung, wobei auch eine wesentlich bessere Ausnützung der Wärme stattfindet.

Ist der Regenerator durch das Durchleiten der kalten Gase wieder bis zu einem gewissen Grade ausgekühlt, so bewirkt das Umstellen der Wechselklappe, daß die Gase nun den umgekehrten Weg nehmen. Die abziehenden Verbrennungsprodukte durchstreichen nun wieder den ersten Regenerator, die Heizgase

passieren den eben angewärmten zweiten Regenerator, dieser Wechsel in der Bewegungsrichtung wird je nach Bedarf etwa alle halbe Stunden durchgeführt.

In neuerer Zeit ist man übrigens von der Regenerativfeuerung bei dieser Ofenkonstruktion wieder abgekommen, trotz der großen Vorteile, die man damit erzielte, und wendet Einzelbrenner zur Heizung an. Hierzu gab der Umstand Anlaß, daß durch den mit der Regenerativfeuerung verbundenen Gaswechsel und die damit zusammenhängende Abkühlung der Ofenenden gewisse Ungleichförmigkeiten der Heizung unvermeidlich sind. Man setzt daher jetzt in die Sohle des Ofens nach Art der bekannten „Bunsenbrenner“ konstruierte Gasverbrennungsvorrichtungen ein, denen das Gas von der Kondensation durch eine gemeinsame Leitung zugeführt wird. Die Verbrennungsluft wird nicht besonders vorgewärmt, doch streicht sie zunächst durch das unter dem Ofen gelegene Gewölbe, wo sie Gelegenheit findet, eine höhere Temperatur anzunehmen.

Zur Entleerung der Kammern der Koksöfen werden verschiedene Vorkehrungen angewendet. So baut man z. B. die Koksöfen so, daß sie eine stark geneigte Sohle besitzen. Ist die Verkokung einer Charge beendet, so genügt das Öffnen der vorderen Ofenwand, um den glühenden Koksblock herausgleiten zu lassen. Bei anderen Konstruktionen wieder stehen eigene „Koksausstoßmaschinen“ in Verwendung, die nach Beendigung der Charge den Koksblock aus dem Ofen herausdrücken, wobei als Antriebskraft Dampf oder Elektrizität dient.

Der ausgestoßene weißglühende Koksblock würde sich an der Luft alsbald entzünden und verbrennen. Um dies zu verhüten, gelangt er sofort in den vor den Koksöfen meist fahrbar angeordneten *Löschraum*, worin er mit Wasser überbraust wird.

Es läßt sich natürlich nicht vermeiden, daß nicht aller den Ofen verlassende Koks ganz gleichmäßig beschaffen und bei der gleichen Temperatur entgast ist, auch ist der Druck nicht an allen Stellen gleich. Die fest und dicht zusammengesinterten Stücke bezeichnet man als *Großkoks*, die kleineren, weniger festen Stücke als *Kleinkoks*, den Abfall als *Lösche*. Meist werden die Stückkoks in Quetschwerken zerkleinert, dann in Separationsvorrichtungen nach der Korngröße getrennt und als Brechkoks, Körnerkoks usf. abgegeben. Die Lösche ist ein ausgezeichnete Zusatz zum Mörtel, sie wird aber auch zur Bereitung leichter

Bausteine verwendet, ferner zur Herstellung von Wegen, die durch Überstreuen mit Koksstücke ebenso fest wie trocken werden.

Zum Zwecke der Erzielung eines dichteren und festeren Koksstückens wird vielfach das *Kohlenstempelverfahren* angewendet, wobei durch Stampfmaschinen die Kohle vor der Destillation dichter gelagert und in der Folge die Beschaffenheit des Koks verbessert wird.

Die *Stampfmaschine* von Kuhn & Co. (D. R.-P. 99.565) stellt einen Kohlenkuchen von 1000 mm Breite, 800 mm Höhe und 8 m Länge durchschnittlich in 20 Minuten her und schiebt ihn in den Ofen, die Kohle wird durch einen Trichter in 5 bis 6 Lagen von 25 bis 30 cm Höhe in den Stampfkasten eingelassen. Dieser Stampfkasten ist fest mit der Koksstoßmaschine verbunden und aus Eisenblech in den Dimensionen hergestellt, die dem Inneren des Koksofens entsprechen. Um nach Beendigung des Feststampfens den Kohlekuchen freilegen und samt der Bodenplatte des Formkastens in den Ofen einschieben zu können, sind die Seitenwände beweglich. Die Bodenplatte läuft auf Rollen und ist an einer Zahnstange befestigt, die von der Koksstoßmaschine bewegt wird. Der Stampfer ist auf einen Wagen montiert und kann auf einer Fahrbahn über die ganze, 8 m tragende Länge des Stampfkastens hin- und herbewegt werden; er wird von einem Elektromotor aus angetrieben.

Durch das Stampfen erhält der Koks eine dichtere und festere Beschaffenheit, die ihn besonders für metallurgische Zwecke besser geeignet macht. Auch ermöglicht dieses Verfahren, ihm größere Zusätze ganz magerer Kohlen zu geben, ohne seine Beschaffenheit, besonders die Festigkeit wesentlich zu verringern. Ein weiterer Vorteil dieses Stampfverfahrens liegt auch darin, daß man eine trockenere Kohle verkoken kann. Um nämlich guten, dichten Koks zu gewinnen, mußte man früher Kohlen mit verhältnismäßig bedeutendem Wassergehalte, oft 14% und darüber, verwenden, während das Stampfverfahren es ermöglicht, mit dem Wassergehalte um einige Prozente herabzugehen. Das bedeutet aber eine Vermehrung der in den Ofen gebrachten Kohlenmenge und damit auch eine Vermehrung der täglichen Produktion, ganz abgesehen davon, daß die Bedienung der Koksöfen dadurch wesentlich vereinfacht wurde.

Simmersbach stellt an guten Koks folgende Anforderungen: Der Gehalt an Koksstaub soll nicht mehr als 6%, der Aschengehalt für Gießereikoks nicht mehr als höchstens 7% betragen.

Für Hochofenkoks sind 9% Asche noch zulässig, bei schlechter Aufbereitung der Kohle kann sich die Aschenmenge jedoch auch auf 12 bis 14% erhöhen. Wesentlich ist ferner der Feuchtigkeitsgehalt, er soll in gutem Koks zwischen 2 und 4% betragen, steigt mitunter aber auf 10, selbst 12% an. Für metallurgische Zwecke ist auch der Schwefelgehalt des Koks von großer Bedeutung. Hochofenkoks soll nicht mehr als 3 bis 3.5% enthalten, Gießereikoks nach Möglichkeit schwefelfrei sein. Auch der Phosphorgehalt ist oft wichtig, zum Erblasen phosphorarmer Roheisensorten ist Koks mit 0.02 bis 0.03% Phosphor nicht mehr geeignet.

Gut bereiteter, ordentlich durchgeglühter Koks besitzt metallischen Glanz und ist silbergrau gefärbt. In erster Linie wird er für hüttenmännische Zwecke verwendet; in größeren Städten dient er vielfach auch für den Hausbrand, da er im Ver- gleiche mit Kohle gegenüber dieser viele und wertvolle Vorteile bringt. Natürlich darf Koks nur in hierzu geeigneten Öfen mit besonderer Rosteinrichtung verfeuert werden. Er verbrennt ohne Entwicklung eines unangenehmen Geruches und liefert mehr Wärme, als Steinkohle, weil er kohlenstoffreicher ist. Guter Koks enthält im Durchschnitte:

Kohlenstoff	83.0 bis 93.0%
Wasserstoff	0.3 „ 2.0%
Sauerstoff	1.0 „ 7.0%
Hygroskopisches Wasser	1.0 „ 3.0%
Asche	3.0 „ 10.0%

Wie wiederholt erwähnt, sind die Nebenprodukte der Kokerei einerseits Gas, das zur Heizung der Koksöfen dient, andererseits Teer und drittens Ammoniakwasser. Das Ammoniakwasser wird zur Darstellung von Ammoniak und von schwefelsaurem Ammon benützt, der Teer wird an die Teerscheidereien abgegeben, die seine zahlreichen wertvollen Bestandteile gewinnen, wovon noch ausführlich im zweiten Bande die Rede sein wird. Als Rückstand der Destillation hinterbleibt bei der Teerverarbeitung etwa 30 bis 40% „Pech“, das einerseits als Bindemittel bei der Brikettierung der Steinkohle eine Rolle spielt, andererseits zur Imprägnierung von Holz für Pflasterungszwecke und für Schiffsplanken, zur Herstellung von Dachpappe usf. verwendet wird.

3. Die Leuchtgasfabrikation.

Das durch trockene Destillation des Holzes, Torfes, der Braun- und Steinkohle erhaltene Gas läßt sich natürlich nicht

nur zur Heizung, sondern auch zur Beleuchtung verwenden. Allerdings ist nicht jedes brennbare Gas auch als Leuchtgas brauchbar. Einerseits darf es keine die Gesundheit schädigenden Verbrennungsprodukte liefern, andererseits muß es, wenn es direkt als Leuchtgas dienen soll, eine Flamme mit genügender Leuchtkraft geben. Würde ein Gas beispielsweise größere Mengen Schwefelwasserstoffgas enthalten, so würde unter den Verbrennungsprodukten auch schwefelige Säure in größeren Mengen auftreten

$$H_2S + 3O = H_2O + SO_2$$

Schwefelwasserstoff + Sauerstoff = Wasser + schwefelige Säure
und sich höchst unangenehm bemerkbar machen.

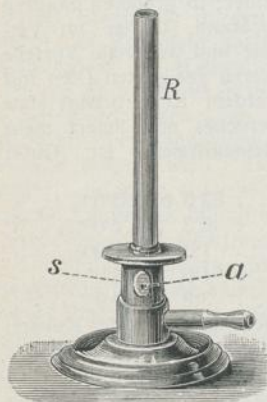


Abb. 7. Bunsenbrenner.

Das Leuchten der Gasflamme rührt davon her, daß im Inneren der Flamme eine teilweise Zerlegung des brennenden Gases unter Ausscheidung von Kohlenstoff stattfindet. Im äußeren, heißesten Teile der Flamme gelangen diese Kohlenstoffteilchen dann zum Glühen und endlich zur Verbrennung, wodurch die Flamme weiß und leuchtend erscheint. Dies hängt jedoch in hohem Grade von der Konstruktion des Brenners ab, dem das Gas entströmt, er muß so gebaut sein, daß eben genügend Luft Zutritt, um das Gas vollständig zu verbrennen, ohne seine Leuchtkraft zu beeinträchtigen; dies ist bei den bekannten Schnitt-Schmetterlings- und Argand'schen Rundbrennern der Fall. Leitet man dagegen in das Innere des Gases, das aus einem Rohre ausströmt, Luft, so findet die erwähnte Ausscheidung von Kohlenstoff nicht statt und wir erhalten eine zwar sehr heiße, jedoch nicht leuchtende, blaubbrennende Flamme. Von dieser Erscheinung macht der nach seinem Erfinder, dem Chemiker *Bunsen* benannte Brenner (Abb. 7) Gebrauch. Über die enge Gasausströmungsöffnung ist ein weites Rohr *R* geschoben, das bei *a* zwei einander gegenüberstehende Luftlöcher besitzt, die durch einen ringförmigen Schieber ganz oder teilweise geschlossen werden können. Sind diese Luftlöcher geschlossen, so steigt das

Gas in dem Brennerrohre auf, ohne sich mit Luft zu mischen, und brennt an der oberen Mündung mit leuchtender, rußender Flamme. Der Grund, weshalb sich im Inneren der Flamme Kohlenstoff abscheidet, ist der örtliche Mangel an Sauerstoff. Öffnet man aber durch Drehung des Ringes die Seitenlöcher und ermöglicht dadurch den Zutritt der Luft, die sich im Brennerrohre nun mit dem Leuchtgase mengt, so verbrennt es schon im Inneren des Flammenkegels zu Wasser und Kohlenoxyd, das dann im äußeren Saume der Flamme vollständig zu Kohlensäure verbrennt. Unter diesen Umständen verbreitet die Flamme nur ein schwach bläuliches Licht, sie ist auch viel kleiner, als bei geschlossenen Seitenöffnungen, und weil die Verbrennung des Gases eine vollständigere ist und die gleiche Menge Gas auch in einem kleineren Raume zur Verbrennung gelangt, heißer als die leuchtende Flamme.

Der *Bunsenbrenner*, dessen alte, ursprüngliche Form wir eben schilderten, ist wiederholt schon Gegenstand von Verbesserungen geworden, die sich aber ausnahmslos nur auf die Verfeinerung der Regulierung der Luftzufuhr, die innigere Mischung von Gas und Luft und auf die Möglichkeit, die Flamme stark verkleinern zu können, ohne das Zurückschlagen befürchten zu müssen, bezogen. Er ist und bleibt für den Chemiker ein unentbehrliches Gerät, hat jedoch auch für die gesamte Beleuchtungstechnik die größte Bedeutung erlangt, weil er ein wesentlicher Bestandteil des bekannten *Auerbrenners* ist.

Wie erwähnt, leuchtet die Flamme des Schmetterlingsbrenners, aber auch der Petroleumlampe und der Kerze deshalb, weil ein Teil des Gases — das auch aus dem Petroleum und dem Material der Kerze am Orte des Verbrauches durch trockene Destillation entsteht — unter Abscheidung von Kohlenstoff zerlegt wird. Führt man umgekehrt in die nicht leuchtende Flamme des Bunsenbrenners fein verteilten Kohlenstoff oder irgend ein anorganisches, staubförmiges Material ein, so leuchtet die Flamme auf, weil diese Teilchen erglühen.

Die Beleuchtung mit den alten Schmetterlingsbrennern und Gasrundbrennern war höchst unökonomisch, weil bei hohem Gasverbrauche nur wenig Licht, dafür aber sehr viel Wärme produziert wurde. Durch die *Auersche* Erfindung, wobei die nicht leuchtende Flamme des Bunsenbrenners fein verteilte Oxyde seltener Metalle, die ein sehr hohes Lichtemissionsvermögen besitzen, zum Glühen bringen, ist jedoch ein großer Umschwung auf dem Gebiete der Beleuchtungstechnik einge-

treten — und die Erzeugung eines Gases mit hoher Leuchtkraft ist daher heute viel weniger wichtig als die, ein Gas mit hoher Heizkraft zu erhalten. Über die Herstellung der Auerschen Glühkörper werden wir in einem später folgenden Abschnitte noch ausführlich zu sprechen haben, wir wenden uns daher gleich der Leuchtgaserzeugung selbst zu, die sich natürlich in mancher Hinsicht von der Kokerei unterscheidet, wenn der Vorgang auch der gleiche ist und auf der trockenen Destillation der Kohle beruht.

a) Steinkohlengas.

Die Gaserzeugung zu Leuchtzwecken hat sich erst nach und nach aus kleinen Anfängen herausgebildet. Der *Earl von Dundonald* soll 1786 der erste gewesen sein, der Koksofengase zur Beleuchtung seines Landhauses verwendete, im gleichen Jahre beleuchtete Professor *Pickel* in Würzburg sein Laboratorium mit selbst bereitetem Gas, das er durch trockene Destillation von Knochen gewann.

Doch erst gegen Ende des 18. Jahrhunderts trat die Sache in ein entscheidendes Stadium, besonders durch die Versuche von *W. Murdoch* und *P. Lebon*, worauf dann zu Beginn des 19. Jahrhunderts schon mit der Beleuchtung von Städten begonnen wurde, die allerdings zunächst nur langsam fortschritt. In neuerer und neuester Zeit ist das Steinkohlengas ein unentbehrlicher Behelf geworden — trotzdem ihm durch das elektrische Licht eine schwere Konkurrenz entstand. Dank der Erfindung *Auers*, die besonders durch das hängende Gasglühlicht an allgemeiner Anwendbarkeit gewann und dann durch die immer mehr sich einführende Verwendung des Leuchtgases zu Heizzwecken ist jedoch durchaus kein Rückgang, sondern im Gegenteil allerorts ein starkes Ansteigen des Gaskonsumes zu verzeichnen — unbeschadet der bedeutenden Mengen elektrischer Energie, die gleichzeitig konsumiert werden.

Da — im Gegensatz zur Kokerei — die Leuchtgasfabrikation auf die Erzeugung einer nach Möglichkeit großen Gasmenge hinarbeitet, werden auch an die Beschaffenheit der Kohle andere Anforderungen gestellt. Man benützt vornehmlich backende Sinterkohlen, die sich durch großen Reichtum an flüchtigen Bestandteilen auszeichnen, im allgemeinen verlangt man bei der im Tiegel durchgeführten Verkokungsprobe eine Ausbeute von 60 bis 70% Koks. Der Gehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff wird — auf vollkommen trockene und aschenfreie Kohle bezogen —

mit 80 bis 87% Kohlenstoff und 5.1 bis 6.1% Wasserstoff bemessen. Früher, als man großes Gewicht auf die Leuchtkraft des Gases legen mußte, pflegte man häufig jeder Charge, die zur Vergasung kam, Zusätze anderer Kohlen zu machen, die zwar die Güte und Menge des erhaltenen Koks etwas beeinträchtigten, dafür aber die Leuchtkraft des Gases erhöhten. Heute ist man davon ganz abgekommen, weil der Wert eines Leuchtgases in erster Linie von seinem Heizwerte abhängt. Wo es sich darum handelt, ein schwachleuchtendes Gas leuchtend zu machen, wendet man die sogenannte „Karburation“ an, die in der Beimengung leichtflüchtiger Kohlenwasserstoffe besteht.

Die *Fabrikation des Leuchtgases* zerfällt in die folgenden Operationen:

1. Die Darstellung des rohen Gases durch Destillation der Steinkohlen in den Retorten.

2. Die Verdichtung oder Kondensation der dampfförmigen Produkte der trockenen Destillation im Kondensator und Skrubber.

3. Die Reinigung des Gases von schädlichen oder seinen Wert vermindernenden Bestandteilen.

Wir wollen nun zunächst die allgemeine Einrichtung einer Gasfabrik kennen lernen, und zwar an der Hand der schematischen Zeichnung Abb. 8. Im Anschlusse daran werden wir ferner alle jene Verbesserungen erörtern, die heute in modern eingerichteten, für große Produktion berechneten Gaswerken angewendet werden.

In unserer schematischen Abbildung bedeutet *A* die Feuerung des Retortenofens, in den die tönernen *Retorten C* eingesetzt sind. Diese Retorten sind einseitig geschlossene Zylinder, die von 100 kg Kohle bloß zur Hälfte angefüllt sind. Die Feuerung steht mit der Schlotte *N* in Verbindung. An das vordere Ende der Retorten ist gasdicht und aus dem Ofen hervorragend ein gußeisernes Mundstück befestigt, welches nach oben zu einen röhrenförmigen Ansatz trägt, in den eine eiserne Röhre zur Fortleitung der gasförmigen Destillationsprodukte eingesetzt wird. Vorne kann dieses Mundstück durch eine eiserne Platte verschlossen werden, welche zum Zwecke der Füllung (Laden, Chargieren) und Entleerung der Retorte abgehoben wird. Soll die Retorte entleert werden, so öffnet man diesen Deckel und entzündet sofort, um Explosionen zu vermeiden, das noch in der Retorte verbliebene Gas. Die Koks werden nun herausgezogen und entweder noch glühend zur Heizung verwendet oder mit Wasser abgelöscht.

Die Leuchtgasfabrikation.

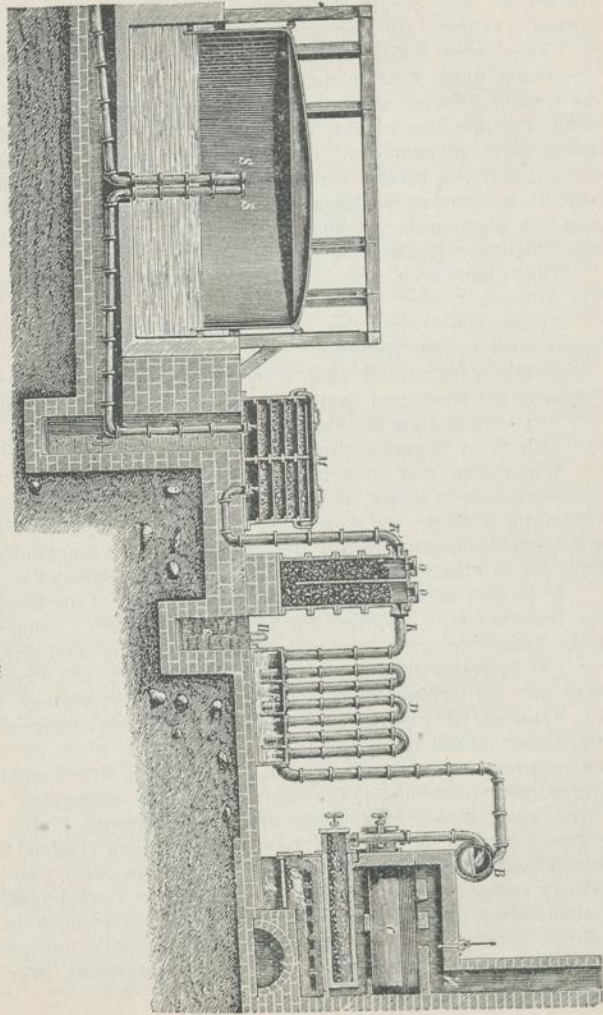


Abb. 8. Gasfabrik, schematisch dargestellt.

Re
all
Du
En
pro
ein
bei
sch
Zu
hä
sie
mi

mü
wo
zu
fäl
du
kü
die
Di
Se

du
un
mi
sei
un
zu
an
na

be
bi
ist
W
ve
se
de
L

Unmittelbar nach dem Chargieren und Verschließen der Retorte findet eine massenhafte Gasentwicklung statt, die sich allmählich verlangsamt und nach 3 bis 4 Stunden ihr Ende erreicht. Durch die vertikal stehenden Aufsteigeröhre, die an das vordere Ende der Retorten angefügt sind, gelangen die Destillationsprodukte in eine horizontalliegende, röhrenförmige, gewöhnlich eine ganze Ofenreihe verbindende Vorlage, die *Hydraulik*, welche bei *B* im Querschnitte dargestellt ist. Hier verdichtet sich der schwerer flüchtige Teil der Dämpfe und fließt in kondensiertem Zustande durch heberförmige Röhren in die dazu gehörigen Behälter ab. Die Aufsteigeröhren münden innerhalb der kondensierten Flüssigkeit der Vorlage, um zu verhüten, daß ihr Gasraum mit dem der Retorten unmittelbar in Verbindung tritt.

Das Gas gelangt aus der *Hydraulik* durch ein oben in diese mündendes Rohr in den *Kondenser* oder Verdichtungsapparat, wo es gezwungen wird, ein weitläufiges System von Röhren (*D*) zu passieren. Diese Röhre bestehen der besseren Wärmeleitfähigkeit wegen aus Gußeisen, sie nehmen die Wärme der hindurchgehenden Gase auf und geben sie an die Luft ab. Die Dämpfe kühlen sich dabei soweit ab, daß sie sich zum größten Teile verdichten und sich im flüssigen Zustande im Behälter *E* ansammeln. Dieser ist durch senkrechte, nicht bis an den Boden reichende Scheidewände in mehrere Kammern geteilt.

Das Gas, in die erste dieser Kammern eintretend, kann nur durch den kürzeren Schenkel der *n*-förmigen Röhre entweichen und durch den längeren Schenkel, der unter der Flüssigkeit in *E* mündet, in die zweite Kammer gelangen. Von dieser nimmt es seinen Weg in die dritte bis letzte Kammer und gelangt dann, um noch gründlicher von den kondensierbaren Anteilen befreit zu werden, in den *Waschapparat* oder *Skrubber*. Die sich in *E* ansammelnden Bestandteile gelangen durch das Heberrohr *H* nach der Grube *Q*.

Der in unserer Abbildung mit *KK'* bezeichnete *Skrubber* besteht aus einem Zylinder, der durch eine senkrechte, nicht bis auf den Boden reichende Scheidewand in zwei Teile geteilt ist, die man mit Koksstücken füllt. Über diese rieselt fortwährend Wasser und nimmt noch einen Teil der im Gase vorhandenen, verflüssigbaren Bestandteile auf. Von *K* ab nimmt das Gas seinen Weg von oben nach unten, steigt in der zweiten Kammer des *Skrubbers* nach aufwärts und tritt bei *K'* in den Reiniger *LL'M* ein. Auf dieser Strecke ist auch ein Exhaustor eingeschaltet,

dessen Zweck darin besteht, das Gas so rasch als möglich aus den Retorten zu saugen, so daß in diesen kein Überdruck herrscht, und es nach dem Reiniger und dem Gasbehälter zu pressen. Die rasche Fortschaffung des Gases aus den Retorten ist deshalb nötig, weil es in Berührung mit der glühenden Retortenwandung eine Veränderung erfährt. Der die Leuchtkraft bedingende Bestandteil des Gases ist nämlich das Azetylen, das in nicht leuchtendes Methan und Kohlenstoff zerfällt. Die Zersetzung ist um so vollständiger, je länger das Gas in den Retorten verweilt und mit den glühenden Retortenwandungen in Berührung ist; die im Inneren der Retorten herrschende Temperatur liegt zwischen 1100 und 1200°.

Das die Retorte verlassende Gas ist natürlich — auch nach der Abscheidung des Teeres und der Wäsche im Skrubber — noch nicht genügend rein, um zu Leuchtzwecken angewendet zu werden. Es enthält Schwefelwasserstoff, ferner Ammonium- und Zyanverbindungen, die entfernt werden müssen. Dies kann nur auf chemischem Wege geschehen, die Reinigung wird im Reiniger *M* durchgeführt.

Hier wird das Gas über Schichten, aus feuchtem Eisenhydroxyd im Gemenge mit Sägespänen bestehend, geleitet, die Sägespäne haben nur den Zweck, die Oberfläche zu vergrößern. Vom Eisenhydroxyd werden der Schwefelwasserstoff, dann aber auch die Ammonium- und Zyanverbindungen zurückgehalten. Die Gasreinigungsmasse reichert sich mithin an diesen wertvollen Bestandteilen an, die, wenn sie ausgebraucht ist, auch daraus gewonnen werden.

Endlich gelangt das gereinigte Gas durch das Rohr *L'* nach dem *Gasbehälter*, dies ist eine aus Eisenblech gefertigte Glocke, welche in Wasser taucht. Ist die Glocke leer, so sinkt sie soweit herab, daß sie auf dem Boden des Wasserbehälters aufruht, sie ist dann vollständig mit Wasser gefüllt. Tritt dagegen bei *S* Gas aus, so wird die Glocke gehoben, die zwischen vertikalen Schienen auf Rollen läuft. Durch das zweite mit *S* bezeichnete Rohr wird endlich das Gas den Konsumenten zugeführt, nachdem vorher die die Gasfabrik verlassende Gesamtmenge gemessen wurde.

Diese verhältnismäßig einfache Art der Darstellung des Leuchtgases wurde im Laufe der Jahre nach vielen Richtungen verbessert. Das Prinzip ist allerdings das gleiche geblieben, wie es unsere Abbildung veranschaulicht, doch die Apparatur hat mannigfache Ausgestaltungen erfahren, und damit Hand in Hand

gehend wurde die Ausbeute und Leuchtkraft des Gases erhöht. Ebenso hat man sich auch mit dem Studium der sich in der Retorte abspielenden Vorgänge beschäftigt, und erst als man diese genau erkannt, war es möglich, an Stelle der alten, horizontal liegenden Retorten mit geringem Fassungsraume andere Vorrichtungen zu setzen.

Über die *Entgasungsvorgänge*, die sich in einer von außen beheizten und mit Steinkohlen beschickten Kammer abspielen, wie sie in neuerer Zeit auch für die Leuchtgasfabrikation benützt werden, hat *Hilgenstock* Versuche angestellt. Er fand folgendes: Wenn in die heiße Ofenkammer eine frische Kohlenfüllung gebracht wird, so tritt alsbald in der Außenschicht durch Berührung mit den heißen Wänden nach der Verdampfung der Feuchtigkeit die Entgasung der Kohle ein. Die entstehenden Kohlenwasserstoffe, namentlich die Teerbildner, werden in den noch kühlen, inneren Partien zu Teer verdichtet und es entsteht eine *Verkokungsnaht*, eine teerige Masse, die auf der Wandseite erhitzt wird, auf der Innenseite aber infolge der gewaltigen Wärmeabsorption durch die Verdampfung kühl, d. h. nicht über 100° heiß ist. Auf der Innenseite in die Kohlenfüllung eindringende Wasserdämpfe verdichten sich darin, und so konnte *Hilgenstock* nachweisen, daß der Feuchtigkeitsgehalt der Kohle in den ersten Stunden sogar um mehrere Prozente zunimmt, und daß ganz trocken eingebrachte Kohle eine Zeitlang aus dem chemisch gebundenem Wasser der Kohle eine gewisse Feuchtigkeitsmenge aufnimmt. Bestände die „Verkokungsnaht“ nicht, die 30 bis 40 mm stark ist und auf der Wandseite durch eine Wärmequelle von mehr als 1000 bis 1300° beheizt, auf der Innenseite aber durch Wärmeabsorption der Dämpfe kühl gehalten wird, so würde die Temperatur allmählich gleichmäßig abnehmend in das Innere der Füllung dringen, und eine Verkokung wäre nicht möglich. Denn es ist ja bekannt, daß die Entgasung der Kohle schon bei niedriger Temperatur vor sich geht und sich, ohne daß es zur Koksbildung kommt, vollständig schon bei Temperaturen zwischen 300 und 500° bewirken läßt.

Die alten horizontal liegenden Tonretorten mit ovalem oder halbovalem Querschnitte standen lange Zeit ausschließlich im Gebrauche, erwiesen sich aber um so unzweckmäßiger, je mehr die Gasproduktion und der Gasverbrauch stieg und je mehr man auf nach Möglichkeit ökonomisches Arbeiten Bedacht nehmen mußte. Es ist klar, daß sowohl die Beschickung, als auch die

Entleerung solcher Horizontalretorten Schwierigkeiten verursachte, abgesehen davon, daß auch die alte Art der Feuerung, mit einer unmittelbar unter den Retorten liegenden Heizungsanlage, unökonomisch ist.

Man ging daher zunächst zur Verwendung beiderseits offener, schrägliegender Retorten über, die im Ofen so angeordnet wurden, daß die Beschickungs- und die Entleerungsseite vollständig voneinander getrennt sind. Zur Beschickung bleibt der untere Deckel geschlossen, der obere wird geöffnet und nun wird, meist unter Verwendung eines fahrbaren, hängenden Füllrumpfes, die Charge eingefüllt. Zur Entleerung wird die untere Verschußplatte entfernt, worauf der glühende Koks-kuchen dank der schrägen Stellung der Retorte herausgleitet. Ein Teil wird sofort zur Heizung der Retorten benützt und zu diesem Zwecke der unter den Retorten angeordneten Generatoranlage übergeben, der andere Teil gelangt bei größeren Anlagen auf ein Transportband, das ihn einer Brause zuführt, wo er abgelöscht wird.

Diese Retorten-anordnung hat sich sehr bewährt, war aber doch noch verbesserungsfähig. Man baute vertikal stehende Retorten, die mit Generatorgas geheizt und ihrer ganzen Oberfläche nach vom Generatorgas umspült werden, wodurch die Erwärmung und Entgasung sehr gleichmäßig vonstatten geht. Die unteren Verschlüsse dieser Vertikalretorten lassen sich, für je einen Ofen, in dem eine Anzahl solcher Retorten untergebracht ist, von einer Stelle aus öffnen und wieder schließen. Das Füllen der Retorten erfolgt durch einen über den Ofen verschiebbaren Hängewagen. Jede dieser stehenden Retorten vermag 500 bis 550 kg Kohle aufzunehmen, die Ausstehzeit beträgt, je nach der Kohlensorte, 8 bis 10 Stunden. Aus 100 kg Kohle werden, je nach der Kohlensorte 31 bis 33 m³ Leuchtgas, auch mehr, gewonnen. Da die Vorgänge im Inneren der Retorte hier günstiger verlaufen als in den Horizontalretorten, ist auch die Leuchtkraft des Gases und sein Heizwert höher. Er beträgt 5100 bis 5400 Wärme-einheiten.

Das Anwachsen der Gaswerke der großen Städte machte eine noch weitere Vereinfachung der Bedienung und Erhöhung der Ökonomie wünschenswert. Dem wurde durch Einführung von *Kammeröfen*, ähnlich denen, die wir bei Besprechung der Kokerei kennen lernten, Rechnung getragen. *Börnstein* beschreibt solch einen *Schräggkammerofen*, wie er in den Gaswerken zu München und Wien verwendet wird, folgendermaßen:

Auf einer Regenerationsvorrichtung bauen sich die Vergasungskammern auf, von denen je drei in einem Ofen vereinigt sind. Zwischen den Kammersohlen, die sehr fest hergestellt sind, befinden sich die Brenner, über diesen und zwischen den Kammern die Feuerzüge, die in ihrem oberen Verlaufe teils über die Kammerdecken, teils zu den Rückwänden der Kammer führen, um auf der anderen Kammerseite zur Regeneration abzustürzen. Die Kammern besitzen jene Neigung, welche zur selbsttätigen Lagerung der Kohle und zum Herausgleiten des Koks erforderlich ist. Die kleineren Verschlüsse an der Ladeseite werden von Hand geöffnet und geschlossen, die Türe an der Auslaßseite wird von einem kleinen, vor der Ofenfront vorfahrendem Wagen aus bedient. Die Tür ist gegen das Kammerinnere mit einem Schild versehen, um ein Vordringen der Kohlen in den Verschlussskopf zu vermeiden. Der Druck der Kohlen auf die Kammertüre wird durch eine zweckentsprechende Konstruktion auf die Ofenverankerung übertragen. In den meisten Fällen beginnt der Koks nach Öffnung der Auslaßtüre sich sofort nach abwärts in Bewegung zu setzen. Sollte es indessen hierzu eines Anstoßes bedürfen, so ist dafür eine an der Rückwand vorfahrbare und leicht zu bedienende Ausstoßvorrichtung vorgesehen, deren Stempel an der Rückseite des Koksstückes ansetzt.

Zur Füllung der Kammern mit Kohlen ist hinter und oberhalb der Füllöffnungen je ein Bunker von dem Fassungsraume der Kammern angebracht. Die Kohlen werden in bekannter Weise durch Elevatoren und Verteilungsvorrichtungen in die Bunker gefördert, nachdem die großen Stücke vorher auf ein Korn von zirka 100 mm gebrochen worden sind. Der Einlauf der Kohlen aus dem Bunker in die Kammer wird durch eine fahrbare Kippmulde vermittelt, deren eines Ende sich in das Füllmundstück der Kammer, das andere an die mit einer Klappe versehene Auslaßöffnung des Bunkers anlegt. Der aus der Kammer herausgleitende Koksstück gleitet über eine an dem Bedienungswagen angehängte Schurre ins Freie.

Eine besondere Einrichtung für die Abförderung und das Löschen des Koks ist an den Öfen nicht vorgesehen, sondern zunächst nur eine sehr einfache und billige Anordnung getroffen worden, die sich aber gut bewährt hat. Vor dem Ofen Hause erstreckt sich auf die Länge des Ofenblockes eine etwa 4 m breite, 1,3 m tiefe Grube, deren Sohle, im Querschnitte gesehen, sich an die Schurre im gleichen Gefälle anschließt und allmählich

in eine Horizontale übergeht. Der aus der Kammer in geschlossener Form heraustretende Koks-kuchen fällt dort, wo die Sohlenlinie eine andere Richtung annimmt, in sich zusammen, vielfach in der Weise, daß er sich in seiner Mittelebene der Länge nach teilt, so daß die eine Hälfte nach rechts, die andere nach links fällt; in der Grube wird der Koks gelöscht und vorläufig mit Karren abgefördert. Jeder Ofen besitzt seine eigene Vorlage, in welche drei Steigröhre münden. (Abb. 9.)

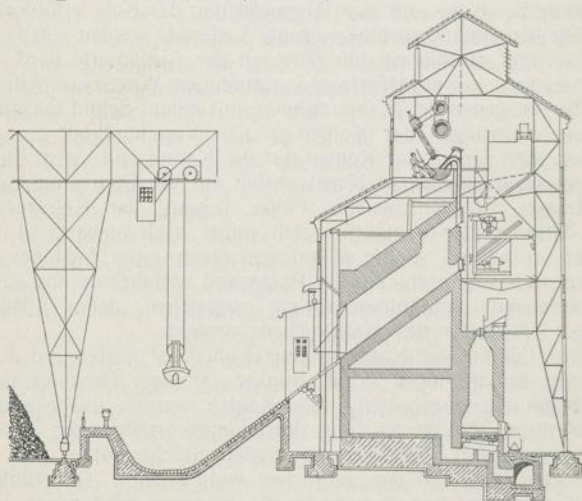


Abb. 9. Schrägkammerofen der Münchner Gaswerke.

Die Generatoren befinden sich auf der Ladeseite; sie besitzen einen genügend großen Fassungsraum, um die Nachfüllung in größeren Zwischenpausen zu ermöglichen. Das Entleeren und Beschicken einer Kammer spielt sich folgendermaßen ab: Es wird die Einfüll- und Ausstoßöffnung an der Ladeseite und dann die Auslaßtüre, diese vom Bedienungswagen aus, geöffnet. Bedarf der Koks-kuchen eines Anstoßes, um in Bewegung zu geraten, so wird sie ihm mittels der vor die Ausstoßöffnung gefahrenen Ausstoßvorrichtung durch einige Kurbelumdrehungen, die den Stempel an den Koks-kuchen anpressen, erteilt; der Koks-kuchen

gleitet dann innerhalb weniger Sekunden in die Löschrube. Die Auslaßtür und die Ausstoßöffnung werden nun geschlossen und es beginnt die Füllung der Kammer. Hierzu wird die Kippmulde eingeschaltet und die Bunkerklappe gezogen. Die Füllung vollzieht sich bei richtigem Neigungswinkel des Bunkers in 20 bis 30 Sekunden und fast ohne Rauch und Flammenentwicklung; die Kohle lagert sich in der Kammer in gleicher Höhe bis nahezu unter die Decke. Sodann wird die Füllöffnung geschlossen und die Charge ist beendet. Die Entleerung und Füllung der Kammer beansprucht unter normalen Verhältnissen nur etwa 3 Minuten. Zur Besorgung der Lade- und Ausstoßarbeiten sind auf der Vorder- und Rückseite der Öfen nur je zwei Mann erforderlich, die in 8stündiger Schicht 10 bis 12 Öfen mit 30 bis 36 Kammern bedienen können.

Die Vergasungszeit beträgt 24 Stunden, mithin ist für die übrige Zeit nach der Entleerung und Beschickung nur mehr für die Beaufsichtigung der Öfen und Unterhaltung der Heizung zu sorgen, wofür ein Mann genügt. Die äußerst gleichmäßige Temperatur der Wände und der Sohlen der Kammern wird durch zweckmäßige Anordnung der Brenner erreicht, sowie durch eine zweckmäßige Teilung und Führung der Feuerzüge. Die mittlere Temperatur in den Feuerzügen zwischen den Kammerwänden beträgt 1250 bis 1300°, die Temperatur der Rauchgase beim Verlassen der Öfen zirka 350°.

Die von den Kammerwänden ausgehende Hitze greift zunächst die äußere Schichte des Kohlenprismas von allen Seiten an und dringt allmählich nach innen. Im gleichen Schritt erfolgt die Vergasung und Verkokung der Kohle. Mit dem Fortschreiten der Wärmeeinwirkung nimmt die Dichte des Koks nach innen und nach oben etwas ab, wodurch der Abzug der Gase innerhalb der weniger heißen Mittelschicht erleichtert wird. Bei allen bisher vergasten Kohlenarten ließ sich beobachten, daß sich der Koks von den Kammerwänden ablöst, wodurch zwischen ihm und den Wänden ein Abstand von 10 bis 15 mm entsteht. Der Graphitabfall aus den Kammern, entstehend durch Zerlegung des Azetylens in Berührung mit den heißen Wandungen, die, wie erwähnt, unter Kohlenstoffabscheidung erfolgt, ist geringer wie in den Retorten, und die Beseitigung des Graphits ist nur alle 6 bis 7 Wochen erforderlich. Der Graphit löst sich von den Wänden sehr leicht ab, von den Decken muß er durch Ausbrennen entfernt werden.

Der Verlauf der Gasentwicklung in den einzelnen Abschnitten der Destillation ist sehr gleichmäßig. Die Gasproduktion steigt in der ersten halben Stunde nach der Kammerbeschickung rasch an, geht in den folgenden drei Stunden etwas zurück und bleibt von da ab bis zur 18. Stunde nahezu auf gleicher Höhe, um dann stetig bis zur 24. Stunde auf das Minimum zurückzusinken. Jede Kammer dieser Öfen faßt, je nach der Beschaffenheit der Kohle, 2500 bis 3000 kg.

Außer diesen Öfen mit schräge liegenden Kammern werden in großen Gaswerken auch Öfen mit *horizontalen Kammern* zu 300 m³ Tagesleistung, von A. Klönne in Dortmund konstruiert, angewendet. Sissingh beschreibt eine solche Ofenanlage mit vier Kammern, je 4·50 m lang, 2 m hoch und im Durchmesser 0·40 m breit, folgendermaßen:

Die Ladung jeder Kammer findet einmal in 24 Stunden statt; sie erfolgt durch zwei verschließbare, in der Decke angebrachte Öffnungen. Die Entladung geschieht mit Hilfe einer horizontal arbeitenden Ausstoßmaschine, die vor jede Kammer gefahren werden kann und mittelst einer Ramme den Kokskuchen herausdrückt. Um dies zu ermöglichen, ist jede Kammer an beiden Seiten mit abnehmbaren Türen versehen. Die Koksbildung bewirkt anfänglich eine geringe Ausdehnung der Kohlenmasse, die sich aber am Schlusse wieder soweit zusammenzieht, daß am Ende der Vergasungszeit zwischen Kokskuchen und Kammerwänden weite Fugen vorhanden sind, wodurch der Kokskuchen beinahe ohne besondere Kraftanwendung ausgestoßen werden kann. Er kommt wie ein großes gebackenes Brot aus dem Ofen und hat in der vertikalen Mittellängsfläche einen Riß, wodurch er außerhalb des Ofens genau in zwei Hälften auseinanderfällt. Der Koks ist dichter und härter als gewöhnlicher Gaskoks, aber leichter zu zerbrechen und zu zerkleinern. Er ist im Feuer etwas schwieriger anzuheizen, hält dafür aber länger an und gibt mehr Hitze.

Mit der Einführung dieser von den alten Retortenöfen ganz abweichenden Bauart der Entgasungsvorrichtungen hat sich natürlich auch der Betrieb der Gasfabrikation wesentlich geändert. Dazu kommt noch der Umstand, daß man gegenwärtig bestrebt ist, die Gasversorgung großer Gebiete von einer einzigen Stelle aus zu besorgen, sie mithin zu zentralisieren, wie dies z. B. in Wien in der glücklichsten Weise gelöst ist.

Solch gewaltige Anlagen setzten naturgemäß auch besondere Vorkehrungen zur Bewältigung des Betriebes voraus, die Handarbeit wird nach Möglichkeit vermieden oder doch auf das unvermeidliche Mindestmaß eingeschränkt und die Versorgung der Öfen mit Kohle, die Abfuhr des Koks etc. nach Tunlichkeit automatisch besorgt.

Schon der *Kohlenhof* solch eines modernen Riesengaswerkes bietet ein eigenartiges Bild, lagern doch hier unausgesetzt 1000 und mehr Waggons Kohle, um stets eine genügende Reserve für alle erdenklichen Zwischenfälle, wie Streiks, Unterbrechung der Bahnzufuhr und ähnliche Ereignisse, zur Verfügung zu haben. Die Ausschaltung der Handarbeit beginnt naturgemäß schon mit dem Einlangen der mit Kohle beladenen Waggons im Kohlenhofe. Früher wurde die Entladung durch Handarbeit besorgt, wozu in größeren Gaswerken ein Stab von einigen hundert Arbeitern erforderlich war. Jetzt gelangt jeder Waggon auf eine elektrisch angetriebene Kippvorrichtung, die ihn soweit neigt, daß sein Inhalt selbst herausgleitet. Dadurch wird die Handarbeit auf ein Minimum beschränkt.

Die Aufnahme der Kohle besorgen große Greifbagger, die an einer auf Schienen laufenden Brücke montiert sind und mit dieser an jeden Punkt der Kohlenmasse gebracht werden können. Sie entleeren ihren Inhalt in eine elektrisch angetriebene Rollbahn, die nach den Kohlebunkern führt, von wo, wie angedeutet, die Versorgung der Retorten bzw. Kammeröfen erfolgt.

Wir wenden uns nun der Besprechung der weiteren *Reinigung* des Leuchtgases zu, die wir bei Erörterung des allgemeinen Schemas einer Gaserzeugungsstätte nur ganz allgemein angedeutet haben.

Das die Retorten verlassende, zunächst gasförmige Produkt der trockenen Destillation der Steinkohle scheidet sich bei der Abkühlung in einen wässrigen Anteil, das Ammoniakwasser, in einen gasförmig bleibenden, das noch weiter zu reinigende Leuchtgas und in den schwarzen, dickflüssigen Teer. Im Leuchtgase konnte eine große Anzahl verschiedenartiger Bestandteile nachgewiesen werden, die man als *Lichtträger*, *Wärmeträger* und *Verunreinigungen* bezeichnet. Die wichtigsten sind:

Lichtgebende Bestandteile.

a) *Gasförmig bleibend:*

Name	Formel	Name	Formel
Äthan	C_2H_6	Inden	C_9H_8
Äthylen	C_2H_4	Naphthalin	$C_{10}H_8$

Die Leuchtgasfabrikation.

Name	Formel	Name	Formel
Propylen	$C_3 H_6$	Methylnaphthalin . . .	$C_{11} H_{10}$
Butylen	$C_4 H_8$	Azenaphthen	$C_{12} H_{10}$
Azetylen	$C_2 H_2$	Fluoren	$C_{13} H_{10}$
Allylen	$C_3 H_4$	Fluoranthen	$C_{15} H_{10}$
Crotonylen	$C_4 H_6$	Propan	$C_3 H_8$
Pentylen	$C_5 H_8$	Butan	$C_4 H_{10}$
b) Dämpfe:		Pyridin	$C_5 H_5 N$
Benzol	$C_6 H_6$	Picolin	$C_6 H_7 N$
Toluol	$C_7 H_8$	Phenolartige Körper.	
Xylol	$C_8 H_{10}$		
Thiophen	$C_4 H_4 S$		
Styrol	$C_8 H_8$		

Wärmeträger:

Wasserstoff	H
Methan (Sumpfgas)	$C H_4$
Kohlenoxyd	$C O$

Verunreinigungen:

Kohlensäure	$C O_2$
Ammoniak	$N H_3$
Zyanwasserstoffsäure	$C H N$
Zyanmethyl	$C H_3 . C N$
Schwefelwasserstoff	$H_2 S$

Schwefelhaltige

Kohlenwasserstoffe:

Schwefelkohlenstoff	$C S_2$
Kohlenstoffoxysulfid	$C O S$
Phenylsenföhl	$C_6 H_7 NCS$
Stickstoff	N

Das Wesentlichste über die Reinigung des Gases haben wir schon gesagt. Sie zerfällt in eine mechanische Reinigung durch Abkühlen und Waschen des Gases, der dann noch die chemische Reinigung folgt, um das Gas, ehe es in den Konsum gelangt, wenigstens von den schädlichen oder direkt giftigen Bestandteilen, wie der Blausäure (Zyanwasserstoffsäure) etc. zu befreien.

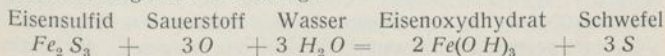
An Stelle der alten Skrubber, wie sie die schematische Abbildung veranschaulicht, traten vielfach komplizierte Apparate, die einen weit besseren Effekt gewährleiten, auch Wasserkühler werden häufig an Stelle der einfachen Luftkühlung angewendet. Den Transport des Gases aus der Retorte nach den Teerscheidern und den übrigen Apparaten besorgen *Exhaustoren*, deren Aufgabe es, wie erwähnt, auch ist, das Gas nicht zu lange in den Retorten verweilen zu lassen, um die unvermeidliche Zersetzung unter Abspaltung von Kohlenstoff auf das unvermeidliche Minimum herabzudrücken. Man verwendet dazu entweder Glocken- oder Kolbenexhaustoren, nach Art der Flügelpumpen gebaute rotierende

Gasabsauger oder auch Dampfstrahl-Exhaustoren, wobei aus einer Düse unter hoher Spannung austretender Dampf den Gasstrom mit sich reißt.

Zur *Reinigung* des Gases auf chemischem Wege, die wir ebenfalls schon kurz angedeutet haben, werden oder wurden verschiedene Verfahren benützt. Es handelt sich um die Entfernung des Schwefelwasserstoffes, der Kohlensäure, der Blausäure und der Rhodanverbindungen, endlich des Schwefelkohlenstoffes und anderer schwefelhaltiger Verbindungen. Diese würden bei der Verbrennung schwefelige Säure liefern, die Kohlensäure setzt die Leucht- und Heizkraft des Gases herab und die Blausäure ist im höchsten Grade giftig. Sie verbrennt zwar glatt zu Kohlensäure und Wasser, darf jedoch nicht im Gase verbleiben, weil sonst schon geringe Gasausströmungen sehr gesundheitsschädlich wirken könnten.

Ursprünglich verwendete man zur chemischen Reinigung des Gases Kalkmilch oder Ätzkalk, ging aber bald zur Eisenreinigung über, wobei fast ausschließlich die *Lamingsche Masse* verwendet wurde. Sie wurde aus gleichen Teilen Eisenvitriol, gelöschtem Kalk und Sägespänen bereitet, indem man den Kalk zunächst mit den Sägespänen mengte und dann mit der Lösung des Eisenvitriols begoß. Dann wurde die Masse an der Luft liegen gelassen und wiederholt umgeschaufelt, um den Übergang des zunächst durch die Einwirkung des Kalkes auf den Eisenvitriol ausgeschiedenen Eisenoxydulhydrats in Eisenoxydhydrat zu bewirken, wodurch sich die Masse gleichzeitig braun färbt.

Die fertige *Lamingsche Masse* besteht mithin aus einem Gemenge von Kalziumsulfat (Gips) und Eisenoxydhydrat. Der Gips setzt sich mit dem im Gase enthaltenen kohlen-sauren Ammon in schwefelsaures Ammon und kohlen-sauren Kalk um, Schwefelwasserstoff wird vom Eisenoxydhydrat unter Bildung von Eisensulfid gebunden. Auch die Zyanide und Sulfozyanide werden gebunden. Durch die Aufnahme dieser Gase nimmt die Wirksamkeit der *Lamingschen Masse* allmählich ab; um sie zu regenerieren, wird sie aus den Reinigern genommen und wieder der Luft ausgesetzt. Das Eisensulfid geht dann unter Abscheidung von Schwefel wieder in Eisenoxydhydrat über. Der Prozeß verläuft nach der folgenden Gleichung:



Daraus ergab sich auch, daß die Verwendung von Ätzkalk ganz unnötig ist, und man ging daher zu Reinigungsmassen über, die nur aus Eisenhydroxyd bestehen. Das wichtigste Rohmaterial zu ihrer Herstellung bildet der in der Natur mitunter in großen Anhäufungen vorkommende Raseneisenstein oder Quellenocker. Es wird in verschiedener Weise präpariert, um zur Gasreinigung tauglich zu werden. So wird z. B. die Luxsche Gasreinigungsmasse dadurch erhalten, daß man fein gemahlene Raseneisenstein mit kohlen-saurem Natron in einem Flammofen schmilzt und die Schmelze mit Wasser behandelt. Dadurch wird Eisenoxydhydrat in ungemein feiner Verteilung niedergeschlagen und vermag dank seiner sehr bedeutenden Oberfläche sehr starke Wirkungen auszuüben. Ein Kubikmeter dieser Masse kann zur Reinigung von 10.000 m^3 Gas verwendet werden.

Die Reinigungsmassen beladen sich während ihrer Verwendung einerseits mit Schwefel, andererseits mit Zyanverbindungen und mit Ammoniumsalzen. Der Schwefelgehalt ist meist groß genug, um seine Gewinnung, meist durch Abrösten, zu lohnen, ferner werden die Reinigungsmassen auch ihres Zyan-gehaltes wegen zur Blutlaugensalzfabrikation herangezogen.

Die Zusammensetzung einiger gebrauchter Gasreinigungsmassen erhellt aus den folgenden Untersuchungen von Leybold:

	Lux-Masse	Mattoni-Masse	Raseneisenerz
Wasser	26.52	26.36	26.00
Schwefel	29.95	28.26	25.04
Berlinerblau	2.27	5.40	10.32
Rhodanammonium	3.78	2.41	2.24
Ammoniak	1.66	0.41	0.38

Einen regelmäßigen Bestandteil des Leuchtgases bildet auch das *Naphthalin*, das sich durch Zersetzung der schweren Kohlenwasserstoffe in den Retorten bildet. Da es die Eigenschaft besitzt, sich in den Rohrleitungen zu verdichten und hier zu Verstopfungen Anlaß geben kann, muß sich die Reinigung auch auf die Entfernung dieses Bestandteiles erstrecken. Allerdings ist die Menge des entstehenden Naphthalins bei Verwendung stehender Retorten oder von Kammeröfen geringer, wie wenn die Gaserzeugung in liegenden oder schrägen Retorten durchgeführt wird, doch muß stets auf die Entfernung Rücksicht genommen werden. Seiner großen Flüchtigkeit wegen versagt hier die Abkühlung allein, man muß daher zu dem Auskunftsmittel greifen, das Naphthalin von einer geeigneten Flüssigkeit absorbieren zu lassen. Als solche

hat sich schweres Teeröl am geeignetsten erwiesen, dessen Siedepunkt zwischen 350 und 400° liegt. Es vermag bis zu 25% seines Gewichtes an Naphthalin zu absorbieren; da es aber nicht nur das Naphthalin, sondern überhaupt die schweren Kohlenwasserstoffe zurückhält, würde dadurch die Leuchtkraft des Gases herabgesetzt. Um dies auszugleichen, fügt man dem Waschöle eine geringe Menge Benzol, etwa 4%, zu, dessen Dämpfe sich dem gewaschenen Gase beimengen. Das schwere Teeröl kann leicht regeneriert werden, dadurch sind die Kosten der Entfernung des Naphthalins verhältnismäßig gering.

Ein Übelstand der Leuchtgasfabrikation liegt darin, daß — wie schon des öfteren erwähnt — gewisse Bestandteile der Gase, und zwar besonders das Äthylen und das Benzol, in Berührung mit den glühenden Wandungen der Retorten unter Abscheidung von Kohlenstoff zerlegt werden. Dadurch sinkt die Leuchtkraft des Gases, und um diesen Verlust nach Möglichkeit zu verringern, trachtet man durch Einschaltung von Exhaustoren, das Gas so rasch als möglich aus den Retorten zu entfernen.

Doch läßt sich dieser Nachteil der Zerlegung auch durch das Verfahren der *Autokarburatation* wenigstens teilweise und bei gewissen Kohlenarten beheben. Die Autokarburatation besteht darin, daß man in die im Betriebe stehenden Retorten Wassergas, dessen Darstellung wir später besprechen werden, einleitet. Das Wassergas bedingt eine Verdünnung der Gase in der Retorte, die sich dadurch der Zersetzung entziehen. Das Endergebnis ist ein Gas mit höherem Heizwerte, auch die Leuchtkraft nimmt meist, wenn auch in geringerem Grade, zu.

Das Steinkohlengas besitzt das spezifische Gewicht 0.4 und den bekannten durchdringenden Geruch, der wahrscheinlich durch geringe Mengen schwefel- und stickstoffhaltige Verbindungen hervorgerufen wird. Er bewirkt, daß sich schon ganz geringe Gasmengen verraten und ist daher als Warnungsmittel sehr hoch einzuschätzen. Allerdings werden diese riechenden Stoffe absorbiert, wenn das Gas dickere Erdschichten durchströmt, und darauf sind wohl zahlreiche Unglücksfälle zurückzuführen, die sich ergaben, wenn Leuchtgas aus undichten, in der Erde liegenden Rohrsträngen in Parterrewohnungen eindrang. Denn das Leuchtgas ist nicht nur irrespirabel, d. h. es vermag den Atmungs Vorgang nicht zu unterhalten, sondern es ist, besonders dann, wenn es, wie es mitunter der Fall ist, größere Mengen Kohlen-

oxyd enthält, direkt giftig, weil das Kohlenoxydgas sich mit dem Farbstoffe der roten Blutkörperchen verbindet.

Die *Zusammensetzung* aus verschiedenen Kohlsorten hergestellter *Leuchtgase* zeigt die folgende Tabelle nach *Schaar*:

Bestandteile des Gases	Kohlensorte:				
	Boghead	Cannel	Englische Kohlen	Saarkohlen	Westfäl. Kohlen
Schwere Kohlen-					
wasserstoffe	24.50	13.06	3.87	7.27	4.38
Grubengas . .	58.38	51.20	32.87	38.40	35.06
Wasserstoff . .	10.54	25.82	50.05	44.00	51.10
Kohlenoxyd . .	6.58	7.85	19.89	5.37	5.73
Kohlensäure . .	—	0.13	0.32	0.37	—
Stickstoff . .	—	1.94	Spur	4.23	2.91
Sauerstoff . .	—	—	—	—	0.63

Über die Verwertung der *Nebenprodukte* der Steinkohlengas-Fabrikation ist noch zu erwähnen, daß auch der *Retortengraphit*, der sich an den Retortenwandungen absetzt, verwertet wird. Er dient zur Anfertigung feuerfester Tiegel, dann besonders zur Fabrikation der Kohlenelektroden für Bogenlampen, elektrische Öfen usf.

Die *Zusammensetzung* des *Gaswassers*, das zur Gewinnung des darin enthaltenen Ammoniaks dient, erhellt aus den folgenden, von *Kay* und *Appleyard* herrührenden Zahlen. Ein Kubikmeter Gaswasser enthielt in Gramm

Gesamt-Ammoniak	2.91	bis	2.98
Flüchtiges Ammoniak	2.64	„	2.72
Schwefelzyanammon	0.16	„	0.17
Kohlensaures Ammon	5.72	„	5.74
darin Kohlensäure	3.21	„	3.22
Gesamt-Schwefel	0.63	„	0.64
Schwefelammon	0.90	„	0.94
darin Schwefel	0.56	„	0.59
Ammonium-Sulfit	0.15	„	0.16
darin Schwefel	0.04	„	0.04
Ammonium-Chlorid	1.03	„	1.05
Ammonium-Sulfat	0.01	„	0.01
darin Schwefel	0.003	„	0.003
Ammonium-Thiosulfat	Spur		Spur
Ammonium-Ferrozyanid	0.95	„	0.99

b) Ölgas.

Zu Leucht- und Heizzwecken geeignete Gase lassen sich auch durch Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur flüssiger kohlenstoffhaltiger Verbindungen herstellen. Die wichtigsten Rohstoffe sind die hochsiedenden Anteile des Erdöles, die sich weder für Beleuchtungszwecke, noch als Schmiermaterialien eignen und die schweren Rückstände der Destillation, dann die als „Gasöle“ bezeichneten Fraktionen der Braunkohlenschwelerei, endlich gewisse, bei der Schieferdestillation abfallende Öle. In manchen Fällen werden auch andere Materialien zur Gaserzeugung verwendet, so z. B. Rüböl oder die fetthaltigen Produkte aus den Waschwässern der Kammgarnfabrikation („Suintergas“).

Der Vorgang ist bei der Ölgasfabrikation der gleiche wie bei der Darstellung von Gas aus Steinkohlen: unter dem Einflusse höherer Temperaturen werden die kompliziert zusammengesetzten kohlenstoff- und wasserstoffhaltigen Bestandteile der Rohstoffe zersetzt, wobei ein an Methan und Kohlenoxyd reiches Gasgemenge entsteht, dem durch beigemengte schwere Kohlenwasserstoffe die Fähigkeit, mit leuchtender Flamme zu verbrennen, erteilt wird.

Man benützt zur *Ölgasfabrikation* liegende oder stehende Retorten, die durch eine Feuerung erhitzt werden, während das Öl langsam zufließt, oder wendet den Generatoren ähnliche Vorrichtungen an. Das Gas wird, ehe es zum Verbräuche gelangt, gewaschen und gereinigt, in größerem Umfange wird es gegenwärtig zur Beleuchtung der Eisenbahnwaggons verwendet. Sein spezifisches Gewicht ist wesentlich höher als das des Steinkohlengases, es beträgt etwa 0·87 bis 0·88; als Beispiel der typischen Zusammensetzung eines Ölgases gibt *Börnstein* die folgenden Zahlen an:

Wasserstoff	32·0%
Methan	48·0%
Äthylen	16·5%
Stickstoff	3·0%
Sauerstoff	0·5%

Der *Heizwert* des Ölgases ist, bedingt durch den hohen Gehalt an Wasserstoff, sehr bedeutend, er bewegt sich zwischen 10.000 bis 13.500 Wärmeeinheiten.

Unter der Bezeichnung „*Blaugas*“ kommt seit einigen Jahren ein Ölgas in den Verkehr, das zum Zwecke der leichten Verwendung

in Stahlzylindern komprimiert und verflüssigt ist. Diese Stahlflaschen brauchen nur unter Zwischenschaltung eines Druckregulators an eine bestehende Gasleitung angeschlossen zu werden, um die Verwendung ihres Inhaltes zu ermöglichen, das Blaugas eignet sich daher vortrefflich zur Beleuchtung einzelner Gebäude, kleiner Fabriksanlagen usw., wird aber auch als Heizgas zum Schweißen und Lötten und zu ähnlichen Zwecken benützt.

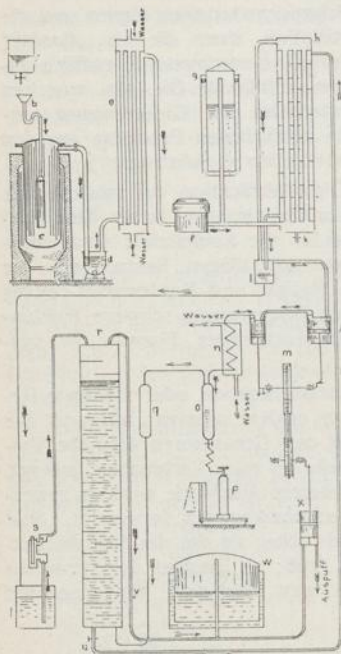


Abb. 10. Anlage zur Darstellung von Blaugas.

Dieses Blaugas wird nach seinem Erfinder, Ingenieur *H. Blau*, folgendermaßen bereitet: Durch die Öleinlauftrumpete *b* (Abb. 10) wird aus dem Gefäße *a* der auf Dunkelrotglut erhitzten Retorte *c* das Vergasungsmaterial zugeführt. Dieses verdampft in *c* und erleidet Zersetzung unter Bildung von flüssigen und gasförmigen Körpern. Die Gasungsprodukte treten in die Vorlage *d* und dann in den Wasserkühler *e* über, wo sich die höher siedenden flüssigen Anteile der Hauptmenge nach ausscheiden. Im Reiniger *f* streicht das Gas dann durch die aus alkalischem Eisenhydroxyd bestehende Reinigungsmasse, wo Schwefelwasserstoff und eventuell vorhandene Kohlensäure entfernt wird. Zum Ausgleich der Produktion dient die Gasglocke *g*. Hierauf werden die gereinigten Gase im Dephlegmator *h* künstlich gekühlt, um die sie karburierenden, schwerer flüchtigen, flüssigen Kohlenwasserstoffe auszuscheiden. Die so vorbereiteten Gase erhalten dann nach dem Übergange von *h* nach *l* noch eine größere Menge verflüssigbarer

gasförmiger Kohlenwasserstoffe aus der Leitung i beigemischt, wonach sie von dem zweistufigen Kompressor m angesaugt und auf zirka 80 bis 100 Atmosphären komprimiert werden. Infolge der nach der Kompression in n vorgenommenen Wasserkühlung findet die Kondensation des flüssigen Leuchtgases statt, welches sich in o ansammelt und von dort in die Versandgefäße p abgezogen wird. Das über dem Kondensat stehende Gasgemisch enthält nun noch eine wesentliche Menge der wertvollen koerziblen Kohlenwasserstoffe beigemischt und wird durch die Vorlage q hindurch dem Absorber t zugeführt, um dem Gastrennungsprozeß unterworfen zu werden. Es strömt zu diesem Zwecke unter dem gleichen Druck von 80 bis 100 Atmosphären durch eine geeignete Absorptionsflüssigkeit, als welche hier besonders Petroleum, Benzin u. dgl. in Frage kommen, hindurch, wobei eine Trennung des Gasgemisches insoferne stattfindet, als die leicht löslichen Kohlenwasserstoffe mit einer nur ganz geringen Menge permanenter Gase in Lösung gehen, während sich das restliche, größere Volumen der permanenten Gase über der Flüssigkeit ausscheidet und durch v in den Gasbehälter w abgelassen wird, um schließlich zum Betriebe des Gasmotors x zu dienen.

Die mit Gasen unter dem Druck von zirka 80 bis 100 Atmosphären gesättigte Absorptionsflüssigkeit strömt dann durch das Drosselventil u auf den Saugleitungsdruck des Kompressors aus, wobei die Desabsorption oder Entgasung stattfindet, welche, wie erwähnt, unter Wärmebindung vor sich geht. Somit wird hierdurch gleichzeitig auch Kälte erzeugt, die zur Kühlung frischer Destillationsgase dient, indem man die entgaste Absorptionsflüssigkeit mit den entbundenen Gasen durch den Dephlegmator h von oben nach unten durchleitet. Die aus der Absorptionsflüssigkeit durch die Druckentlastung ausgetriebenen koerziblen Kohlenwasserstoffe werden durch die Leitung i in l den von dem Kompressor neu anzusaugenden Destillationsgasen beigemischt, während die entgaste Absorptionsflüssigkeit ebenfalls von i nach l überströmt und von hier in das Sammelbassin t gelangt, worauf sie durch die Pumpe s dem Absorber wieder unter Druck zugeführt wird, um ihren Kreislauf fortzusetzen.

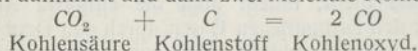
Das Blaugas besitzt ein spezifisches Gewicht von 0.51, der obere Heizwert beträgt 12318 Wärmeeinheiten für 1 kg oder 15349 Wärmeeinheiten für 1 m³. Sein Siedepunkt liegt bei — 50° bis — 60°, es besteht aus gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Wasserstoff und Methan und enthält kein Kohlen-

oxyd, ist mithin nicht giftig. Dies und vor allem die leichte Versendbarkeit haben dem Blaugas rasch die Wege gebnet.

4. Das Generatorgas.

Wird ein geeignetes Brennmaterial in einem hohen schachtförmigen, unten durch einen schrägliegenden Rost abgeschlossenen Ofen verbrannt, so vermag die zur Verbrennung erforderliche Luft nur von unten durch die Roststäbe zuzutreten. Wird nun die Entfernung der Roststäbe so gewählt, daß die hinzutretende Luft nur hinreicht, die unterste Lage des Brennmaterials vollständig zu verbrennen, so werden die Verbrennungsprodukte gezwungen, das hoch aufgeschichtete Brennmaterial zu durchstreichen. Sie geben daran einen Teil ihrer Wärme ab und bewirken eine teilweise trockene Destillation, bei der sich brennbare Gase bilden.

Neben diesem Vorgange spielt sich jedoch noch ein zweiter ab. Im untersten Teile des Generators entsteht durch vollständige Verbrennung kohlenstoffhaltiger Substanz Kohlensäure, die nach aufwärts zieht und mit glühender Kohle in Berührung kommt. Sie gibt nun die Hälfte ihres Sauerstoffgehaltes an die Kohle ab und es entsteht Kohlenoxyd, ein brennbares Gas, das im Generator jedoch nicht verbrennen kann, weil es am Ort seiner Entstehung an freiem Sauerstoff mangelt. Man kann sich diesen Vorgang auch so vorstellen, daß die Kohlensäure, die aus einem Atom Kohlenstoff und zwei Atomen Sauerstoff besteht, noch ein Atom Kohlenstoff aufnimmt und dann zwei Moleküle Kohlenoxyd bildet:



Außerdem wirkt auch noch Wasserdampf auf die glühende Kohle ein, wobei sich, wie wir bei Besprechung der Darstellung des Wassergases erörtern werden, Wasserstoff und Kohlenoxydgas bildet, der Wasserdampf stammt aus den Brennstoffen selbst her. Es entstehen mithin durch diese Vorgänge brennbare Gase, die nur durch den in der einströmenden Luft enthaltenen Stickstoff verdünnt sind, man bezeichnet diese Gasmenge als „Generatorgas“; die Vorrichtung selbst, in der sich dieser Prozeß abspielt, als „Generator“.

Für die Industrie besitzt die Erzeugung solchen Generatorgases sehr große Bedeutung, weil die „Gasfeuerung“ besondere Vorteile bietet, sehr reinlich ist, die denkbar beste Wärmeaus-

nützung und endlich die Erzeugung sehr hoher Temperaturen gestattet. Ein weiterer Vorteil liegt auch darin, daß im Generator selbst minderwertiges Brennmaterial, das sehr wasser- oder aschenreich ist, oder sehr fein verteilt ist, verwertet werden kann. Mindere Braunkohle, Sägespäne, Torf, ausgelaugte Farbhölzer u. dgl. lassen sich oft und mit großem Nutzeffekt im Generator vergasen, während ihre Verbrennung auf dem Roste häufig aus verschiedenen Gründen nicht durchführbar ist. Allerdings darf nicht übersehen werden, daß die verschiedenen Heizmaterialien, die zur Generatorgaserzeugung dienen sollen, auch eine bestimmte

Einrichtung des Generators voraussetzen. Der Generator muß den zu vergasenden Heizstoffen angepaßt sein, wenn auch das Prinzip der Generatoren stets das gleiche ist.

Einen Generator einfachster Form, der sich besonders für leichtes Material eignet, veranschaulicht Abb. 11. Das Brennmaterial wird durch den Schacht *S* eingetragen. Nach unten wird der Generator durch den Rost *R* abgeschlossen, auf dem das Heizmaterial aufliegt. Hier findet die Verbrennung statt, während die heißen Verbrennungsprodukte emporsteigen und nun im oberen Teile der Brennstoffsäule die

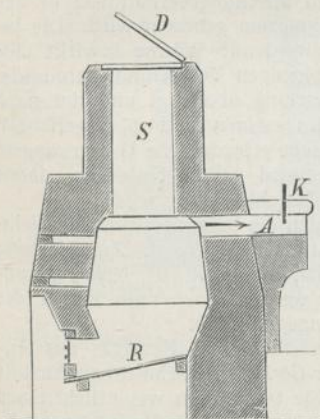


Abb. 11. Generator.

Vergasung nach den eben besprochenem Vorgange bewirken. Die Gase ziehen durch den Kanal *A* ab. Er kann durch den Schieber *K* geschlossen werden, dies ist der Fall, wenn der den Schacht *S* verschließende Deckel *D* zum Zwecke der Zuführung neuen Materiales geöffnet wird.

Meist werden die Generatoren gemeinsam mit Regeneratoren angewendet, um die in den Verbrennungsprodukten sonst verloren gehende Energie wenigstens zum Teile wieder nutzbar zu machen. Ihr Prinzip haben wir schon bei Besprechung der Einrichtung der Koksöfen kennen gelernt. Dieses Prinzip der Gas-

feuerung mit Wiedergewinnung der Wärme wurde besonders von *Siemens* ausgebildet und je nach dem Zwecke, dem es zu dienen hat, in verschiedener Weise modifiziert. So werden beispielsweise, wenn es sich nicht um die Erzielung besonders hoher Temperaturen handelt, nur zwei Regeneratoren aufgestellt, in denen man nur die Verbrennungsluft vorwärmt und die Generatorgase aus dem so nahe als möglich von der Verbrauchsstelle aufgestellten Generator unmittelbar in den Verbrennungsraum treten läßt.

Außer zur direkten Heizung wird das Generatorgas auch zum Betriebe von Gasmaschinen als Kraftgas verwendet. Das Prinzip der *Gaskraftmaschinen* beruht darauf, daß ein Gemenge von Gas und Luft in passendem Mischungsverhältnisse in den Zylinder geleitet und dort zur Explosion gebracht wird. Die bei der plötzlichen Verbrennung freiwerdende Wärme bewirkt eine sehr starke Ausdehnung der gasförmigen Verbrennungsprodukte, die sich auf den Kolben der Maschine überträgt und ihn nach vorwärts bewegt. Diese Gaskraftmaschinen sind so eingerichtet, daß sie gleichzeitig das zum Betriebe erforderliche Gas ansaugen. Natürlich muß das Gas entsprechend gereinigt werden, damit nicht allzuoft die Reinigung der Maschine nötig wird.

Nach diesem Prinzip sind auch die besonders für das Kleingewerbe höchst wichtigen *Sauggasmotoren* gebaut. Zur Heizung kann höchst verschiedenes Material, wie Anthrazit, Koks, Braunkohle, ja selbst Torf verwendet werden, doch muß immer die Konstruktion dem Brennstoffe angepaßt sein.

Eine *Sauggasanlage* zur Darstellung von Kraftgas aus Anthrazit und Koks, gebaut von der *Görlitzer Maschinenbau-Anstalt A. G.*, veranschaulicht Abb. 12. Sie besteht im wesentlichen aus dem Generator *G*, dem Verdampfer *V*, der Umschaltvorrichtung *K*, dem Staubabscheider *St*, dem Skrubber *S*, dem Wasserabscheider *W*, dem Sägespäreiniger *T* und dem Gassammler. Die Apparate sind durch Rohrleitungen *R* untereinander verbunden. Wie erwähnt, wird bei diesen Vorrichtungen die Saugwirkung des Kolbens der Gasmaschine während der Ansaugperiode zur Beschaffung des zur Gaserzeugung erforderlichen Luft- und Dampf-gemisches benützt. Bei Verwendung des Gases zu anderen als zu motorischen Zwecken besorgt die Luftbeschaffung ein Exhaustor, der außerdem auch zur Anfeuerung des Generators nötig ist.

Der Generator ist ein aus Stahlblech hergestellter, mit feuerfester Schamotte ausgekleideter, zylinderförmiger Schachtofen.

Das Generatorgas.

Den Abschluß des Schachtes nach unten bildet ein Rost aus möglichst feuerbeständigem Eisen, der darunter liegende Aschenfall ist durch einen Wasserverschluß gegen die Außenluft abgedichtet. Das Abschlacken und Ausziehen der Asche geschieht nach Öffnung der in der Höhe des Rostes vorgesehenen, luftdicht verschließenden Türen. Der Deckel des Generators besteht aus einer ringförmigen Wasserschale, dem Verdampfer, in dessen

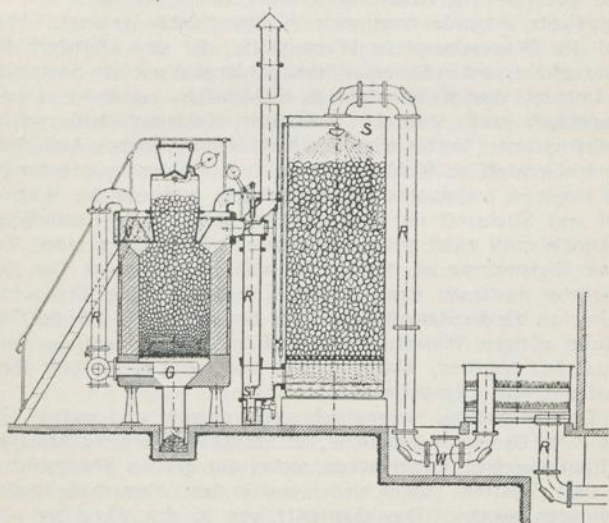


Abb. 12. Sauggasanlage der Görlitzer Maschinenbau-Anstalt A.-G.

Mitte befindet sich ein mittelst eines Hebels zu öffnender, mit einem Doppelverschlusse versehener Fülltrichter. Außerdem ist am Deckel noch eine Umschaltvorrichtung, ebenfalls durch einen ausbalancierten Hebel bedienbar, angebracht, sie ermöglicht es, die Gase des Generators in den Betriebspausen ins Freie und während des Betriebes nach den Reinigungsapparaten zu führen. Diese Vorrichtung ist nur in den zwei äußersten Lagen zur Ruhe zu bringen, sie schließt also entweder die Luft oder das Gas gänzlich ab. Der Generator arbeitet nun folgendermaßen:

Der durch die Saugwirkung des Kolbens der Gasmachine oder des Exhaustors in der Leitung hervorgerufene Unterdruck bewirkt, daß die atmosphärische Luft in den Generator eintritt, dies erfolgt über der Verdampferschale. In dieser befindet sich Wasser von nahezu 100° C. Die darüber streichende Luft erwärmt sich und sättigt sich zugleich mit Wasserdampf. Aus der Verdampferschale wird das Luft-Dampfgemisch durch ein Rohr unter den Rost des Generators geführt, durch den sie in die auf dem Roste liegende brennende Kohlenschicht gelangt. Hier wird der Wasserdampf in Wasserstoffe, der den Heizwert des Gases erhöht, und in Sauerstoff zerlegt, der sich wie der Sauerstoff der Luft mit dem Kohlenstoffe zu Kohlensäure verbindet. Dieses Gasgemisch muß aber die glühenden Kohlenschichten weiter durchstreichen; hierbei wird das Kohlendioxyd durch Aufnahme von Kohlenstoff zu Kohlenstoffmonoxyd (Kohlenoxyd) reduziert und somit in brennbares Gas verwandelt, während der Wasserstoff und Stickstoff im Gase erhalten bleibt. Auf dem Wege durch die noch nicht glühenden Kohlen gibt das Gas einen Teil seiner Eigenwärme an die Kohlen ab. Ehe aber das Gas den Generator verlassen kann, muß es abermals einen Teil seiner Wärme an die Verdampferschale zur Erzeugung des für die Gasbildung nötigen Wasserdampfes und zur Erwärmung der Vergasungsluft abgeben. Das Gas tritt also schon wesentlich abgekühlt aus dem Generator aus.

Das brennbare, wenngleich noch unreine und warme Gas muß, vom Generator kommend, im Staubfänger einen plötzlichen Richtungswechsel durchmachen, wobei alle groben Staubteilchen aus dem Gasstrom ausgeschieden und in dem Wasserbade niedergeschlagen werden. Das Gas tritt nun in den Skrubber oder Gaswäscher ein.

Der Skrubber ist ein hoher, luftdicht geschlossener Blechzylinder, der unten einen Hordenrost trägt, auf dem sich, nach oben an Korngröße abnehmend, sauber gewaschener, poröser Koks befindet. Am Deckel ist eine Berieselungsbrause, über dem Boden ein Wasserablauf angebracht. Das noch warme, verunreinigte Gas tritt unten im Skrubber ein, passiert nach aufwärts streichend die Koksfüllung, wobei es sich dem herabrieselnden Wasser entgegengesetzt bewegt. Hierbei läßt es Teerteilchen, feinen Staub und andere Verunreinigungen an dem schwammigen Koks hängen, gleichzeitig wird es bis auf die Wassereintrittstemperatur abgekühlt.

Nach dem Verlassen des Skrubbers durchstreicht das Gas, ebenfalls unter plötzlichem Richtungswechsel, einen Wasserabscheider, wo es mitgerissene Wassertröpfchen an den Wänden niederschlägt; das Wasser wird aufgefangen und abgeleitet.

Um das immerhin noch feuchte Gas, das in diesem Zustande leicht zur Zerstörung des Eisens in den Leitungen oder in der Maschine Veranlassung geben könnte, vollständig zu trocknen, wird in die Anlage noch ein Sägemehltreiber eingefügt. Er besteht aus einem flachen eisernen Kasten mit leicht abheb- barem Deckel. In diesem Kasten stehen mehrere niedrige mit Sägemehl oder Spänen gefüllte Horden übereinander. Das Gas tritt oben ein und verläßt den Reiniger am Boden wieder, nachdem es dank der Eigenschaft des Holzmehles, begierig Wasser aufzunehmen, nahezu vollständig getrocknet und gereinigt worden ist. Von hier aus geht nun das Gas in den Gassammler, von wo es zum Betriebe der Maschine oder zu anderen Zwecken entnommen wird.

Der Gassammler ist ein einfacher Behälter aus Stahlblech und nur mit dem Gas-Ein- und Austrittsstutzen versehen. Er befindet sich in der Regel direkt unter der Maschine, je größer der Gasbehälter ist, ein um so größerer Gasvorrat steht der Maschine zur Verfügung und um so leichter kann sie plötzliche Belastungsstöße aufnehmen.

Wie aus dieser Beschreibung hervorgeht, herrscht während des Betriebes in sämtlichen Apparaten und Leitungen der Sauggasanlage ein gewisser Unterdruck, es ist daher auch nicht möglich, daß während des Betriebes, falls Undichtheiten entstehen, giftige Gase nach außen treten können.

Bei der Vergasung stickstoffhaltiger Brennstoffe, wie Steinkohle, Braunkohle oder Torf in der geschlossenen Retorte, wird ein großer Teil des Stickstoffes in Form von Ammoniak abgespalten und kann gewonnen werden. Verbrennt man dagegen diese Stoffe auf dem Roste bei ungehindertem Luftzutritte oder werden sie im Generator vergast, so dissoziiert das Ammoniak wieder in Stickstoff und Wasserstoff und die Gewinnung dieses wertvollen Nebenproduktes ist ausgeschlossen. Wird aber dafür gesorgt, daß der Prozeß im Generator bei einer nach Möglichkeit niederen Temperatur vorstatten geht und gleichzeitig die entstehenden Gase so rasch als möglich aus der Zone hoher Temperatur fortgeschafft werden, so bleibt ein großer Teil des Ammoniaks unzerlegt und kann gewonnen werden. Dies bedeutet

eine wichtige Ausgestaltung dieses Generatorprozesses, der in der glücklichsten Weise von *Mond* für Braunkohlen und von *Frank* und *Caro* für Torf gelöst wurde.

Wendet man dieses Verfahren zur Verarbeitung stickstoff- und stark sauerstoffhaltiger organischer Substanzen, wie z. B. Torf, dessen Stickstoffgehalt in der Trockensubstanz bis zu 4% betragen kann, städtische Abfälle (Müll) usw. an, so wird nur dann der Stickstoff in Form von Ammoniak erhalten, wenn eine Trennung der Entgasung und Vergasung nicht vor sich geht, vielmehr während der ganzen Verarbeitung sowohl Luft wie auch Wasserdampf im Überschusse mit dem Material in Berührung kommen, und zwar zweckmäßig unter Druck.

Das Verfahren wird in Generatoren ausgeführt, denen das Gemenge von Luft mit einem Überschusse von Wasserdampf in allen Teilen zugeführt wird. Die Menge des angewendeten Wasserdampfes soll nicht weniger wie eine halbe Tonne pro Tonne (1000 kg) des zu verarbeitenden Materiales betragen, der Druck soll zweckmäßig nicht unter 250 mm Wassersäule sein. Dieser von *Caro* konstruierter Generator zur Gewinnung von Ammoniak und Kraftgas aus Torf (Abb. 13), D. R.-P. 238.829, arbeitet folgendermaßen:

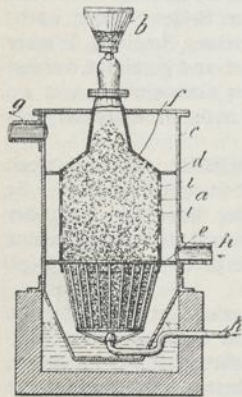


Abb. 13. Torfsgenerator nach Caro.

In den Generator *a* führt man das zu behandelnde Material durch die Beschickungsöffnung *b* ein, die mit dem Generator so verbunden ist, daß bei der Beschickung Luft nicht mit hineintreten kann, was durch einen doppelten Verschluß leicht ausführbar ist. Dieser Generator ist mit einer Ummantelung *c* versehen, derart, daß der mittlere Teil des Generators gegen den oberen und gegen den unteren Teil des Ummantelungsraumes durch Querwände *d* und *e* abgeschlossen werden kann. Der obere Teil des Generators ist mit Öffnungen *f* zur Ableitung der entweichenden Gase versehen, die dann durch den Auslaß *g* abgeführt werden können. Doch kann auch der Auslaß direkt mit dem Generator in Verbindung stehen. Durch die Zuleitung *h* wird in den mittleren Mantelraum das Gemenge aus Luft mit einem

Überschusse von Dampf eingeleitet, das durch die Öffnungen *i* an vielen Stellen in das im Inneren befindliche Torfmaterial eindringen kann, während durch die untere Leitung *k* ein ebensolches Dampfluftgemenge in den unteren Teil des Generators, dessen Wandung hier rostartig gestaltet ist, in das Material eingeführt wird, nachdem es zu Beginn des Prozesses in diesem unteren Teile entzündet wurde. Nach unten wird der Körper des ganzen Generators durch Wasser abgeschlossen.

Sobald der Prozeß im Gange ist, wird in dem unteren Teile das entgaste, im wesentlichen aus Kohlenstoff bestehende Material mit Hilfe von heißem Wasserdampf zur Vergasung gebracht. Die beigemengte Luft veranlaßt die Verbrennung und mithin Erhitzung eines Teiles des Torfes, die sich auf die oberen Schichten überträgt. Das erwähnte Dampfluftgemenge tritt auch durch zahlreiche Öffnungen *i* in den oberen Teil der Beschickungsmasse ein und bewirkt die Vergasung derart, daß der Stickstoff in seiner Hauptmasse in Ammoniak umgewandelt wird, das mit den dabei entstehenden brennbaren Gasen durch die Öffnungen *j* und den Abzug *g* entweicht und dann zu den Ammoniakabsorptionsvorrichtungen geführt wird, während die nicht absorbierten brennbaren Gase der Verwendung als Leucht-, Heiz- oder Motorgase zugeführt werden können.

Dieses Verfahren, das schon praktisch erprobt wurde und sich ebensogut für stickstoffreiche Braunkohle und Schiefer, als für stickstoffreichen Torf eignet, gestattet mithin in glücklicher Weise, die Vorteile der trockenen Destillation in der Retorte mit dem Generatorprozeß zu vereinigen, wobei allerdings kein Koks erhalten wird, weil — wie in jedem Generator — schließlich das gesamte aufgegebene Material verbrennt. Besonders wertvoll ist aber das *Frank-Caro-Mondsche* Verfahren für die Torfvergasung, weil es nicht nur die Gewinnung eines guten Kraftgases neben einer beträchtlichen Ausbeute an Ammoniak, sondern auch die Vergasung von relativ noch sehr nassem Torf ermöglicht. Von dem im Torfe in den Generator eingeführtem Stickstoff werden 70 bis 80% in Form von Ammoniak gewonnen, außerdem ist es möglich, selbst Torf mit 50 bis 55% Wasser zu vergasen, allerdings wenigstens teilweise auf Kosten der Heizkraft des Gases. Da nun die Schwierigkeit jeder Verwendung des Torfes in größerem Umfange zu Heizzwecken nur in der Beschaffung der genügend großen Mengen trockenen Torfes mit 20 bis 25% Wasser liegt, bedeutet dieses Verfahren einen wesentlichen Fortschritt, weil

es eben möglich ist, auch nassen Torf zu vergasen und die Lufttrocknung des Torfes bis auf 50% selbst in sehr ungünstigen Jahren immer möglich sein wird.

5. Das Wassergas.

Die Darstellung des unter dem Namen „Wassergas“ bekannten Gasgemenges beruht auf der folgenden Tatsache: Wirkt Wasserdampf auf glühende Kohle ein, so entzieht der Kohlenstoff dem Wasser Sauerstoff, mit dem er sich zu Kohlenoxyd vereinigt, und Wasserstoff wird frei:



Kohlenstoff Wasser Kohlenoxyd Wasserstoff.

Man erhält mithin ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff, das weiter geleitet, am Orte des Verbrauches mit Sauerstoff bzw. Luft gemengt und verbrannt wird. Da besonders der Wasserstoff unter bedeutender Wärmeentwicklung verbrennt, so liefert das Wassergas eine sehr heiße Flamme, doch leuchtet diese nicht, sondern wird nur durch das verbrennende Kohlenoxyd bläulich gefärbt. Durch Karburatation oder unter Verwendung der *Auerschen* Glühkörper kann jedoch auch das Wassergas zur Beleuchtung verwendet werden. Übrigens ist das Wassergas niemals ein reines Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd, sondern es enthält immer auch noch andere Gase, besonders Äthan, Methan, Stickstoff und Kohlensäure beigemengt.

Die Darstellung des Wassergases kann nach zwei Verfahren erfolgen, die sich hauptsächlich durch die dabei verwendeten Apparate unterscheiden, während das Prinzip das gleiche bleibt. Bei dem älteren und heute kaum mehr angewendeten Verfahren wird in geschlossenen Retorten zuerst durch Feuerung von außen Kohle erhitzt, worauf Wasserdampf eingeleitet wird, der sich dann in der oben angeführten Weise zerlegt.

Bei dem zweiten, allgemein üblichem Verfahren wird zunächst in einem Generator besonderer Konstruktion durch Verbrennen eines Teiles des eingetragenen Brennstoffes (Anthrazit oder Koks) der übrige Teil des Brennmaterials auf 1000 bis 1200° erhitzt, dann die Luft abgesperrt und nun Wasserdampf eingeleitet. Den ersten Teil des Prozesses bezeichnet man als „*Heißblasen*“, den zweiten als „*Gasmachen*“. Hat sich die glühende Kohle soweit abgekühlt, daß die vorhandene Temperatur nicht mehr zur Zersetzung des Wasserdampfes ausreicht, so wird wieder mit dem

Heißblasen begonnen, denn die Reaktion zwischen Kohle und Wasser ist ein Vorgang, der unter Wärmebindung verläuft.

Der zur Erzeugung von Wassergas häufig benützte Apparat der Europäischen Wassergas-Aktiengesellschaft, der unter anderen auch in Essen und Witkowitz verwendet wird, besitzt nach v. Langer und Börnstein die folgende Einrichtung:

Der durch das Schieberventil *V* (Abb. 14) regulierbare Dampf tritt bei *D* in den mit Koks gefüllten Generator, das entstehende Wassergas wird unten aus dem Generator abgeleitet, wo ihm auch die Verbrennungsluft zugeführt wird. Hierbei könnte die Gefahr eintreten, daß mit dem Wassergase auch Luft in den

Skrubber und Generator geblasen wird, die, sobald der Windschieber nicht gut schließt, mit dem Wassergase nach *A* gelangen könnte, solange das Wassergas dort nicht eine höhere Pressung besitzt, als die Luft in der Windleitung, was zu Beginn und am Ende des Gasmachens der Fall ist. Während der übrigen Zeit der Gas-Erzeugung würde das Wassergas vermöge des Überdruckes in die Windleitung treten und dort ein explosives Gemenge bilden, das, in den anderen Generator geblasen, dort die schlimmsten

Explosionen hervorrufen müßte. Zur Verhütung beider Fälle ist der wassergekühlte Schieber *S* vorhanden, welcher den Windkanal stets absperrt, sobald der Gaskanal offen ist und umgekehrt. Unterhalb der Windeinströmung *W* ist in die Windleitung eine Drosselklappe *d* eingebaut, welche geschlossen wird, sobald der Schieber den Gaskanal öffnet. Dadurch ist der Wind doppelt abgesperrt und genügende Sicherheit vorhanden, um mit hoher Windpressung arbeiten zu können. Werden die Schieberflächen undicht, so kann während des Umsteuerns eine Mischung von Gas und Luft eintreten, welche dann sofort bei den Öffnungen austritt und explodiert.

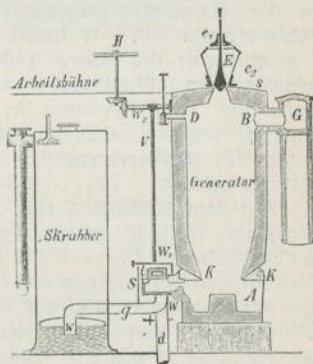


Abb. 14. Wassergas-Apparat der Europ. Wassergas-A.-G.

Um die Schlacke leicht entfernen zu können, ist ein Kühlring K am Generator vorhanden, an welchen sie sich ansetzt. Da die Flächen des Kühlringes durch frisches, zufließendes Wasser kalt gehalten werden, ist die Schlacke hier leicht abzulösen. Die Brennstoffsäule bildet unterhalb des Kühlringes einen Kegel und läßt den ringförmigen Raum A frei, wodurch während des Warmblasens eine gleichmäßige Windverteilung eintritt. Wird Wassergas erzeugt, so tritt es in den Raum A ebenfalls gleichmäßig ein und erhält den Druck konstant. Während des Warmblasens ist der Oberteil des wassergekühlten Schiebers so gestellt, daß der Windkanal mit dem Generator verbunden ist, die Drosselklappe d ist offen, ebenso das Generatorgasventil G ; geschlossen ist der Gasausströmungskanal g in den Skrubber und das Schieberventil V . Während des Gasmachens ist G und d geschlossen; der obere Teil des wassergekühlten Schiebers schließt den Windkanal und stellt die Verbindung vom Generator zum Skrubber h ; V ist geöffnet. Die Verbindung zwischen Gasbehälter und Generator ist sodann nur durch den Wasserverschluß im Skrubber w , welcher 100 mm beträgt, gestört.

Auf dem Schieber S sind zwei Ständer t aufgeschraubt, in denen eine Welle W' gelagert ist, sie steht mit der Steuerwelle W_2 in Verbindung. Die auf W' befindlichen Hebel bewegen den Oberteil von S , besorgen das Öffnen und Schließen von d und des Schiebers in V . Ein auf W_2 aufgekeilter Hebel besorgt das Öffnen und Schließen des Generatorgasventiles. W_2 wird durch das Handrad H gedreht. Die Anordnung ist so getroffen, daß durch die Drehung von H nach einer Seite der Oberteil von S den Windkanal schließt und den Gaskanal öffnet. Gleichzeitig wird d und G geschlossen und der Schieber von V geöffnet. Durch eine Drehung nach der anderen Seite wird der obere Teil von S den Gaskanal schließen, den Windkanal öffnen, gleichzeitig wird d und G geöffnet und der Schieber von V geschlossen. Der Arbeiter hat somit nur H entsprechend zu drehen, um den Apparat entweder auf Warmblasen oder auf „Gasmachen“ zu stellen. Durch Unvorsichtigkeit des Arbeiters kann mithin kein Unfall geschehen. Der Fülltrichter E ist so eingerichtet, daß, wenn e_1 geöffnet ist, e_2 geschlossen bleibt; wird e_1 geschlossen, so kann e_2 geöffnet werden. Es tritt also bei jeder Entleerung des Fülltrichters immer nur eine solche Menge Generatorgas aus, als der Fülltrichter zu fassen vermag.

Um den Generator in Betrieb zu setzen, werden darin zunächst auf ein Holzfeuer etwa 700 kg Koks gefüllt, worauf sofort mit etwa 500 mm Pressung, im Raume A gemessen, geblasen wird. Nun wird mit der Beschickung rasch fortgefahren, wobei im gleichen Maße, wie die Brennstoffsäule höher rückt, auch der Winddruck gesteigert wird. Sind die Generatoren gefüllt, was etwa 1½ Stunden erfordert, so muß die Windpressung schon 400 mm Wassersäule betragen.

Die sich zuerst bildenden Gase sind mit Luft gemengt. Sobald sie die nötige Beschaffenheit erlangten, entzünden sie sich an dem Kohlenfeuer auf den Rosten der Kessel, wohin man sie leitet, um sie zur Heizung zu verwenden. Sobald nach der Füllung der Generatoren die Schieber, welche die Leitung zum Gasometer absperrten, geöffnet sind, kann mit der Erzeugung von Wassergas begonnen werden. Dann wird abwechselnd fünf Minuten Gas gemacht, d. h. Dampf eingeblasen und zehn Minuten warm geblasen. Zwei solcher Generatoren von je 10 m³ Inhalt lieferten in Witkowitz an einem Tage aus 24.160 kg Koks 17.760 m³ Wassergas.

Wie erwähnt, währt das Warmblasen bei dieser Konstruktion immer 10 Minuten, während nur fünf Minuten lang Gas gemacht werden kann. Innerhalb 24 Stunden dient der Generator daher nur durch 8 Stunden zum Gasmachen, was als verhältnismäßig wenig zu bezeichnen ist. *Dellwik* und *Fleischer* empfahlen daher, das Warmblasen so zu gestalten, daß durch Einblasen einer größeren Luftmenge bezw. Anwendung von Druck die Verbrennung befördert und die Periode des Warmblasens abgekürzt wird. Das Warmblasen dauert hier (D. R.-P. 105.511) auch nur 1 bis 2 Minuten, worauf 5 bis 7 Minuten lang Wassergas erzeugt werden kann. Innerhalb 24 Stunden kann daher der Generator etwa 20 Stunden zur Gaserzeugung benützt werden und es entfallen nur 4 Stunden auf das Warmblasen und Umsteuern, wodurch natürlich die Ökonomik des Verfahrens bedeutend erhöht wird.

Das im *Dellwik-Fleischer*schen Generator erzeugte Wassergas besitzt nach *Lunge* die folgende Zusammensetzung:

Kohlensäure	4·65%
Kohlenoxyd	39·65%
Schwere Kohlenwasserstoffe	0·05%
Methan	0·82%
Wasserstoff	50·80%
Sauerstoff	0·20%
Stickstoff	3·83%

Eine Mittelstellung zwischen Wassergas und dem Generatorgase, dessen Darstellung und Eigenschaften wir schon besprochen haben, nimmt das sogenannte *Halbwassergas*, auch *Mischgas*, *Dawsongas* oder *Generatorwassergas* ein. Es wird erhalten, indem man auf die im Generator befindliche, glühende Brennstoffmasse ein Gemenge von Wasserdampf und Luft einwirken läßt, ist also nahezu mit dem Mondgas identisch. Das Halbwassergas enthält weniger Wasserstoff als Wassergas und entwickelt deshalb auch weniger Hitze. Doch liegt ein sehr wesentlicher Vorteil darin, daß es in sehr einfacher Weise und vollständig kontinuierlich hergestellt werden kann. Denn indem neben Wasserdampf gleichzeitig Luft zugeführt wird, verbrennt stets ein Teil der Kohle und liefert jene Wärmemenge, die erforderlich ist, die Kohle unausgesetzt glühend zu erhalten, während sie durch die Einwirkung des Wasserdampfes, bezw. durch die Bildung von Wassergas abgekühlt wird.

Das Wassergas besitzt zahlreiche gute Eigenschaften, unter denen die sehr heiße Flamme, die geringen Kosten und die Einfachheit der Herstellung besonders hervorzuheben sind. Als Nachteil ist dagegen die durch den Gehalt an Kohlenoxyd bedingte enorme Giftigkeit des Gases anzusehen. Das Gas selbst ist geruchlos, bei Ausströmungen verrät es sich daher nicht sofort, wie das Steinkohlengas. Um daher Rohrgebrechen bemerkbar zu machen, pflegt man es dort, wo es an Konsumenten abgegeben wird, durch Beimengung stark riechender Verbindungen zu „parfumieren“. Zu diesem Zweck wurde früher allgemein eine 10% ige alkoholische Lösung von Äthylmercaptan, eine quecksilberhaltige organische Verbindung, die einen ungemein widerlichen, äußerst starken und anhaltenden Geruch besitzt, verwendet. 0.5 l einer solchen Lösung reichen zur Parfumierung von 35.000 m³ Wassergas hin. In neuerer Zeit verwendet man zu diesem Zwecke die leichten Kohlenwasserstoffe, die sich beim Komprimieren von Ölgas abscheiden.

Für Glühlichtbeleuchtung ist das Wassergas, wie dies in zahlreichen Städten Amerikas der Fall ist, sofort verwendbar. Soll es jedoch direkt mit leuchtender Flamme brennen, so muß es „karburiert“ werden, man versteht darunter die Einführung kohlenstoffreicher Kohlenwasserstoffe, die in der Flamme zunächst unter Ausscheidung von Kohlenstoff zerfallen. Meist benützt man für diesen Zweck Produkte der Erdöldestillation, die genügend flüchtig sind.

6. Erdgas, Erdöl und Erdwachs.

An zahlreichen Punkten der Erde treten gasförmige, flüssige und feste Verbindungen auf, die nahezu ausschließlich aus Kohlenwasserstoffen bestehen und schon dadurch auf einen gemeinschaftlichen Ursprung hinweisen. Besondere technische Bedeutung besitzt unter diesen Vorkommen vor allem das Erdöl, Naphtha oder Petroleum genannt, weil bei seiner technischen Verarbeitung eine Reihe hochwertiger Stoffe gewonnen wird, die zu Beleuchtungszwecken, als Betriebsmittel für Motoren und als Schmiermaterialien dienen. Auch das Erdwachs oder Ozokerit spielt heute eine wichtige Rolle in der Technik und das Erdgas wird dort, wo es in größeren und konstanten Mengen der Erde entströmt, ebenfalls genutzt.

a) Erdgas.

Gemenge gasförmiger Kohlenwasserstoffe treten überall dort auf, wo Erdöl vorkommt. Sie entströmen teils natürlichen Spalten, teils wurden sie erbohrt und zeichnen sich häufig dadurch aus, daß sie unter sehr großem Druck stehen. Die „heiligen Feuer“ der Parsen in der Nähe Bakus sind solche natürliche Erdgasvorkommen; ähnliche, jedoch schwächere Gasquellen wurden in Galizien, Rumänien, Italien, im Elsaß, in England usw. beobachtet. Die großartigsten Erdgasquellen besitzt jedoch Nordamerika in Ohio, West-Pennsylvanien, besonders in der Umgebung von Pittsburg, im Alleghanydistrikte im Staate New-York, bei Indianapolis und Cincinnati.

Das Gas wird dort ähnlich wie das Erdöl gewonnen. Man treibt ein Bohrloch in den Boden bis in die gasführende, meist aus porösem Gesteine bestehende Schicht, versieht das Bohrloch, das in der Regel mit einem Stahlrohre ausgekleidet wird, mit einem Verschlusse und setzt an diesem die Ableitungsrohre an. Einzelne dieser Brunnen lieferten bis zu 320.000 m^3 Gas pro Tag, doch ist die Ergiebigkeit durchaus nicht immer gleich. Sie schwankt mit den Barometerständen derart, daß bei sinkendem Luftdrucke eine größere Gasmenge entweicht. Selbstverständlich sinkt in vielen Fällen die Ergiebigkeit der Gasquellen mit der Dauer der Benützung und vielfach sind auch schon Fälle gänzlicher Erschöpfung vorgekommen.

Die Erdgase bestehen zum allergrößten Teile aus Sumpfgas (Methan), dessen Menge meist mehr als 90% beträgt. Daneben

ist meist auch Wasserstoff, dann Äthylen, Kohlenoxyd, Kohlensäure usw. vorhanden, doch ist, wie erwähnt, die Hauptmenge stets das Methan. Die Zusammensetzung einiger Erdölvorkommen veranschaulichen die folgenden Zahlen.

	Ohio	Indiana	Pennsylvanien
Wasserstoff	1·64	1·20	22·50
Methan	93·35	93·58	60·27
Äthylen	0·35	0·15	6·80
Kohlenoxyd	0·41	0·60	Spur
Kohlensäure	0·25	0·30	2·28
Sauerstoff	0·39	0·55	0·83
Stickstoff	3·41	3·42	7·32
Schwefelwasserstoff . .	0·20	0·20	—

Der Heizwert dieser Gase ist sehr bedeutend und ihr hoher technischer Wert bedingte ihre steigende Verwendung. Wie sehr die Erdgasproduktion zugenommen hat, geht am besten aus den folgenden Zahlen hervor, die den Wert der Erdgasförderung in den Vereinigten Staaten angeben. Er betrug:

im Jahre 1900	über 32 Millionen Dollars,
„ „ 1901	„ 27 „ „
„ „ 1902	„ 30 „ „
„ „ 1903	„ 35 „ „
„ „ 1904	„ 38 „ „
„ „ 1905	„ 41 „ „
„ „ 1906	„ 46 „ „

Die Leuchtkraft der Erdgase ist etwa halb so groß, wie die des Steinkohlengases, der Heizwert dagegen etwa um ein Drittel größer. Um das Gas direkt zu Beleuchtungszwecken geeignet zu machen, wird es karburiert, indem man ihm die Dämpfe leicht flüchtiger Kohlenwasserstoffe, meist Gasolin oder Benzin beimengt. Ursprünglich machte der oft gewaltige Druck, unter dem diese Gase ausströmen, Schwierigkeiten, doch wendete man später Gasdruckregulatoren an, welche nicht nur den Gasdruck auf das zweckentsprechende Maß herabsetzen, sondern auch die unvermeidlichen Verluste wesentlich verringern. Diese Verluste waren früher, bald nach der Erschließung dieser Erdgasquellen, oft sehr bedeutend, wohl auch deshalb, weil man zunächst an die Möglichkeit der Erschöpfung dieser Gasquellen überhaupt nicht dachte und daher oft geradezu verschwenderisch damit umging. Man hat berechnet, daß in der kurzen Zeit von

nur vier Jahren nach Erschließung der pennsylvanischen Gasquellen Erdgas im Werte von mehr als 82 Millionen Mark ungenutzt verloren ging.

Das den Bohrlöchern entströmende Gas steht häufig unter sehr hohem Drucke, der bis zu 20 Atmosphären beträgt. Auch diesen Umstand machte man sich zunutze, indem man diese natürlichen Gasvorkommen nicht nur zu Heizzwecken, sondern auch zur Erzeugung von Eis verwendete. Bekanntlich erwärmt sich ein Gas, wenn man es stark zusammendrückt. Läßt man es dann, nachdem es abgekühlt ist, expandieren, so benötigt es, um wieder einen größeren Raum einzunehmen, Energie, die es der Umgebung in Form von Wärme entzieht. Je stärker nun ein Gas zusammengepreßt war, desto mehr Wärme wird es binden, wenn es sich ausdehnt, und die Wärmebindung kann soweit gehen, daß überhaupt die tiefsten, gegenwärtig erreichbaren Temperaturen dadurch erzielt werden. Auf diesem Prinzip, das wir später, bei Erörterung der Industrie der Gase noch eingehender besprechen werden, beruht beispielsweise die Erzeugung der flüssigen Luft und auch die Eismaschinen, einerlei, ob sie Kohlensäure, Ammoniak oder schwefelige Säure verwenden, arbeiten danach. Es ist daher auch leicht erklärlich, wieso man die natürlichen, unter bedeutendem Drucke stehenden Gasvorkommen zur Erzeugung künstlicher Kälte heranziehen kann, um dann erst das brennbare Gas in die Rohrleitungen nach den Heizanlagen zu führen.

b) Erdöl.

Die wichtigsten Fundstätten des Erdöles liegen in Europa in den Karpathen, und zwar an ihren nördlichen Ausläufern in Galizien, in Kaukasien, Rumänien und in Deutschland im Gebiete von Wietze in Hannover. Nordamerika hat ausgedehnte Erdölvorkommen in Pennsylvanien und Ohio, Südamerika in Mexiko, Brasilien, Argentinien usf. In Asien wurde Erdöl in Sibirien, Persien, Belutschistan usw., in Afrika in Ägypten, Transvaal und im Inneren des Kontinents, in Australien auf der Yorke-Halbinsel und auf Neuseeland gefunden. Wir sehen also schon aus dieser flüchtigen Aufzählung, daß das Erdöl eigentlich sehr verbreitet ist, allerdings ist nur ein Teil dieser Vorkommen so beschaffen, daß er die dauernde Nutzung ermöglicht. Als Hauptproduzenten stehen seit 1860, in welchem Jahre die Gewinnung und Verarbeitung des Erdöles in größerem Umfange begann,

die Ölfelder von Pennsylvanien und Baku an der Spitze, neben ihnen haben auch Rumänien, Galizien, Britisch-Indien, Deutschland und Japan als Erdölproduzenten Bedeutung gewonnen.

Das Erdöl besitzt im ursprünglichen, nicht raffiniertem Zustande eine dunkle, schwarzbraune oder rotbraune Färbung, meist mit eigentümlicher, grünlicher Fluoreszenz. Es ist leichter als Wasser, das spezifische Gewicht schwankt zwischen 0.78 und 0.97. Frisch gewonnenes Erdöl sendet schon bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige und die am leichtesten siedenden Bestandteile aus, manche Sorten erstarren bei längerem Stehen durch Ausscheidung der bei gewöhnlicher Temperatur festen Anteile zu einer butterartigen Masse.

Wird Erdöl der Destillation unterworfen, so beginnt es meist schon bei niederer Temperatur, zwischen 40 und 60°, zu sieden und es destilliert eine farblose, leicht bewegliche und eigentümlich riechende Flüssigkeit über. Der Siedepunkt bleibt aber nicht konstant, sondern er steigt langsam an und die letzten flüchtigen Anteile gehen erst bei einer Temperatur von etwa 400° über, im Destilliergefäße hinterbleibt dann ein Rückstand, der eine pechähnliche oder kohlige Beschaffenheit besitzt.

Schon daraus ergibt sich, daß das Erdöl durchaus keine homogene Flüssigkeit ist, sondern daß wir es als ein Gemisch verschiedener Verbindungen ansehen müssen. Nähere Untersuchungen haben dann gelehrt, daß das Erdöl fast ausschließlich aus den beiden Elementen Kohlenstoff und Wasserstoff besteht; Sauerstoff ist, im Gegensatz zur Zusammensetzung der meisten fossilen Brennstoffe, nicht oder nur ausnahmsweise vorhanden.

Die Chemie kennt eine sehr große Zahl von Verbindungen, die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, eine haben wir schon wiederholt erwähnt, es ist dies das Grubengas, Sumpfgas oder Methan. Man bezeichnet diese Verbindungen als *Kohlenwasserstoffe* und auch das Erdöl besteht fast ausschließlich aus solchen Körpern, die sich vom Methan nur durch einen Mehrgehalt an Kohlenstoff und Wasserstoff unterscheiden, womit allerdings auch andere Eigenschaften verknüpft sind. Alle im Erdöle vorkommenden Kohlenwasserstoffe bilden in ihrer Aufeinanderfolge, wenn wir sie dem Kohlenstoffgehalte nach ordnen, eine Reihe, in der sich jedes höhere Glied von dem nächst niederen durch einen Mehrgehalt von einem Atom Kohlenstoff und zwei Atomen Wasserstoff unterscheidet.

Das Methan besitzt die Formel CH_4 , d. h. es besteht aus einem Atom Kohlenstoff und vier Atomen Wasserstoff. Das nächste Glied dieser Reihe, die man auch als jene der *gesättigten* oder *Grenzkohlenwasserstoffe* bezeichnet, enthält, wie erwähnt, um ein Kohlenstoffatom und zwei Wasserstoffatome mehr, seine Formel lautet mithin C_2H_6 . Diese gleiche, gesetzmäßige Zunahme zeigen alle folgenden Glieder, weshalb man auch alle Angehörigen dieser Reihe durch die allgemeine Formel $C_n H_{2n+2}$ ausdrücken kann.

Die Anfangsglieder dieser Reihe, bis zu jenen, die vier Atome Kohlenstoff enthalten, sind Gase, welche sich um so leichter verdichten lassen, je kohlenstoffreicher sie sind. Diesen folgen Verbindungen, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, ihr Siedepunkt liegt um so höher, je mehr Atome Kohlenstoff sie enthalten. Die höheren Glieder endlich, etwa vom Hexadekan $C_{16}H_{34}$ aufwärts, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest.

An der Zusammensetzung des Erdöles nehmen zahlreiche Glieder dieser Reihe teil. Die entzündlichen Gase bestehen aus Äthan und Propan; Methan, das Anfangsglied, konnte nicht in allen Erdölen nachgewiesen werden. Ferner sind vorhanden Butan, Pentan, Hexan, Heptan und Oktan, außerdem aber auch noch einzelne höher molekulare Glieder. Doch nicht jedes Erdöl enthält alle diese Verbindungen und in der Regel herrschen einzelne derselben, so besonders Pentan und Hexan, bedeutend vor.

Doch sind auch Erdöle bekannt, wie die in Kaukasien und Galizien gewonnenen, welche nicht aus Verbindungen der Reihe $C_n H_{2n+2}$, sondern aus Gliedern einer anderen Reihe, die nach der allgemeinen Formel $C_n H_{2n}$ zusammengesetzt ist, bestehen. Die Glieder dieser Reihe heißen *Olefine*, die Reihe selbst wird nach ihrem Anfangsgliede als *Äthylenreihe* bezeichnet. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß stets doppelt sovielen Wasserstoffatome als Kohlenstoffatome vorhanden sind. Die Unterschiede beider Reihen gehen am besten aus der folgenden Gegenüberstellung ihrer Anfangsglieder usw. hervor.

Sumpfgasreihe $C_n H_{2n+2}$.	Äthylenreihe $C_n H_{2n}$.
Methan CH_4	Äthylen C_2H_4
Äthan C_2H_6	Propylen C_3H_6
Propan C_3H_8	Butylen C_4H_8
Butan C_4H_{10}	Amylen C_5H_{10}
Pentan C_5H_{12}	Hexylen C_6H_{12}

<i>Sumpfgasreihe</i> $C_n H_{2n} + 2$.		<i>Äthylenreihe</i> $C_n H_{2n}$.	
Hexan	$C_6 H_{14}$	Heptylen	$C_7 H_{14}$
Heptan	$C_7 H_{16}$	Oktylen	$C_8 H_{16}$
Oktan	$C_8 H_{18}$	Nonylen	$C_9 H_{18}$
Nonan	$C_9 H_{20}$	Dekatylen	$C_{10} H_{20}$
	usw.		usw.
Myricyl (Paraffin)	$C_{27} H_{56}$	Ceroten	$C_{27} H_{54}$
Ceryl „	$C_{30} H_{62}$	Melen	$C_{30} H_{60}$

Ferner wurden in manchen Erdölen Glieder der *Naphtthenreihe* $C_n H_{2n}$ nachgewiesen, z. B.:

Hexanaphten	$C_6 H_{12}$
Heptanaphten	$C_7 H_{14}$
Oktanaphten	$C_8 H_{16}$
Pentadekanaphten	$C_{15} H_{30}$
	usw.

Auch Glieder der *Benzolkohlenwasserstoffreihe* $C_n H_{2n} - 6$ kommen vor, z. B.:

Benzol	$C_6 H_6$
Toluol	$C_7 H_8$
Xylol	$C_8 H_{10}$
Durol	$C_{10} H_{14}$
Diäthyltoluol	$C_{11} H_{16}$

ferner Naphthalin, Anthrazen, Phenanthren usw. Auch sauerstoffhaltige Verbindungen sind als Bestandteile mancher Erdöle bekannt. Stickstoff ist meist in Mengen von rund 1%, Schwefel in sehr wechselnden Mengen vorhanden, es wurden Schwefelgehalte bis fast 2% beobachtet.

Gewöhnlich kommt das Erdöl in Hohlräumen eingeschlossen vor, und zwar gemeinsam mit gasförmigen Kohlenwasserstoffen, die dann sehr stark zusammengedrückt sind. In der Regel führen

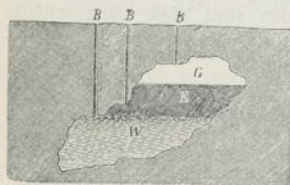


Abb. 15. Erdöllager im Durchschnitte.

solche Hohlräume auch Wasser, und dann nimmt naturgemäß das Wasser die tiefste, das Gas die höchste Stelle ein, während das Erdöl auf dem Wasser schwimmt. Liegt nun ein solcher Hohlraum in der Richtung seiner größten Ausdehnung schräg zur Erdoberfläche und wird ein Bohrloch niedergetrieben, so ist,

wie Abb. 15 veranschaulicht, sowohl der Fall denkbar, daß die Erdölschicht oder aber die Gas- oder die Wasserschicht getroffen wird. Im ersten Falle wird durch den Druck der Gasmassen das Erdöl, im letzten zunächst das Wasser und dann erst das Erdöl emporgetrieben. Trifft das Bohrloch aber nur das Gas, so entweicht dieses mit großer Gewalt und diesem Umstande verdanken die Gasbrunnen in den Petroleumgebieten ihre Entstehung. Ein Teil dieser Gase bleibt auch im Erdöle gelöst und entweicht langsam bei gewöhnlicher, rascher bei höherer Temperatur, und dadurch ist die gewöhnlich sehr niedere Entflammbarkeit des Rohöles bedingt.

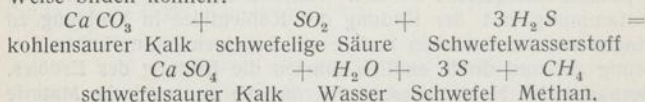
Hinsichtlich seines Vorkommens ist das Erdöl an keine bestimmte geologische Formation gebunden, doch ist es sehr verbreitet und wird deshalb auch an zahlreichen Punkten in größerer oder geringerer Menge gewonnen. Man findet es in sehr alten Formationen, wie in Amerika, im nördlichen Deutschland tritt es dagegen in jungen Formationen auf. Darin zeigt es also ein ganz verschiedenes Verhalten gegenüber der Steinkohle, und dieser Unterschied ist um so größer, da sich auch nirgends eine eigentliche Petroleumschicht erkennen läßt. Vielmehr erfüllt das Erdöl die vorhandenen Höhlen und Klüfte des Erdinneren, füllt die Poren von Sandlagen aus und durchsetzt auch lockere Gesteine. Damit hängt auch die Erscheinung zusammen, daß selbst auf Gebieten von relativ sehr kleinem Umkreise das Erdöl durchaus nicht stets in der gleichen Tiefe erbohrt wird.

Über die *Entstehung* des Erdöles sind die verschiedensten Hypothesen aufgestellt worden. Während einzelne Forscher seine Abstammung mit der Bildung der Kohlenflöze in Einklang zu bringen suchten, nahmen andere wieder einen animalischen Ursprung an, und dritte endlich führten die Bildung des Erdöles, überhaupt der Kohlenwasserstoffe, auf die unorganische Materie zurück.

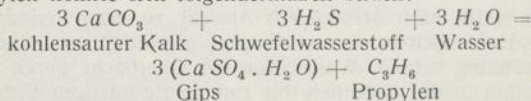
So sollte nach *Mendelejeffs* Ansicht zu einer Periode, als sich die Erde noch in einem weniger vorgeschrittenen Stadium der Abkühlung befand, Wasser von der Oberfläche durch Risse und Spalten in das Erdinnere bis zum feurig-flüssigen Erdkerne eingedrungen sein, wo aus der Wechselwirkung zwischen Wasser und Kohlenstoffeisen Kohlenwasserstoffe entstanden, denen das Erdöl seinen Ursprung verdankt. Diese Hypothese ist jedoch veraltet und hatte vom Anfange an viele Gegner, die, ganz abgesehen von triftigen Gründen rein chemischer Natur, auch den

wichtigen Vernunftsgrund zu ungunsten der *Mendelejffschen* Ansicht ins Treffen führten, daß es schwer erklärlich sei, wie das Wasser überhaupt bis zu dem glühenden Magma des Erdinneren vordringen konnte und nicht früher schon infolge der zunehmenden Temperatur in Dampf verwandelt wurde und wieder durch Erdrisse entwich.

E. Berthelot nahm an, daß sich im Erdinneren Alkalimetalle befinden, welche, wenn sie mit Kohlensäureverbindungen zusammentreffen, die Entstehung von Azetylären veranlassen. Diese spalten sich wieder beim Zusammentreffen mit Wasser, wobei Azetylen entsteht, welches sich unter bedeutendem Drucke und bei höherer Temperatur zu Benzol zu kondensieren vermag. Andererseits zerlegen die Alkalimetalle aber auch das Wasser, wobei Wasserstoff austritt, und dieser soll dann mit dem Azetylen die Kohlenwasserstoffe bilden. Der Umstand, daß sowohl in Meteoriten, als auch in Kometen in der Tat Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden konnten, schien eine Zeitlang eine wichtige Stütze dieser Hypothese zu werden, doch sind es andere Momente, welche ihr die Wahrscheinlichkeit und Lebensfähigkeit nehmen. Übrigens sei erwähnt, daß die Anschauung einer Entstehung des Erdöles aus anorganischen Stoffen auch in neuerer Zeit wieder Verfechter fand. So wies *H. Moissan* auf die Kohlenwasserstoffe hin, die bei der Einwirkung von Wasser auf Metallkarbide entstehen, und *K. Charitschkow* stellte eine Theorie auf, nach welcher sich Kohlenwasserstoffe durch Wechselwirkung von kohlensaurem Kalk, schwefeliger Säure und Schwefelwasserstoff in der folgenden Weise bilden können:



Propylen könnte sich folgendermaßen bilden:



doch ist auch diese Anschauung aus verschiedenen Gründen, die wir noch erörtern werden, nicht als zutreffend anzusehen.

Wie erwähnt, suchte man die Entstehung des Erdöles auch mit den Kohlenablagerungen in Zusammenhang zu bringen und führte einerseits zur Stütze dieser Anschauung den Umstand an,

daß das durch trockene Destillation gewonnene Produkt der Kohle, der Teer, mit dem Erdöle eine gewisse Ähnlichkeit besitzt, andererseits aber, daß das erste Glied jener Reihe von Kohlenwasserstoffen, aus denen die meisten Erdöle bestehen, das Methan, in den Kohlengruben ganz allgemein auftritt. Man stellte daher den Satz auf, das Erdöl sei durch trockene Destillation, etwa durch Erdbrände, aus Kohlenflözen entstanden, aber nicht wie der Teer, bei hoher Temperatur und niederem Druck, sondern umgekehrt, bei niederer Temperatur und hohem Druck. Diese Hypothese wird durch das Vorkommen des Erdöles in geologischer Hinsicht nicht nur nicht unterstützt, sondern geradezu widerlegt. Wäre nämlich diese Anschauung zutreffend, so müßte sich das Erdöl entweder gemeinsam mit der Kohlenformation vorfinden, oder es müßte doch nachweisbar sein, daß diese früher an Ort und Stelle vorhanden war und erst nachträglich zerstört wurde. Dagegen tritt das Erdöl, so besonders in Amerika, hauptsächlich in jenen Schichten auf, welche unter der Kohlenformation liegen, also älter sind als diese, und an vielen Orten wird es angetroffen, wo das frühere Vorhandensein von Kohle durchaus unwahrscheinlich ist.

Da sich nun sowohl die Ableitung des Erdöles von anorganischen Substanzen und von der Kohle, somit von Stoffen, die aus Pflanzen hervorgegangen sind, nicht als haltbar erwies, blieb nur der eine Ausweg, das Erdöl als Abkömmling animalischer Stoffe zu betrachten. In der Tat hat diese Anschauung sehr viel für sich. Sie wird nicht nur durch das Vorkommen des Erdöles in der Natur bekräftigt, sondern sie erfuhr auch durch das Experiment eine Bestätigung, und in jüngster Zeit haben sich auch andere Beziehungen ergeben, die diese Anschauung noch mehr zu festigen vermochten.

Eine feste Stütze für diese Hypothese bildet zunächst das Vorkommen und die Entstehung des Erdöles an der Küste des Roten Meeres. Diese besteht zum großen Teile aus mächtigen Korallenriffen, die auf der Landseite abgestorben sind, an denen die Korallenpolytypen aber auf der vom Meere bespülten Seite unausgesetzt weiter bauen. Wie jeder abgestorbene Korallenfels bildet auch dieser hier ein sehr löcheriges Material und in diesen Löchern scheidet sich fortwährend Erdöl ab. Die Eingeborenen machen sich dieses Vorkommen zunutze, indem sie Brunnen graben und das sich darin ansammelnde Erdöl durch Ausschöpfen gewinnen. Dieses Auftreten von Erdöl macht es im höchsten

Grade wahrscheinlich, daß es fortwährend aus den abgestorbenen Korallentieren, natürlich nur beim Zusammentreffen günstiger Umstände, unter denen die höhere Temperatur jener Gegenden eine wesentliche Rolle spielen dürfte, sich bildet, und es liegt der Schluß nahe, daß auch andere Meeresbewohner, wie Muscheln, Krebstiere usf., durch Zersetzung Erdöl liefern können.

Diese Anschauung mußte natürlich solange Hypothese bleiben, bis es gelang, den experimentellen Nachweis für ihre Richtigkeit zu erbringen, und dies ist *Engler* tatsächlich geglückt. Als *Engler* eine größere Menge von Fischen und Muscheln bei einem Drucke von 16 Atmosphären der trockenen Destillation unterwarf, erhielt er zwar ein Produkt, welches durch seine Eigenschaften mit dem Erdöle nichts gemeinsam hatte, durch trockene Destillation von Fetten, besonders von Tran unter dem gleichen hohen Drucke erhielt er aber ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, das in seiner Zusammensetzung große Ähnlichkeit mit dem Erdöle aufweist. Aus diesem Experimente zog nun *Engler* den Schluß, daß die Entstehung des Erdöles aus den Seetieren in der Weise erfolgt, daß zunächst die stickstoffhaltige Substanz vollständig zerstört wird, während das viel widerstandsfähigere Fett zurückbleibt und unter dem enormen Drucke der darauf lastenden Schichten und unter dem Einflusse der Wärme verseift, das heißt in Glycerin und freie Fettsäuren gespalten wird. Das Glycerin wird schließlich vom Wasser fortgespült, die freien Fettsäuren aber zerfallen durch Druck und Wärme in Wasser und Kohlenwasserstoffe. Die Natur dieser Kohlenwasserstoffe, ihre Zugehörigkeit zu der einen oder anderen Reihe wird durch das niemals konstante Verhältnis zwischen Druck und Temperatur beeinflusst.

Der Einwand, der ursprünglich gegen diese Theorie erhoben wurde, es sei schwer vorstellbar, wie sich so gewaltige Mengen von Seetieren an einem Orte ansammeln können, um die kolossalen Mengen Erdöl zu erzeugen, die oft ein einziges Bohrloch liefert, ist wohl nicht stichhältig. Man denke doch an den Ursprung der Kreidefelsen und der Korallenriffe. Es ist leicht begreiflich, daß ganze Meere mit ihrer gewaltigen Seefauna durch irgend einen äußeren Umstand austrockneten, wobei der Salzgehalt des Wassers fortwährend stieg, bis die gesamte Fauna endlich in der konzentrierten Mutterlauge zugrunde gehen mußte. Dieses Meeresgrab wurde mit Schlamm überdeckt und aus dem Fette der Kadaver bildete sich bei entsprechendem Drucke und der dann auch naturgemäß entstehenden höheren Temperatur das Erdöl.

In den letzten Jahren hat diese Anschauung eine bedeutungsvolle Stütze durch theoretische Betrachtungen *P. Waldens* gefunden. Erdöl ist nämlich optisch aktiv, d. h. es vermag die Ebene des polarisierten Lichtes abzulenken, und zwar nach links. Diese Fähigkeit, die zahlreiche organische Stoffe besitzen, hängt mit dem Vorhandensein eines sogenannten „asymmetrischen Kohlenstoffatoms“ zusammen, tritt jedoch nur bei natürlichen, nicht aber bei künstlich hergestellten organischen Stoffen oder bei Mineralien auf. Daraus ist zu folgern, daß das Erdöl nur aus Pflanzen oder Tieren entstanden sein kann. Das optische Drehungsvermögen kann durch gewisse äußere Einflüsse, so z. B. durch hohe Temperatur oder Einwirkung energischer Reagentien verloren gehen, wobei natürlich auch eine teilweise Zersetzung der ursprünglichen Verbindungen stattfindet. Das weist nun wieder darauf hin, daß sich das Erdöl nur durch Reaktionen bilden konnte, die bei verhältnismäßig niedriger Temperatur, vielleicht aber unter sehr hohem Druck, unter allen Umständen jedoch mit sehr geringer Geschwindigkeit verlaufen.

Engler und *Höfer* faßten ihre Anschauungen über die Entstehung und Ansammlung des Erdöles in folgende Sätze zusammen:

1. Das Erdöl kann sowohl animalischen als auch vegetabilen Ursprunges sein; es können sowohl gerüstlose Tiere, ferner Sapropelite, als auch solche mit Gerüst (Schalen, Skeletten) das Urmaterial geliefert haben; in den meisten Fällen war das tierische Material maßgebend.
2. Die organischen Reste mußten bald nach ihrer Anhäufung von der Luft abgeschlossen werden, damit keine gewöhnliche Verwesung eintrat, bei welcher sich nur Gase bilden.
3. Die Gerüste der Tierleichen, soweit sie aus Kalziumkarbonat bestanden, wurden durch die Kohlensäure zerstört, welche sich bei dem Umwandlungsprozesse entwickelte.
4. Das Erdöl bildete sich in allen Zeitaltern der Erdgeschichte, in welchen organisches Leben vorhanden war. Die archaischen, versteinungsleeren Schichten sind ölfrei.
5. Das Erdöl konnte sich nur dort ansammeln, wo ein Entweichen nicht möglich war, es bildete sich eine primäre Lagerstätte. Ihre Bedeckung mit gas- und öldichtem Gesteine — meist der Tonfamilie angehörend — war deshalb eine Notwendigkeit.

6. Bei der Erdölbildung hat keine ungewöhnlich hohe Temperatur mitgewirkt und

7. sie erfolgte unter höherem Drucke.

8. Die Gärung hat bei der Bildung des Erdöles mitgewirkt.

9. Die Erdöllagerstätten sind teils ursprüngliche (primäre), teils sekundäre, durch Wanderung des primären Öls gebildet.

10. Die primären Lagerstätten sind Sedimentbildungen und den Nachbarschichten konkordant eingelagert.

11. Sollen sie ergiebig sein, so müssen sie einem porösen Gesteine angehören; die Poren nehmen das Öl auf, müssen jedoch so groß sein, um es leicht wieder abgeben zu können.

12. Die primäre Lagerstätte nimmt deshalb die Form des porösen Sediments an und bildet Flöze, Lager und Lager-schläuche.

13. Die sekundären Lagerstätten sind entweder Gänge (ausgefüllte Spalten), in welchem Falle der Bergbau ein erhöhtes Risiko hat, oder, falls sich das Öl bei der Wanderung in ein porenreiches Sedimentgestein ergoß, bezüglich der Form den primären Lagerstätten gleich. Auch Oberflächenlagerstätten sind fast immer sekundär.

14. Die Wanderung des Öles aus der ursprünglichen Lagerstätte konnte innerhalb der Spalten erfolgen; eine regionale Migration ist ausgeschlossen.

15. Die bewegende Kraft des Öles ist teilweise die Schwere, vorwiegend jedoch das eingeschlossene Gas; dieses bedingt auch die Ölspringer.

16. Die Erdöllagerstätten sind fast durchwegs marinen Ursprunges; sie sind Seichtwasser- oder Küstenbildungen und markieren ein allmähliches Sinken der Küste, bzw. eine positive Strandverschiebung.

17. Das Erdöl findet sich vorwiegend in Antiklinalen und besonders reich in deren kuppelartigen Erhöhungen. Der Antiklinalrücken wird häufig von Erdgas eingenommen, während sich in den Synklinalen Wasser, das gewöhnlich salzig ist, ansammelte; fehlt dieses, so können auch Synklinalen öföföhrend sein.

18. Die Ölergiebigkeit eines Brunnens hängt im geringen Maße vom Luftdrucke ab; steigt dieser, fällt jene.

19. Erdwachs, Asphalt (Erdpech) und Asphaltit sind durch teilweises Verdunsten, durch Oxydation und Polymerisation aus dem Erdöl entstanden.

20. Erdwachs und Asphaltit pflegen in den Gängen vorzukommen. Asphalt tritt lager- und gangförmig auf.

Wie schon bei der Besprechung der Zusammensetzung des rohen Erdöles gezeigt wurde, besteht es zwar aus Körpern und Körpergruppen, die im Hinblick auf die chemische Zusammensetzung sehr nahe miteinander verwandt sind, sich hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften jedoch wesentlich unterscheiden. Die Verarbeitung beruht nun in der Zerlegung des Rohöles in Anteile, die ähnliche Bestandteile vereinen.

Die *Verarbeitung* geschieht nach dem Prinzipie der fraktionierten Destillation. Diese besteht darin, daß zwischen bestimmten Siedepunkten überdestillierende Anteile für sich aufgefangen und weiter veredelt werden. Man erhält auf diese Weise zunächst Anteile mit relativ niederem Siedepunkte und hoher Flüchtigkeit (Benzine), dann solche mit höherem Siedepunkte (Petroleum usw.), endlich dicke, viskose Massen (Schmieröle, Vaseline). Aus manchen Erdölsorten kann durch Abkühlung auch Paraffin abgeschieden werden. Häufig wird auch der Rückstand von der Destillation, der über 300° siedet, der „Masut“, nicht weiter zu Schmierölen usf. verarbeitet, sondern als Heizmaterial verwendet.

Einen Überblick über die bei der fabrikmäßigen Destillation des Rohöles erhaltenen Produkte, ihre Siedepunkte und handelsüblichen Bezeichnungen gibt die folgende Zusammenstellung nach Höfer:

Bezeichnung	Siedetemperatur	Dichte
<i>I. Leichtflüchtige Öle:</i>		
1. Petroleum-Äther (Keroselen, Rhygolen, Sherwood-Öl)	40 bis 70°	0·65 bis 0·66
2. Gasolin (Gasolen, Kanadol) . . .	70 „ 80°	0·64 „ 0·667
3. C-Petroleum-Naphtha (Petroleum-Benzin, Fleckwasser, Safety oil)	80 „ 100°	0·667 „ 0·707
4. B-Petroleum-Naphtha (Ligroin) . . .	80 „ 120°	0·707 „ 0·722
5. A-Petroleum-Naphtha (Putzöl) . . .	120 „ 150°	0·722 „ 0·737

Bezeichnung	Siedetemperatur	Dichte
<i>II. Leuchtöl (Petroleum, Kerosin, Kerosen):</i>		
Leuchtöl I	150 „ 200 ^o	} 0.753 „ 0.864
Leuchtöl II	200 „ 250 ^o	
Leuchtöl III	250 „ 300 ^o	
<i>III. Rückstände:</i>		
Daraus: 1. Schwere Öle	über 300 ^o	über 0.83
und zwar: a) Schmieröl	—	0.745 bis 0.859
b) Paraffinöl	—	0.8588 „ 0.959
2. Koks.		

Unter diesen Produkten haben besonders die *Benzine* in der letzten Zeit hohe Bedeutung als Betriebsmittel für Motoren erlangt. Der Siedepunkt der Rohbenzine soll nicht über 150^o, der rektifizierter Benzine nicht über 120^o liegen. Die Ausbeute, die die verschiedenen Erdöle an Benzin, Petroleum und Rückständen liefern, sind jedoch durchaus nicht gleich, wie ja auch nach ihrer verschiedenen Zusammensetzung nicht anders zu erwarten ist. Faßt man einerseits Benzin und Petroleum, andererseits die Rückstände zusammen, so ergeben die verschiedenen Ölprovenienzen nach *Michels* die folgenden Ausbeuten:

Leichtes deutsches Rohöl	23%	Benzin u. Petroleum,	77%	Rückstände
Ölheimer Rohöl	14%	„ „ „	84%	„
Schweres Wietzer Rohöl	6%	„ „ „	94%	„
Pennsylvanisches Rohöl	70%	„ „ „	30%	„
Russisches Rohöl	36%	„ „ „	64%	„
Galizisches Rohöl	55%	„ „ „	45%	„
Rumänisches Rohöl	50%	„ „ „	50%	„

Die *Verarbeitung des Rohöles* zerfällt in die folgenden Stadien:

1. *Rohöldestillation*. Sie bezweckt die Zerlegung der rohen Naphtha in leichte Öle, Leuchtöle und Rückstände und kann, je nach den angewendeten Apparaten, periodisch oder kontinuierlich betrieben werden.

2. *Rektifikation der Benzine*. Es findet hier eine weitere Trennung der Destillate nach den Siedepunkten, bzw. spezifischen Gewichten statt, um für verschiedene Zwecke taugliche Produkte zu erhalten.

3. *Reinigung der Leuchtöle.* Das für Beleuchtungszwecke bestimmte Petroleum muß ganz bestimmten Anforderungen entsprechen, der Entflammungspunkt darf nicht unterhalb einer gewissen Temperatur liegen, sie dürfen keine verharzenden Bestandteile enthalten usf. Dies wird durch die weitere Reinigung erreicht.

4. *Verarbeitung der Rückstände.* Der „Masut“ enthält noch zahlreiche technisch hochwertige Bestandteile, wie Schmieröle, Paraffin usw., auch können aus den schweren Ölen durch den „Cracking-Prozeß“ wieder zum Teil leichte Öle mit niedrigeren Siedepunkte hergestellt werden.

Bei dem *periodischen Betriebe* wird das Rohöl in sehr geräumige, schmiedeeiserne Destillierblasen gefüllt und unter Verwendung direkter, den Kessel bespülender Feuerung bis auf 300° erhitzt. Die Destillate, und zwar einerseits Rohbenzine, andererseits die Leuchtöle, werden gesondert aufgefangen und weiter verarbeitet. Der im Destillationskessel hinterbleibende „Masut“ wird entweder verfeuert oder ebenfalls weiter verarbeitet. Dies geschieht abermals durch Destillation, doch unter Anwendung verminderten Druckes, wobei nur eine Temperatur von 200 bis 300° angewendet zu werden braucht. Die überdestillierenden Fraktionen bestehen aus Solarölen, Spindelöl, Maschinenölen, Zylinderölen und schließlich aus Schwerölen. Aus den paraffinhaltigen Schwerölen kann durch Abkühlung, in gleicher Weise wie aus dem Braunkohlenteer, Paraffin abgeschieden werden. Im Kessel hinterbleiben dann, je nach dem Grade der Aufarbeitung des Masut, flüssige Rückstände („Residuen“), pechartige Massen („Goudron“) oder poröser Koks.

Zur Darstellung von Handelsware müssen diese Destillate noch weiter gereinigt, raffiniert werden. Dies geschieht durch Mischen mit konzentrierter Schwefelsäure, wodurch gewisse Bestandteile verkohlt werden. Dann wird das Destillat in den Mischapparaten gründlich mit Wasser und mit Natronlauge gewaschen, um die Säure zu entfernen, worauf schließlich nochmals mit Wasser gewaschen wird.

Die *Mischapparate* bestehen aus entsprechend großen Gefäßen, in welchen entweder aus einem mit vielen Löchern versehenen Rohre Luft unter Druck ausströmt, die die Flüssigkeit durchstreicht und in lebhafter Bewegung erhält, oder es wird der gleiche Zweck durch Anwendung von Rührwerken erreicht. Ist das rohe Leuchtöl genügend lange mit der Schwefelsäure in Berührung

gewesen, wobei es sich in eine schwarze Masse verwandelt, so wird die Rührvorrichtung abgestellt. Nun lagert sich die Schwefelsäure, welche durch die aufgenommenen Verunreinigungen dunkel gefärbt ist, am Boden des Mischapparates ab und das gereinigte Petroleum kann abgezogen werden. Darauf folgt, wie angedeutet, in der gleichen Weise das Waschen mit Wasser, Natronlauge und schließlich nochmals mit Wasser.

Bei der *kontinuierlichen Verarbeitung* der Rohnaphtha sind getrennte Kesselbatterien für die Gewinnung der verschiedenen Fraktionen vorhanden, die in ununterbrochenem Strome durchflossen werden. Für die Kerosindestillation wird nach v. Hortacher die nach Möglichkeit von Wasser befreite Rohnaphtha durch Pumpen in die Vorwärmer gedrückt. Diese sind große, meist gegen Wärmeverluste durch eine Ummauerung mit Ziegeln geschützte Eisenzylinder, in deren Innerem sich spiralförmige Rohre befinden. Diese durchfließen die aus dem Kessel kommenden Rückstände, wodurch deren Wärme ausgenützt wird. Die Naphtha nimmt hier eine Temperatur von 70 bis 100° an und wird vollständig von der Feuchtigkeit befreit. Dann fließt sie nach der Kesselbatterie, wobei in jedem Kessel schwere Destillate abgespalten werden, und sendet die Rückstände durch die Vorwärmer oder besondere Kühler in die Masutbatteriebehälter.

Die gebräuchlichsten Kessel sind Walzenkessel mit einem Flammrohr, das den ersten Feuerzug bildet. Dann gehen die zweiten Feuerzüge an den Seiten, der dritte am Boden des Kessels, der dann in den Fuchs mündet. Zwischen den Kesseln besteht ein Niveauunterschied von etwa 50 cm; er beträgt, bezogen auf die ganze Batterie, bis zu 2 m.

In die Kerosinkessel leitet man während der Destillation auf etwa 250° erhitzten Dampf durch Rohre, die von oben eintreten, sich bis zum Flammrohre senken, sich dort in zwei Rohre teilen, die am Flammrohre bis zum Kesselboden hinabgehen und hier von einem Ende des Kessels bis zum anderen hinstreichen. Durch drei Reihen nach unten gerichteter Öffnungen strömt der Dampf aus. Als täglich verarbeitetes Naphthaquantum rechnet man den vierfachen Inhalt der Kesselbatterie. Die entweichenden Dämpfe treten durch den Kesselhelm in einen Dephlegmator, der nur bei den Kesseln, welche die leichtesten Destillate liefern, fehlt, und dann durch spiralförmige, sich verjüngende Wasserkühler in einen Empfangsraum, wo die Destillate gesammelt und nach Bedarf gemischt werden.

Börnstein gibt das folgende Beispiel für die in den Kesseln bei der kontinuierlichen Destillation abgespaltenen und zu gleicher Zeit gesammelten Produkte, wobei eine Batterie, bestehend aus 7 Kesseln, benützt wurde.

Kessel Nr.	Spez.-Gew. bei 15°	Flammpunkt bei 760 mm
1	0.7755	9°
2	0.7775	11°
3	0.7955	16°
4	0.8116	25.5°
5	0.8315	40.5°
6	0.8501	62°
7	0.8621	80°

Die aus den Kesseln Nr. 1 bis 3 gewonnenen Anteile bilden das *Gasolin*, während die vier anderen Kessel das *Kerosindestillat* liefern. Die aus dem siebenten Kessel austretenden Rückstände bilden den *Masut*.

Der *Masut* ist eine dickflüssige, mitunter schon bei gewöhnlicher Temperatur erstarrende Masse von dunkelgrüner bis schwarzer Farbe und eigentümlich brenzlichem, oft an Kreosotöle erinnerndem Geruche. Vielfach wird der *Masut* als Heizmaterial verwendet, wobei besondere Feuerungsvorrichtungen benützt werden müssen, in denen der *Masut* zerstäubt wird. Ein Teil wird auf Ölgas verarbeitet oder zur Darstellung minderer Schmieröle benützt.

Werden an Paraffinkohlenwasserstoffen reiche Rückstände überhitzt, so erleiden sie eine Spaltung, wobei leichtere, aber wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe und Gase abgespalten werden, außerdem wird ein Teil des Kohlenstoffes amorph ausgeschieden. Man benützt dieses Verhalten bei dem sogenannten „*Cracking-Prozeß*“, wobei noch eine beträchtliche Menge von Leuchtölen erhalten wird, die allerdings wegen ihrer relativen Armut an gewissen Kohlenwasserstoffen weniger Leuchtkraft besitzen als direkt gewonnene Leuchtöle mit gleichem Siedepunkte.

Der *Cracking-Prozeß* wird in ummauerten Kesseln ausgeführt, die Kessel sind zylindrisch oder, wie der häufig verwendete *Popelkakessel*, oval. Die bei der Spaltung auftretenden Gase, die besonders reich an Methan und Äthan sind, werden als Heizgase verwendet.

Ein technisch hochwertiges Erzeugnis der Verarbeitung der Erdöle sind die *Mineralschmieröle*. Vor den vegetabilischen Ölen haben sie vor allem den Vorteil voraus, daß sie nicht ranzig und

sauer werden und daher auch die Maschinenteile nicht angreifen können. Die Technik benötigt Schmieröle für verschiedene Zwecke, dementsprechend muß auch ihre Beschaffenheit verschieden sein, damit sie sich z. B. zum Ölen kaltlaufender Maschinenteile oder aber für Heißdampfzylinder eignen. Zur Beurteilung dient einerseits der *Flammpunkt* der Öle, d. i. jene Temperatur, bei der das Öl eben brennbare Dämpfe aussendet, andererseits die *Viskosität* oder Zähflüssigkeit. Die Viskosität wird durch Ermittlung der Zeit gemessen, die ein bestimmtes Ölquantum benötigt, um bei bestimmter Temperatur aus einer Öffnung von bestimmtem Querschnitte auszufließen. Zur Bestimmung dient das Englersche Viskosimeter.

„Der Schmiervorgang unter Verwendung von Öl“ — sagt *Ubbelohde* im Abschnitte Mineralschmieröle der *Dammerschen Technologie* — „ist so aufzufassen, daß sich zwischen den beiden aufeinander gleitenden Metallflächen eine Ölschichte befindet und dadurch die trockene Reibung durch Flüssigkeitsreibung ersetzt. Damit aber die beiden Metallflächen sich nicht dennoch gegenseitig berühren, muß das Schmiermittel die Kraft haben, trotz des Druckes, mit dem die beiden Metallflächen einander sich zu nähern bestrebt sind, eine haltbare Schichte zwischen ihnen zu bilden. Aus diesem Grunde ist es nötig, daß die Zähigkeit des Schmiermittels eine bestimmte Größe besitzt. Würde die Zähigkeit geringer sein, so würde das Schmiermittel herausgepreßt und die Metallflächen würden einander berühren. Dadurch würde nicht nur die Reibung außerordentlich stark steigen, sondern es würden auch die Metallflächen in kurzer Zeit zerstört werden.“

„Wenn deshalb die Zähigkeit eine gewisse Größe haben muß, so soll sie andererseits doch nicht so groß sein, weil sie in diesem Falle durch eigenen hydrodynamischen Widerstand die Reibung ebenfalls allzu sehr steigert. Es ist also ein Öl von ganz bestimmter Zähigkeit für eine bestimmte Maschine das beste, und zwar richtet sich die Zähigkeit nach dem Druck, welcher auf dem Lager lastet, und nach der Geschwindigkeit, mit welcher die gleitenden Flächen aneinander vorbei bewegt werden. Mit steigender Geschwindigkeit und abnehmendem Drucke ist immer dünnflüssigeres Öl, mit abnehmender Geschwindigkeit und steigendem Drucke dickflüssigeres Öl erforderlich. Es ist demnach die Zähigkeit das charakteristische Merkmal eines Öles bezüglich seiner Verwendbarkeit, und nach ihr sollte im allgemeinen die Auswahl für jeden besonderen Zweck erfolgen.“

Englers Viskosimeter, verbessert von *Ubbelohde*, zeigt Abb. 16. Der Behälter *A* aus innen vergoldetem Messing ist mit einem doppelwandigen, mit einer Isoliermasse gefüllten Deckel bedeckt. Der Boden von *A* ist nach unten etwas ausgebaucht und trägt in der Mitte das 20 mm lange, oben 2·9 mm und unten 2·8 mm weite Auslaufrohr aus Platin *F*, welches mit dem Stift *b* verschlossen werden kann. Drei an den Seitenwänden angebrachte Spitzmarken befinden sich in gleicher Höhe vom Boden des Gefäßes und dienen zur Abmessung der Ölprobe und gleichzeitig zum

Aufstellen des Apparates in genau wagrechter Lage. Das Erwärmungsbad *B* wird bis zur Höhe des Deckels mit Wasser oder Öl gefüllt. Der Rührer *E* dient zur gleichmäßigen Temperaturverteilung im Ölbad. Der Bajonettverschluß verhindert das störende Herabfallen des Stiftes *b* während des Versuches. Mittels des Meßkolbens *M* wird das ausfließende Öl aufgefangen. Über die Abmessungen des Apparates, von denen die Werte wesentlich beeinflußt werden, bestehen genaue Vorschriften, nach denen die Eichung der Apparate erfolgt.

Zunächst wird das Viskosimeter durch Ausfließenlassen von Wasser, dessen Temperatur genau 20° C beträgt, geeicht, die mittlere Ausflußzeit muß zwischen 50 und 52 Sekunden liegen. Soll ein Öl geprüft werden, so wird es in das Gefäß *A* gefüllt und, nachdem die Temperatur konstant geworden, auf die drei Spitzen genau eingestellt. Man ermittelt dann abermals die Ausflußzeit. Ein Engler-Grad ist die Auslaufzeit von 200 cm³ Öl, dividiert durch die Auslaufzeit von 200 cm³ Wasser bei 20°.

Je nach der Beschaffenheit und dem Zwecke der Schmieröle unterscheidet man:

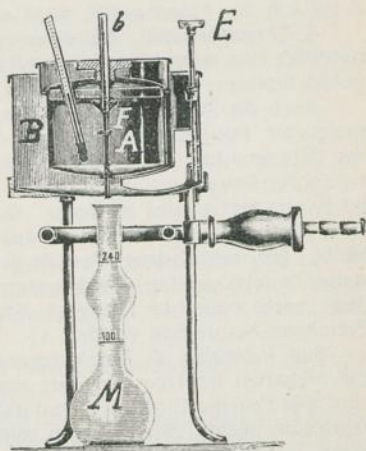


Abb. 16. Englers Viskosimeter, verbessert von Ubbelohde.

1. *Leichte Maschinenöle* oder *Spindelöle*. Ihre Viskosität beträgt 3.5 bis 15 bei 20° oder 1.6 bis 3.3 bei 50° im Englerschen Viskosimeter. Je nach dem Ausgangsmateriale ist der Flammpunkt dieser Öle sehr verschieden; er bewegt sich etwa zwischen 140 bis 200°.

2. *Schwere Maschinenöle* und *Transmissionsöle*. Die Viskosität dieser Öle bewegt sich zwischen 15 und 20 und mehr bei 20°, entsprechend 4 bis 8 bei 50°, der Flammpunkt liegt zwischen 180 und 220° und darüber.

3. *Zylinderöle*. Bei 100° beträgt die Viskosität dieser Öle 3 bis 4.9, der Flammpunkt nicht unter 240°.

4. *Hypothermalöle*, *Heizdampfzylinderöle*. Diese Öle müssen natürlich eine noch höhere Viskosität und einen höheren Flammpunkt besitzen, er liegt mindestens bei 350°.

Auch die Schmieröle werden durch fraktionierte Destillation geeigneter Rohölrückstände, die vorher entbenziniert und von der Petroleumfraktion befreit wurden, gewonnen. Man destilliert teils unter Anwendung freien Feuers, teils von überhitztem Dampf, im Kessel hinterbleibt entweder „Goudron“ oder die Destillation wird noch weiter getrieben, so daß Asphalt oder Koks hinterbleibt. Die verschiedenen Anteile der Destillation, die sich durch steigende Viskositäten und Flammpunkte unterscheiden, werden dann noch weiter in ähnlicher Weise raffiniert, wie dies für Petroleum besprochen wurde.

Soll *Petroleum als Leuchtmaterial* dienen, so muß es gewisse Eigenschaften besitzen und darf vor allem nicht feuergefährlich sein. Die Feuergefährlichkeit wird dadurch bedingt, daß schlechtes Petroleum noch größere Mengen solcher Anteile enthält, die sich schon bei niedriger Temperatur in Dampf verwandeln. Diese Dämpfe, die sich über dem Petroleum in der Lampe ansammeln, sind dann die Ursache von Explosionen, die leider alljährlich noch immer eine nicht unbedeutende Anzahl von Opfern fordern, von denen freilich ein großer Teil nur auf die Unachtsamkeit der Betroffenen zurückzuführen ist.

Um die Brauchbarkeit eines Petroleums rasch und sicher beurteilen zu können, wurden besondere Apparate konstruiert, welche die schnelle Ermittlung des Flammpunktes gestatten. Fast alle größeren Staaten haben Bestimmungen erlassen, mittelst welcher der Vertrieb feuergefährlichen Petroleums untersagt wurde und die die an brauchbares Petroleum zu stellenden Anforderungen genau umschreiben.

Unter dem „*Flammpunkte*“ haben wir jene Temperatur zu verstehen, bei der sich aus dem Petroleum eine solche Menge brennbarer Gase entwickelt, daß sie mit Luft ein explosives Gemisch bilden; der Entzündungspunkt des raffinierten Petroleums, bei dem dieses selbst zu brennen beginnt, liegt stets höher. Zur Ermittlung des Flammpunktes ist in Deutschland und England die Benützung des *Abelschen Petroleumprobers* (Abel-test) vorgeschrieben. Die gesetzlichen Flammpunkte der wichtigsten Staaten, auf Abel-test zurückgeführt, sind nach *Lobry de Bruyn*:

England	23°	Abel-test
Deutschland	21°	„
Norwegen	22°	„
Schweden	40°	„
Dänemark	20°	„
Frankreich	35°	Flammpunkt
Belgien	35°	„
Österreich	21°	Abel-test
Japan	46°	„
Kanada	30°	„
Vereinigte Staaten	40°	„

Der Entzündungspunkt guten Petroleums soll ungefähr bei 60° liegen. Petroleum mit höherem Entzündungspunkte brennt in Lampen gewöhnlicher Konstruktion nur mit trüber oder rußender Flamme.

Für die Beurteilung von Petroleumproben schreibt der *Codex alimentarius Austriacus* folgendes vor:

„Für jene Petroleumsorten, die zu Beleuchtungszwecken oder im Haushalte zur Speisung kleiner Kochapparate, Petroleumöfen und ähnlicher häuslicher Heizvorrichtungen dienen, gelten folgende Grundsätze: Das zu diesem Behufe in Verkehr gesetzte Petroleum soll frei von fremden Bestandteilen sein, bei einer Temperatur von 15° C ein spezifisches Gewicht von 0.790 bis 0.825 haben, in der Farbe mindestens der Type „merkantilweiß“ (standard white) entsprechen, bei einem Barometerstande von 760 mm einen über 21° C liegenden Flammpunkt besitzen, gut raffiniert sein, nicht stocken und möglichst gleichmäßig hell brennen. Der Destillationsbeginn soll nicht unter 110° C liegen. Wenn die Fraktion über 300° C mehr als 20 Volumprocente beträgt, kann die Ware nicht mehr als brauchbares Leuchtpetroleum angesehen werden. Petroleum, das den vorstehend festgelegten Bestim-

mungen nicht vollkommen entspricht, ist als anormal zu bezeichnen. Eine Unterschreitung des Flammpunktes oder der Zusatz fremder Bestandteile wird als Verfälschung und die Hinterlassung eines unverbrennlichen Rückstandes bei Verwendung im guten Zustande befindlicher, sonst als geeignet anerkannter Lampen und Dochte je nach dem Grad dieses Mangels als Kennzeichen der Minderwertigkeit oder einer falschen Bezeichnung,

endlich das Vorhandensein anderer Fehler als Kennzeichen der Minderwertigkeit aufzufassen sein, es sei denn, daß besondere Umstände eine andere Beurteilung rechtfertigen. Das Inverse setzen von Leuchtpetroleum, dessen Flammpunkt unter 21° C liegt, ist wegen der mit sinkendem Flammpunkte steigenden Explosionsgefahr außerdem für den Konsumenten sicherheitsgefährlich.“



Abb. 17. Abels Apparat zur Bestimmung des Flammpunktes.

Der *Abelsche Apparat* zur Bestimmung des Flammpunktes (Abb. 17) besitzt die folgende Einrichtung: In dem Messinggefäße *U*, das mit dem Deckel *W* verschlossen ist, befindet sich Wasser, in das ein Thermometer *t*₂ eintaucht. In einer Öffnung des Deckels hängt ein zweiter, kleinerer Behälter *B*, welcher das zu prüfende Petroleum enthält; er ist ebenfalls durch einen Deckel verschlossen, durch welchen das Thermometer *t*₁ führt. Außerdem trägt dieser Deckel ein kleines

Uhrwerk, welches durch Drehung des Knopfes *K* aufgezogen werden kann. Drückt man dann auf den Hebel *h*, so tritt dieses Uhrwerk in Funktion, es öffnet sich im Deckel ein kleiner Schieber und automatisch wird in die Öffnung ein kleines brennendes Benzinlämpchen eingeführt, dann kehrt dieses in seine ursprüngliche Lage zurück, worauf sich der Schieber schließt. Durch eine Spirituslampe wird das im Gefäße *U* befindliche Wasser langsam erhitzt, man

beobachtet das Thermometer t_1 und läßt das Uhrwerk spielen, sobald das Thermometer um einen oder einen halben Grad gestiegen ist. Hat sich endlich eine genügende Menge brennbarer Gase angesammelt, so werden diese durch das Flämmchen entzündet; in diesem Momente vernimmt man ein eigentümliches Geräusch und die Zündflamme wird nahezu doppelt so groß, häufig erlischt sie dann auch. Die Temperatur, bei der die Entzündung eintritt, heißt der Flammpunkt, dessen zulässige Höhe, wie oben mitgeteilt, in den meisten Staaten gesetzlich festgelegt ist.

Die größte Menge des Erdöles und die daraus durch Destillation gewonnenen Produkte werden zu Leucht-, Heiz- und Schmierzwecken verwendet. Die niedersiedenden Benzine, wie Petroläther usf., dienen in der Technik häufig als Lösungsmittel, die Benzine mit höherem Siedepunkte bilden das Betriebsmittel für die modernen Explosionsmotoren.

Die bekannten und in neuerer Zeit immer mehr verwendeten *Stauböle* sind ebenfalls Produkte der Erdölverarbeitung, und zwar werden zu diesem Zweck die hochsiedenden Anteile verwendet. Man benützt sie ebenso zur Staubbindung auf Straßen, wie als Fußbodenöle. „*Westrumit*“, ein zur Präparierung von Straßenoberflächen viel benütztes Mittel wird unter Verwendung geeigneter Zusatzmittel aus Rohöl und Wasser bereitet.

Eine weitere und in manchen Gegenden höchst wichtige Verwendung fand das Erdöl zur Bekämpfung der *Malaria*, indem man es zur Überdeckung von Teichen, Tümpeln usw. mit einer ganz dünnen Schichte verwendete. Diese Tümpel sind die Brutstelle der Anopheles-Mücke, in der der Parasit lebt, der durch den Stich in das Blut des Menschen gelangt. Durch die Überdeckung mit Erdöl wird den im Wasser lebenden Larven die Luft entzogen und sie müssen zugrunde gehen. Diese Bekämpfungsart der *Malaria* hat sich überall dort, wo sie konsequent angewendet wurde, vortrefflich bewährt.

Auch Desinfektionsmittel werden aus manchen Erdölsorten, besonders russischem, gewonnen, wie Desinfektin, Naphthiol, Sulfonaphthen usf. Das wirksame Prinzip dieser Desinfektionsmittel sind die Naphthensäuren, die auch im reinen Zustande dargestellt werden.

Um Petroleum in den festen Zustand überzuführen, benützt man die Eigenschaft der Erdalkali- und Alkaliseifen, Mineralöle zu verdicken und einzuschließen, sobald sie erstarren. Auch Kasein wurde zu dem gleichen Zwecke empfohlen.

c) Erdwachs.

Das *Erdwachs*, auch *Bergtalg*, *fossiles Wachs*, *Steintalg* oder *Ozokerit* genannt, bildet ein fossiles Gemenge von Kohlenwasserstoffen, die jedoch nicht im flüssigen Zustande, wie im Rohöle, sondern im festen, wachsähnlichen Zustande vorhanden sind. Es kommt in tertiären Schichten, meist gemeinsam mit Erdöl vor, besonders wichtig sind die Fundstätten in Galizien bei Boryslaw. Außerdem wird es auch in England, Kaukasien, Rumänien, Nordamerika, Kalifornien usf. gefördert.

Das Erdwachs wurde entdeckt, als man nach Petroleum schürfte, und anfangs als wertlos angesehen. Bald erkannte man aber seine Zusammensetzung und begann es zu Paraffin zu verarbeiten. Durch Behandlung mit Schwefelsäure und Entfärbungsmitteln, wie Knochenkohle und Blutlaugensalzschwärze läßt sich daraus ein weißer, bienenwachsähnlicher Körper darstellen, der natürlich ebenfalls aus Kohlenwasserstoffen mit etwas niederm Schmelzpunkte besteht und als „Zeresin“ bezeichnet wird.

Neben festen Kohlenwasserstoffen, die die Hauptmenge des Erdwachses bilden, enthält es stets auch eine gewisse Menge harzartiger, sauerstoffhaltiger Körper. Wie schon früher erwähnt, ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, daß das Erdwachs durch langsames, teilweises Verdunsten bei gleichzeitiger Oxydation und Polymerisation von Erdöl entstand. Es kommt ähnlich, wie Petroleum, in Hohlräumen des Gebirges vor, in denen es häufig mit einer großen Menge von Gasen eingeschlossen ist. In vielen Fällen ist es jedoch auch mit Gips und Salz und mit jenen Mineralien untermengt, in die es eingelagert ist.

Das Erdwachs wird auf bergmännische Art gewonnen, indem man bis zu seiner Lagerstätte einen Schacht niedertreibt und mit Stollen den Nestern, in denen es sich vorfindet, nachgeht. Bei Eröffnung dieser Nester ereignet es sich mitunter, daß das Erdwachs infolge des mächtigen Druckes, welchen die gleichzeitig vorhandenen Gase ausüben, als eine weiche Masse mit großer Gewalt wie aus einem Rohre herausgepreßt wird, und sich die Arbeiter rasch nach höher gelegenen Stellen des Schachtes flüchten müssen. Die Kraft, mit der das Erdwachs aus solchen Hohlräumen hervorgetrieben werden kann, ist so mächtig, daß es in manchen Fällen selbst Schächte von bedeutender Tiefe ganz erfüllt, worauf man das hervordringende Erdwachs an der Oberfläche mit Spaten wegnehmen kann.

Im rohen Zustande bildet das Erdwachs eine schwarz, grün, dunkelbraun bis hellgelb gefärbte Masse mit wechselnder Konsistenz. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 60 bis 70°, das spezifische Gewicht beträgt 0.85 bis 0.95. Der chemischen Zusammensetzung nach liegt ein Gemenge von Paraffinen und Olefinen vor, in dem jedoch die Paraffine überwiegen. Das Erdwachs enthält gewöhnlich:

Kohlenstoff	85 bis 86%
Wasserstoff	14 „ 15%

Das geförderte rohe Erdwachs wird zunächst durch Handauslese angereichert und dann über freiem Feuer ausgeschmolzen, wodurch das als Ausgangsmaterial für die weitere Verarbeitung und Reinigung dienende „Schmelzwachs“ gewonnen wird. Der im Schmelzkessel hinterbleibende Rückstand enthält noch einige Procente Erdwachs; er wird mit einem geeigneten Lösungsmittel, wie Benzin, extrahiert, der Rückstand nach Abdunstung des Lösungsmittels wird als „Extraktionswachs“ verkauft. Das Ausschmelzen wird bei reineren Sorten trocken, bei unreineren unter Wasser vorgenommen, schließlich wird es in Formen aus verzinnem Eisenblech zu Blöcken von etwa 40 kg Gewicht erstarren gelassen. Nach Muck werden die folgenden Handelsorten unterschieden:

1. *Hochprima spezial*. Diese Sorte besitzt eine hellgrüne Farbe, ist trocken, löst sich leicht am Finger und schmilzt bei 68°.
2. *Hochprima*. Der Schmelzpunkt liegt ebenfalls bei 68°, doch ist diese Sorte etwas dunkler, besitzt an frischen Bruchflächen einen grünen Schimmer und löst sich am Finger nicht mehr vollkommen.
3. *Normalwachs*. Es ist dunkelbraun bis schwarz gefärbt, schmilzt bei 66°, ist trocken und löst sich beim Verreiben leicht am Finger.

4. *Sekunda*. Diese Sorte ist schwarz und schmierig und schmilzt zwischen 52 und 56°.

Die *Reinigung* und *Verarbeitung* des *Erdwachses* zu Zeresin geschieht nach dem Verfahren von Piltz und Ujhelyi in der Weise, daß das Rohwachs zunächst in geräumigen Kesseln, die bis zu 3000 kg Erdwachs zu fassen vermögen, über freiem Feuer geschmolzen werden. Das Wachs wird dann geschmolzen erhalten, wobei das beigemengte Wasser entweicht. Dann wird in die 115 bis 120° heiße Masse 18 bis 20% einer konzentrierten Schwefelsäure einfließen gelassen und die Temperatur innerhalb 4 Stunden

auf 160 bis 165° gesteigert. Die Schwefelsäure wirkt verkohlend auf die verunreinigenden Bestandteile ein und es scheidet sich eine schwarze Masse, der „Asphalt“, ab, gleichzeitig entweicht die durch Reduktion der Schwefelsäure entstehende schwefelige Säure.

Man steigert nun während mehrerer Stunden die Temperatur auf 170 bis 175°, wobei häufig umgerührt wird. Dadurch wird die Abscheidung des „Asphaltes“ begünstigt; gleichzeitig verdampft jener Teil der Schwefelsäure, der sich an der Zerstörung der oxydierbaren Substanzen nicht beteiligte. Die Masse läßt man dann auf etwa 115° erkalten, worauf 5 bis 6% „Entsäuerungspulver“ eingerührt werden. Diese Entsäuerungspulver bilden gewisse Rückstände der Blutlaugensalzfabrikation; es bindet die Reste der Schwefelsäure und die bei der Oxydation entstehenden organischen Säuren, wie Oxalsäure, Ameisensäure, Essigsäure, wobei die Masse sehr stark aufschäumt. Die Entsäuerung wird durch neuerliche Temperatursteigerung während etwa 3 Stunden auf 130° befördert, schließlich werden 1 bis 2% Blutkohle zum Zwecke der Entfärbung eingetragen und einige Stunden verrührt.

Die weitere Verarbeitung besteht in der Trennung des Zeresins von den Rückständen, sie erfolgt in Filterpressen, die mit Dampf geheizt sind. Da das Zeresin nach dieser ersten Behandlung meist noch nicht ganz farblos, sondern gelblich gefärbt ist, wird es abermals geschmolzen und nochmals mit Schwefelsäure, die man aber konzentrierter anwendet, mit „Entsäuerungspulver“ und „Entfärbungspulver“ behandelt. Schließlich wird das genügend gereinigte Zeresin in Formen gegossen und erstarren gelassen.

Das Zeresin wird vielfach als Ersatz für Bienenwachs verwendet, weil es billiger ist als dieses. Man stellt daraus Kerzen dar, ferner Kunstwaben für Bienenzucht, es dient als Ersatz für Paraffin, als Modelliermasse, als Isolationsmaterial für elektrische Leitungen usf.

Zur Zeresingewinnung ungeeignetes Rohwachs wird zu Paraffin verarbeitet, indem man es mit überhitztem Wasserdampfe destilliert. Dabei erhält man auch ein vasinartiges Produkt, das „Ozokerin“, und einen Destillationsrückstand, der „Pitsch“ genannt wird und ein ausgezeichnetes Isolationsmaterial bildet.

II. Die Metalle.

Die Kunst, Metalle aus den Erzen abzuscheiden, ist verhältnismäßig schon sehr alt, allerdings finden wir ihre Spuren erst lange nach den ersten Anzeichen, die auf die Existenz des Menschen überhaupt hinweisen. Die wenigen Werkzeuge und Waffen, deren sich der primitive Mensch bediente, waren aus Stein gefertigt und Beile, Hämmer, Pfeil- und Lanzen spitzen, einseitig zugeschärfte Steinstücke, die als Messer dienten, sind charakteristische, häufig sich wiederholende Funde, die der Kultur-epoche, aus der sie stammen, den Namen „Steinzeit“ verliehen.

Erst viel später wurde der Mensch mit den Metallen bekannt und lernte sie darstellen, formen und verwenden. Die Erklärung für diese Tatsache ist nicht schwer zu geben. Nur wenige Metalle kommen gediegen in der Natur vor, die meisten, und darunter gerade die technisch wichtigen, sind nur als Erze, in Form chemischer Verbindungen vorhanden, aus denen erst durch besondere Operationen das Metall selbst abgeschieden werden muß.

Dieser Umstand macht es auch begreiflich, daß das erste Metall, welches man gewinnen und verwerten lernte, nicht das Eisen, sondern das Kupfer war. Dieses kommt einerseits, wenn auch verhältnismäßig selten, schon gediegen in der Natur vor, andererseits besitzen die Kupfererze die Eigenschaft, verhältnismäßig leicht die Abscheidung des in ihnen verborgenen Metalles zu gestatten. Das Kupfer selbst war seiner Weichheit und geringen Widerstandsfähigkeit wegen nicht sonderlich geeignet, zur Anfertigung von Werkzeugen und Waffen zu dienen, wenn es sich auch weitaus leichter formen und bearbeiten ließ als der spröde Feuerstein. Neben dem Kupfer standen Steinwerkzeuge daher noch lange in Verwendung, ja es mochte nicht einmal die aus Knochen und Fischgräten gefertigten Werkzeuge jener Zeit, wie Nadeln u. dgl., zu verdrängen.

Erst als man gelernt hatte, dem Kupfer durch Legierung mit Zinn eine größere Härte zu verleihen, gelangte dieses Metall allgemein zur Herrschaft. Die Bronze, wie die sehr harte, aber doch leicht herzustellende und formbare Legierung genannt wird, wurde nun zu den verschiedensten Zwecken verwendet. Man verfertigte daraus Werkzeuge und Waffen, Gefäße, Schmuckgegenstände und ähnliche Dinge, und die „Bronzezeit“ zeigt uns, besonders in ihren späteren Abschnitten, das Bild einer ver-

hältnismäßig weit fortgeschrittenen Kultur, in der auch schon das künstlerische Element eine gewisse Rolle spielte.

Erst viel später wurde das Eisen bekannt und dank seiner zahlreichen wertvollen Eigenschaften riß es dann rasch die Alleinherrschaft an sich. Die moderne Eisenindustrie datiert allerdings erst aus einer viel späteren Epoche. Wir können diese etwa an den Beginn des 17. Jahrhunderts verlegen, als die ersten Hochöfen gebaut wurden und manche die Darstellung des Eisens bedeutsam beeinflussenden Erfahrungen bekannt wurden.

Jahrtausende hindurch wurde die Herstellung der Metalle und von Gemischen derselben, der heute technisch so überaus wichtigen „Legierungen“, rein empirisch betrieben. Erst mit dem Aufblühen der Chemie als Wissenschaft trat hier eine gewaltige Wandlung der Anschauungen ein, die auch große Umwälzungen auf dem Gebiete der Metallgewinnung im Gefolge hatte. Es gelang dann auch bald, neue Metalle, die man früher nicht kannte, aus den Erzen abzuscheiden und ihre Eigenschaften zu ermitteln, und so entstand neben den schon lange bekannten „technisch wichtigen“ Metallen eine neue Gruppe, die man als „seltene Metalle“ bezeichnete.

Viele dieser seltenen Metalle konnten zunächst nur auf kompliziertem Wege und in geringen Mengen im Laboratorium gewonnen werden, es war daher auch nicht daran zu denken, sie in der Metalltechnik zu verwenden. Doch auch auf diesem Gebiete haben die letzten Jahre manche Veränderung gebracht. Dank den Fortschritten der chemischen Wissenschaft, welche die Ausarbeitung verbesserter, vereinfachter und wesentlich billigerer Methoden ermöglichte, hat heute manches der früher als selten bezeichneten Metalle Eingang in die Technik gefunden. Ferner wurden auch die Eigenschaften der Legierungen dieser Metalle mit den schon lange bekannten eingehend studiert. Dabei ergab sich die interessante und wichtige Tatsache, daß schon geringe Mengen mancher seltener Metalle die Eigenschaften anderer ganz wesentlich zu verändern vermögen; als Beispiel seien die Legierungen des Eisens mit Chrom, Wolfram, Molybdän, Titan usw. genannt, die die Herstellung der wertvollen „Edelstähle“ ermöglichten.

Durch die Anwendung des elektrischen Stromes als Energiequelle gelang es ferner, gewisse Metalle sehr billig und im großen zu gewinnen, die früher wohl bekannt, doch so schwierig darzustellen waren, daß ihre technische Verwendung ausgeschlossen

war. Die Alkalimetalle Natrium und Kalium sind Beispiele dieser Art, ganz besonders aber das Aluminium, das die Herstellung einer Anzahl technisch wichtiger und wertvoller Legierungen ermöglichte.

Die Einteilung der Metalle in technisch wichtige und unwichtige ist heute mithin eigentlich nicht mehr zutreffend. Denn die Zahl der Metalle, die heute technisch so gut wie keine Bedeutung besitzen, ist sehr gering und es ist durchaus nicht ausgeschlossen, daß sie im Laufe der Jahre doch noch auch technische Wichtigkeit erlangen werden. Man könnte daher höchstens eine Einteilung nach der Richtung treffen, daß man die Metalle in solche unterscheidet, die unausgesetzt in großen Mengen verbraucht werden, wie Eisen, Kupfer, Zink usw., und in solche, deren Verbrauch nur gering ist, wie etwa Wolfram, Chrom, Titan usw.

Die Chemie teilt die Grundstoffe, Elemente oder „einfachen Körper“, weil sie weder durch physikalische noch durch chemische Hilfsmittel weiter zerlegt werden können, in zwei große Gruppen ein, die man als *Metalle* und als *Nichtmetalle* bezeichnet. Zu den Nichtmetallen zählt man die Elemente: Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, Jod, Fluor, Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Arsen, Bor, Silizium, Kohlenstoff. Sie leiten im allgemeinen — im Gegensatz zu den Metallen — Wärme und Elektrizität nur schlecht und besitzen keinen oder nur unvollkommenen Metallglanz. Für die Metalltechnik sind diese Nichtmetalle aber durchaus nicht ohne Ausnahme gegenstandslos. Einige derselben, und zwar Schwefel, Phosphor, Arsen, Silizium und Kohlenstoff spielen sogar eine wichtige Rolle, weil sie mit vielen Metallen Verbindungen bilden und schon in sehr geringen Mengen vorhanden, die Eigenschaften der Metalle weitgehend zu beeinflussen vermögen. Um nur ein Beispiel dieser Art anzuführen, sei auf das Eisen verwiesen. Das, was die Technik unter Eisen versteht und verarbeitet, einerlei, ob es nun Gußeisen, Schmiedeeisen oder Stahl ist, ist durchaus kein reines Eisen, sondern immer eine Verbindung von Eisen mit Kohlenstoff und der Gehalt an Kohlenstoff bestimmt die Eigenschaften. Wir werden auf diese wichtigen und interessanten Verhältnisse noch des näheren einzugehen haben. Ehe wir jedoch mit der Erörterung der Technologie der Metalle beginnen, wird es zweckmäßig sein, zunächst ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften, die Beschaffenheit der Erze, überhaupt das allgemeine Verhalten zu erörtern, um später Wiederholungen vermeiden zu können.

a) Die physikalischen Eigenschaften.

Im gewöhnlichen Leben stellt man sich unter einem Metalle immer einen Körper vor, der neben hohem spezifischen Gewichte, eigentümlicher Farbe und besonders einem eigenartigen Glanze, den man deshalb auch als „Metallglanz“ bezeichnet, auch noch ganz bestimmte andere Eigenschaften besitzt. Man nimmt z. B. an, daß die Metalle ausnahmslos einen hohen Grad von Dehnbarkeit besitzen, daß sie undurchsichtig seien, erst bei höherer Temperatur schmelzen, sich an der Luft nur langsam verändern und auch — wie dies bei den sogenannten „edlen Metallen“ der Fall ist — an der Luft unter allen Umständen ihre ursprüngliche Farbe beibehalten.

Diese Eigenschaften besitzen nun allerdings jene Körper, die wir im gewöhnlichen Leben mit dem Namen „Metalle“ bezeichnen und als solche verwenden. Wenn wir aber jene Stoffe ins Auge fassen, die im Sinne des Chemikers als Metalle gelten, so finden wir, daß viele echte Metalle Eigenschaften besitzen, die von den aufgezählten sehr weit abweichen. Wenn wir uns vorerst nur mit jenen Metallen befassen, die zweifellos diesen Namen verdienen, so finden wir, daß sie immer durch einen eigentümlichen Glanz, den „Metallglanz“, ausgezeichnet sind. Auch solche Metalle, die vermöge ihrer chemischen Eigenschaften gewöhnlich, d. h. in Berührung mit Luft bzw. Sauerstoff, vollkommen glanzlos erscheinen, besitzen diese Eigenschaft in sehr hohem Grade. Wenn man ein Stück Blei anschneidet, so zeigt bekanntlich die frische Schnittfläche einen sehr schönen Glanz, welcher aber bald verschwindet, weil das Blei die Eigenschaft besitzt, sich in Berührung mit Luft rasch zu ändern.

Neben dem hohen spezifischen Gewichte und dem Metallglanze kommen den Metallen auch noch andere als allgemein angenommene Eigenschaften zu, und zwar wird unter diesen die Dehnbarkeit hervorgehoben. Die meisten jener Körper, die man im gewöhnlichen Leben als Metalle bezeichnet, lassen sich zu dünnen Blechen auswalzen oder in dünne Drähte ausziehen, sie besitzen mithin die Eigenschaft der Dehnbarkeit in hohem Grade. Manche Metalle sind aber nicht nur nicht dehnbar, sondern sogar in hohem Grade spröde. Das Zink und das Antimon sind z. B. Metalle, die sich durch einen bedeutenden Grad von Sprödigkeit auszeichnen.

Selbst die Eigenschaft der Undurchsichtigkeit besitzen die Metalle nur bedingungsweise. Wenn wir ein Metall in eine sehr

dünne Platte verwandeln, so nimmt man wahr, daß die Metalle verschieden gefärbtes Licht hindurchlassen. Bei sehr dünn geschlagenem Golde kann man deutlich den Durchgang von grünem Lichte wahrnehmen, und an sehr dünnen Silberblättchen läßt sich der Durchgang blauer Strahlen beobachten.

Wesentliche Unterschiede ergeben sich auch hinsichtlich des Schmelzpunktes der Metalle. Es gibt Metalle, die schon bei einer Temperatur schmelzen, die weit unter der des siedenden Wassers liegt, und das Quecksilber schmilzt schon bei einer Temperatur von 40° unter Null. Ein anderes interessantes Beispiel ist das seltene und auch technisch unwichtige Metall Gallium, das schon bei Handwärme in den flüssigen Zustand übergeht. Andere Metalle schmelzen dafür erst bei so hohen Temperaturen, daß man sie ursprünglich für unschmelzbar hielt, wie z. B. das Platin.

Die *allgemeinen Eigenschaften der Metalle* lassen sich in die folgenden Sätze kleiden:

Die Metalle zeichnen sich meist durch ein hohes spezifisches Gewicht aus. Blei, Eisen, Gold, Platin sind Repräsentanten jener Metalle, die ein hohes Eigengewicht besitzen, manche jedoch, wie z. B. das Natrium und Kalium, besitzen ein spezifisches Gewicht, das kleiner ist als 1 und schwimmen daher auf dem Wasser.

Die Metalle sind in den meisten Fällen sehr dehnbare Körper, und Kupfer, Silber, Gold usf. sind Vertreter der Gruppe der besonders leicht dehnbaren Metalle. Andere wieder, wie das Zink, Antimon und Wismut, zeichnen sich dagegen durch hohe Sprödigkeit aus.

Die Metalle sind bei gewöhnlicher Temperatur — mit Ausnahme des Quecksilbers — feste Körper, die erst bei höherer Temperatur flüssig werden, allerdings weisen sie hinsichtlich des Schmelzpunktes sehr große Verschiedenheiten auf.

Die Metalle sind ausnahmslos ausgezeichnete Leiter der Wärme und der Elektrizität, d. h. sie nehmen Wärme und Elektrizität sehr rasch auf, geben sie aber ebenso schnell wieder ab.

Mit diesen allgemeinen Sätzen sind die Eigenschaften der Metalle, besonders jene der am häufigsten verwendeten, ziemlich erschöpft, doch sei ausdrücklich betont, daß sich bei den Metallen durchwegs sehr erhebliche Unterschiede beobachten lassen. So ist z. B. die Dehnbarkeit jener Metalle, die man als „dehnbar“ zu bezeichnen pflegt, doch sehr verschieden, und auch die Festigkeit, die Wärmeleitungsfähigkeit, mit einem Worte alle genannten

Eigenschaften, variieren innerhalb sehr weiter Grenzen. Dies erhellt z. B. deutlich aus der folgenden Zusammenstellung, die die *Schmelzpunkte* der wichtigsten Metalle angibt.

Name	Schmelzpunkt Grad C.
Quecksilber	— 40
Kalium	62
Natrium	96
Zinn	232
Wismut	269
Kadmium	321
Blei	328
Zink	418
Antimon	425
Aluminium	625
Silber	968
Gold	1072
Kupfer	1082
Roheisen	1100
Gußstahl	1375
Palladium	1500
Platin	1775
Iridium	1950

Auch die *Härte* schwankt innerhalb sehr weiter Grenzen. Setzt man die Härte des Bleies gleich 1 und bezieht man darauf die der anderen Metalle, so gelangt man zu den folgenden relativen Werten:

Name	Härte
Blei	1
Zinn	1·7
Wismut	3·3
Kadmium	6·9
Gold	10·7
Zink	11·7
Silber	13·3
Aluminium	17·3
Kupfer	19·3
Platin	24·0
Schmiedeeisen	60·7
Graues Gußeisen	64·0

Bedeutenden Unterschieden begegnen wir auch, wenn wir das *spezifische Gewicht* der Metalle betrachten. Man versteht

Die physikalischen Eigenschaften.

darunter das Gewicht der Volumseinheit, bezogen auf Wasser. Wenn es z. B. heißt, das spezifische Gewicht des Goldes ist 19·33, so besagt dies, daß 1 l Gold 19·33 mal so schwer ist, als 1 l Wasser, mithin 19·33 kg wiegt. Im allgemeinen gelten die folgenden Zahlen:

Name	Spezifisches Gewicht	Name	Spezifisches Gewicht
Lithium	0·59	Nickel	8·90
Kalium	0·87	Kupfer	8·95
Natrium	0·97	Wismut	9·82
Magnesium	1·75	Silber	10·57
Aluminium	2·67	Blei	11·37
Vanadium	5·50	Palladium	11·40
Antimon	6·72	Ruthenium	12·26
Chrom	6·74	Quecksilber	13·59
Zink	7·15	Wolfram	18·00
Mangan	7·23	Uran	18·68
Zinn	7·29	Gold	19·33
Eisen	7·88	Iridium	21·15
Molybdän	8·62	Platin	21·48
Kobalt	8·68	Osmium	22·48
Kadmium	8·72		

Allerdings sei bemerkt, daß sich das spezifische Gewicht vieler Metalle durch die Bearbeitung weitgehend beeinflussen läßt, durch Hämmern, Walzen und Ziehen wird es im allgemeinen erhöht.

Auch das Verhalten der *Metalle* bei dieser mechanischen Bearbeitung ist durchaus nicht gleich. *Girardin* hat die folgende absteigende Reihe aufgestellt:

Hämmerbar:	Walzbar:	Ziehbar:
Blei	Gold	Platin
Zinn	Silber	Silber
Gold	Aluminium	Eisen
Zink	Kupfer	Kupfer
Silber	Zinn	Gold
Aluminium	Blei	Aluminium
Kupfer	Zink	Nickel
Platin	Platin	Palladium
Eisen	Eisen	Zink
	Nickel	Zinn
	Palladium	Blei

Eine allgemeine Eigenschaft der Metalle ist es auch, die Wärme gut zu leiten. Doch zeigen sich auch hierin beträchtliche Unterschiede. Setzt man das *Wärmeleitungsvermögen* des Silbers gleich 100, so beträgt das der anderen Metalle:

Name	Wärmeleitungsvermögen
Silber	100
Aluminium	31·33
Antimon	21·50
Blei	8·50
Eisen	11·90
Gold	53·20
Kadmium	20·06
Kupfer	104·07
Magnesium	34·30
Platin	8·40
Quecksilber	1·35
Wismut	1·80
Zink	28·10
Zinn	15·20

Setzt man dagegen das Wärmeleitungsvermögen des Quecksilbers bei 0° als Einheit, so gelangt man zu den folgenden, von *Landolt* und *Börnstein* ermittelten Werten:

Name	Wärmeleitungsvermögen
Quecksilber	1·000
Wismut	0·800
Antimon	2·053
Arsen	2·679
Blei	4·818
Nickel	7·374
Zinn	8·237
Platin	8·257
Eisen	8·340
Kobalt	9·685
Kadmium	13·960
Zink	14·100
Aluminium	31·726
Gold	43·840
Kupfer	52·207
Silber	57·226

Eine für die Metalltechnik wichtige Eigenschaft der Metalle ist auch ihre *spezifische Wärme*. Man versteht darunter jene

Die physikalischen Eigenschaften.

Wärmemenge, die einem Kilogramme eines Körpers zugeführt werden muß, um ihn um 1° C zu erwärmen. Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, ist sie durchaus nicht für alle Metalle gleich, im Gegenteile, es zeigen sich beträchtlich Unterschiede.

<i>Metall</i>	<i>Spezifische Wärme</i>
Aluminium	0·214
Eisen	0·114
Kupfer	0·095
Zink	0·095
Silber	0·057
Zinn	0·056
Antimon	0·051
Quecksilber	0·033
Platin	0·032
Gold	0·032
Blei	0·031

Von der spezifischen Wärme hängt die leichtere oder schwerere Schmelzbarkeit — nicht der Schmelzpunkt — der Metalle ab. Metallen mit hoher spezifischer Wärme muß eben viel Wärme zugeführt werden, ehe der Schmelzpunkt erreicht wird. Aluminium, dessen Schmelzpunkt bei 625°, also verhältnismäßig nieder liegt, ist relativ schwerer zu schmelzen als Silber oder Kupfer, weil es eine wesentlich höhere spezifische Wärme besitzt, als diese beiden Metalle. Auch andere Erscheinungen hängen mit der spezifischen Wärme zusammen. So z. B. der bekannte „warme Griff“ des Goldes, es erzeugt deshalb kein deutlich wahrnehmbares Kältegefühl in der Hand, wie die meisten anderen Metalle, weil es eine sehr geringe spezifische Wärme besitzt und daher der Hand-oberfläche nur wenig Wärme entzieht.

Für viele metallurgische Zwecke ist auch das *elektrische Leitungsvermögen* der Metalle von großer Bedeutung. Setzt man das Leitungsvermögen des Silbers für die Elektrizität gleich 100, so beträgt es für einige andere Metalle:

<i>Metall</i>	<i>elektrisches Leitungsvermögen</i>
Silber	100
Kupfer	90
Gold	65
Zink	24
Messing	18
Eisen	15

Die Metalle.

<i>Metall</i>	<i>elektrisches Leitungsvermögen</i>
Platin	14
Zinn	14
Blei	8

Es geht z. B. aus dieser Tabelle hervor, daß hinsichtlich seines Leitungsvermögens für den elektrischen Strom dem Silber das Kupfer am nächsten steht, daher wird vielfach auch gerade dieses Metall zur Herstellung von Leitungen für Kraftübertragung und Telephonie, also sowohl für Stark- als auch für Schwachströme verwendet.

b) Die chemischen Eigenschaften.

Die Metalle zeichnen sich in chemischer Hinsicht dadurch aus, daß sie sich mit den Nichtmetallen zu verbinden vermögen und daß sich viele besonders mit dem Sauerstoffe der Luft sehr leicht vereinigen. Die Mehrzahl der im gewöhnlichen Leben gebräuchlichen Metalle verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr energisch mit Sauerstoff, und der bekannteste Fall ist die schon erwähnte Erscheinung, die man an dem Blei beobachten kann. Eine frische Schnittfläche verliert sehr rasch den Metallglanz, weil sich auf der Oberfläche sofort eine Verbindung des Bleies mit Sauerstoff, ein Oxyd, bildet, welches die metallische Oberfläche verdeckt.

Bei anderen Metallen, deren Verwandtschaft zum Sauerstoffe weniger groß ist, dauert es längere Zeit, bis das blanke Metall seinen ihm eigentümlichen Glanz durch Entstehung einer Schichte von Metalloxyd einbüßt. Kupfer z. B. bleibt an der Luft durch längere Zeit blank und nimmt erst nach einiger Zeit die braunrote Färbung an, die wir an Kupfergegenständen zu sehen gewohnt sind und die ebenfalls durch die Entstehung einer Oxydschichte bedingt ist. Manche Metalle bleiben bei gewöhnlicher Temperatur überhaupt blank und verlieren erst bei höherer Temperatur durch die dann stattfindende Oxydation ihren eigentümlichen Glanz. Wir nehmen diese Eigenschaft z. B. am Zinn und am Antimon wahr, zwei Metallen, die sich erst beim Erhitzen oxydieren.

Der Sprachgebrauch bezeichnet alle jene Metalle, die entweder schon bei gewöhnlicher Temperatur oder doch beim Erhitzen ihren Metallglanz verlieren, als „*unedte Metalle*“, und nennt jene, die selbst bei sehr hohen Temperaturen ihren Metallglanz behalten, „*edle Metalle*“. Die Zahl der Edelmetalle ist im Ver-

hältnisse zu den unedlen ziemlich gering, und von den häufiger angewendeten Metallen kann eigentlich nur das Silber, das Gold und das Platin hierher gezählt werden.

Nach dem Gesagten läßt sich daher eine Einteilung der Metalle nach ihrem Verhalten zum Sauerstoffe vornehmen, die manche Berechtigung besitzt. Eine weitere Einteilung läßt sich aber auch unter Heranziehung gewisser physikalischer Eigenschaften bestimmter Metalle treffen. Berücksichtigt man nämlich das spezifische Gewicht, so kann man die Metalle in *schwere* und *leichte* unterscheiden. Es gibt nämlich eine Reihe von Metallen, deren spezifisches Gewicht so gering ist, daß sie auf dem Wasser schwimmen, und einige Metalle besitzen kein höheres spezifisches Gewicht, als das Glas. Metalle, die ein so geringes spezifisches Gewicht besitzen, werden von den Chemikern im Gegensatze zu jenen, die sich gerade durch ein hohes Eigengewicht auszeichnen, als „*leichte Metalle*“ bezeichnet.

Die Eigenschaften der leichten und der Schwermetalle lassen sich aber auch in bezug auf ihr chemisches Verhalten gut voneinander trennen. und wenn man diese Verhältnisse berücksichtigt, ergibt sich eine recht zweckmäßige Einteilung der Metalle in bestimmte Gruppen, deren Angehörige auch untereinander stets eine gewisse Übereinstimmung besitzen.

Die zur Gruppe der *Leichtmetalle* gehörenden Körper haben ein sehr geringes spezifisches Gewicht, welches nicht über 4 hinausgeht. Für sich allein finden diese Metalle bis nun nur eine sehr beschränkte Anwendung, weil die meisten eine so große Verwandtschaft zum Sauerstoffe haben, daß sie sich in Berührung mit Luft ungemein rasch in Oxyd verwandeln; nur zwei, und zwar das Magnesium und das Aluminium machen hiervon eine wichtige und wertvolle Ausnahme.

Ihrem Vorkommen nach unterscheidet man die Leichtmetalle wieder in mehrere Gruppen und zwar in Alkalimetalle, Erdalkalimetalle und Erdmetalle.

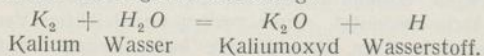
Zu den *Alkalimetallen* rechnet man das Kalium, das Natrium und das Lithium, und noch einige sehr seltene Metalle, wie Cäsium und Rubidium. Kalium und Natrium finden sich in der Asche der Land- und der Meerespflanzen allgemein vor, man nannte sie deshalb wohl auch „Aschenmetalle“, und daher stamt ihre, dem Arabischen entlehnte Bezeichnung als Alkali-Metalle, weil „Al-kali“ Asche bedeutet. Ihrer großen und leichten Veränderlichkeit wegen besitzen diese Metalle keine Bedeutung für die

Metalltechnik, wohl aber für gewisse chemische Industrien. Sie werden heute nach billigen Verfahren im großen dargestellt.

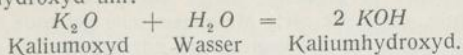
Die *Erdalkalimetalle* stehen in mancher Beziehung den Alkalimetallen nahe, so durch ihre Verwandtschaft zum Sauerstoffe, die, wenn auch noch sehr bedeutend, doch schon etwas geringer ist, als die der Alkalimetalle. Zur Gruppe der Erdalkalimetalle gehört das Kalzium, im Gipse, Kalksteine und vielen anderen Mineralien enthalten, das Barium, das den Schwerspat bildet, und endlich das Strontium, in der Natur als Strontianit vorkommend. Auch die Erdalkalimetalle haben für die Metalltechnik keine Bedeutung.

Die *Erdmetalle* kommen in vielen Mineralien vor und wir kennen überhaupt eine größere Zahl hierher gehörender Metalle, unter denen doch nur zwei industrielle Bedeutung besitzen. Diese beiden Erdmetalle, die in neuerer Zeit zu verhältnismäßig großer Bedeutung gelangten, sind das Aluminium, vorkommend im Alaun, im Ton, im Feldspat, im Kryolith und einer großen Anzahl anderer Mineralien, und das Magnesium, das in Verbindung mit Kohlensäure den Magnesit bildet und auch im Dolomit enthalten ist. Bei diesen Metallen tritt die Verwandtschaft zum Sauerstoffe nicht mehr so energisch auf, wie bei den früher genannten. Man kann sowohl Aluminium, als auch Magnesium an trockener Luft aufbewahren, ohne daß sie sich mit Sauerstoff verbinden, das Aluminium behält sogar durch verhältnismäßig lange Zeit seinen Glanz bei. Einige andere Erdmetalle werden zwar nicht als solche, wohl aber in Form ihrer Oxyde zu verschiedenen Zwecken, besonders zur Glühstrumpffabrikation verwendet, so das Zerkon, Lanthan, Didym, Zirkon, Thor usf.

Die *leichten Metalle* besitzen die Eigenschaft, das Wasser ungemein leicht zu zersetzen. Die Alkalimetalle und die Erdalkalimetalle vermögen dies schon bei gewöhnlicher Temperatur, wirft man z. B. ein Stückchen Kalium auf Wasser, so beginnt sogleich eine lebhaftere Entwicklung von Wasserstoff. Das Metall schmilzt durch die bei dem chemischen Prozesse freiwerdende Wärme und der Wasserstoff entzündet sich; das Metall verbindet sich augenblicklich mit dem Sauerstoffe des Wassers zu Kaliumoxyd, welches sich sofort im Wasser auflöst. Dies veranschaulicht die folgende Gleichung:



Das Kaliumoxyd setzt sich aber sofort mit Wasser weiter zu Kaliumhydroxyd um:



Sobald das Kalium verbrannt ist, sieht man auf der Oberfläche des Wassers eine farblose Kugel schwimmen, die aus geschmolzenem Kaliumoxyd besteht und plötzlich unter eigentümlichem Zischen in Stücke zerfällt, die sich mit großer Schnelligkeit im Wasser zu Kaliumhydroxyd auflösen.

Die *Erdmetalle* verhalten sich beim Zusammentreffen mit Wasser minder energisch, sie besitzen eine etwas geringere Reaktionsfähigkeit, doch zerlegen sie das Wasser auch schon bei der Kochhitze. Auch braucht man z. B. das Magnesium nur wenig über seinen Schmelzpunkt zu erhitzen, um zu bewirken, daß es an der Luft sehr energisch unter bedeutender Licht- und Wärmeentwicklung verbrennt.

Zur Gruppe der *Schwermetalle* gehören alle jene, die in der Metalltechnik Bedeutung besitzen. Nach ihrem Verhalten zum Sauerstoffe lassen sich die Schwermetalle in zwei Gruppen einteilen, in *unedle Metalle*, die entweder schon bei gewöhnlicher oder doch bei erhöhter Temperatur Verbindungen mit Sauerstoff (Oxyde) bilden, und in *Edelmetalle*, die sich direkt, d. h. durch Erhitzen an der Luft, nicht mit Sauerstoff vereinigen und auch bei Gegenwart von Säuren und in der Glühhitze gegen das Wasser vollständig indifferent bleiben. Das Silber, das Gold und das Platin sind die wichtigsten der in diese Gruppe gehörenden Metalle.

Die Metalle können im flüssigen Zustande, also durch Zusammenschmelzen miteinander gemengt werden und wir erhalten auf diese Weise jene Körper, die man als *Legierungen* bezeichnet. Obwohl man nun die Mehrzahl der Metalle in beliebigen Verhältnissen miteinander mischen könnte und infolgedessen eine geradezu unbegrenzte Zahl von Legierungen möglich ist, so finden wir doch, daß sich gewisse Metalle besonders leicht in bestimmten Gewichtsverhältnissen miteinander vereinigen und wir können im gewissen Sinne eine solche Legierung als chemische Verbindung ansehen, während wir jene Legierungen, die nur durch Zusammenschmelzen von Metallen nach beliebig gewählten Verhältnissen dargestellt wurden, beiläufig so betrachten können, wie ein Gemisch zweier Flüssigkeiten, z. B. von Wasser und Weingeist. Je größer die Menge des einen Gemengteiles ist, desto mehr zeigt das Ge-

menge die Eigenschaften des betreffenden Körpers, hier also jenes Metalles, welches in größerer Menge vorhanden ist. Es wäre aber unrichtig, diese für viele Metallgemische geltende Tatsache als allgemein gültig für alle Legierungen anzunehmen, in manchen Fällen genügt schon die geringe Beimengung eines Metalles zu einem anderen, um seine ursprünglichen Eigenschaften sehr in den Hintergrund zu drängen.

Wir sehen z. B., daß gewisse Metalle die Eigenschaft besitzen, andere weiche und dehnbare Metalle in bedeutender Weise zu härten; wir sehen überdies, daß gewissen Körpern, die nicht in die Reihe der Metalle gehören, eine noch viel größere Einflußnahme auf die Eigenschaften eines Metalles zukommt. Besonders dieses Verhalten besitzt die größte Bedeutung für die technische Gewinnung und Verarbeitung vieler Metalle.

Neben den Metallen selbst haben nämlich auch noch gewisse Körper, die zur Gruppe der Nichtmetalle gehören, die Fähigkeit, die Eigenschaften der Metalle sehr weitgehend zu verändern. Hervorragend in dieser Beziehung ist vor allem der Kohlenstoff, der Schwefel, der Phosphor, das Arsen und das Silizium. Oft genügen schon verhältnismäßig sehr geringe Mengen dieser Elemente, um die Eigenschaften eines Metalles in sehr erheblichem Maße zu ändern. Die Kenntnis des Einflusses geringer Mengen dieser Körper auf die Eigenschaften der Metalle ist daher für die Metalltechnik höchst wichtig, ja eine große Anzahl höchst wichtiger technischer Metalle verdankt ihre Eigenschaften ausschließlich solchen Beimengungen.

Der ungemein große Einfluß, den diese Körper auf die Eigenschaften vieler Metalle nehmen, läßt sich, obwohl sie nur in sehr geringen Mengen beigemischt sind, am deutlichsten an dem Verhalten des Eisens zeigen.

Das reine Eisen, wie wir es z. B. in Gestalt feiner Drähte für Klaviere oder von guten Schuhnägeln kennen, ist ein Metall mit geringer Härte und außerordentlicher Zähigkeit, welches erst bei sehr hohen Temperaturen geschmolzen werden kann. Diese reinste Gattung des Eisens enthält höchstens 0,5% fremder Stoffe, und diese bestehen aus wechselnden Mengen Mangan, Silizium und Kohlenstoff. Eisen dagegen, dem bis zu 1,5% fremder Stoffe beigemischt sind, unter denen der Kohlenstoff die Hauptrolle spielt, zeigt ganz andere Eigenschaften, es wird gewöhnlich als „Stahl“ bezeichnet.

Wie allgemein bekannt, unterscheidet sich der Stahl durch seine Eigenschaften sehr bedeutend vom Schmiedeeisen. Er ist hart und elastisch, zäher als das Schmiedeeisen und läßt sich auch etwas leichter schmelzen als dieses. Vermehrt man den Kohlenstoffgehalt des Eisens noch mehr, etwa bis zu 3%, so geht das Eisen in jene Modifikation über, die man als „Gußeisen“ bezeichnet. Das Gußeisen ist viel leichter schmelzbar als der Stahl, ist dabei aber spröde, läßt sich nicht mit dem Hammer bearbeiten, weil es springt, und zeigt je nach dem Gehalte an Kohlenstoff eine graue bis beinahe weiße Färbung (graues und weißes Gußeisen) und kristallinische Beschaffenheit.

In noch höherem Grade als der Gehalt an Kohlenstoff wirkt auf die Eigenschaften des Eisens ein Gehalt an Schwefel oder Phosphor ein. Eisen, das nur einige Tausendstel Prozente Schwefel enthält, kann nur in der Hitze bearbeitet werden, weil es „kaltbrüchig“ ist, es springt, kalt bearbeitet, unter dem Hammer. Ein noch geringerer Gehalt an Phosphor bedingt sogar, daß das Eisen nicht einmal in der Glühhitze mit dem Hammer bearbeitbar ist. Selbst wenn man es glühend macht, springt es unter dem Hammer und wird deshalb „rotbrüchig“ genannt.

Sehr kleine Mengen von Silizium, welche einem Metalle beigemischt werden, bewirken mitunter eine überraschende Erhöhung seiner Festigkeit. Ein Beispiel dieser Art ist die Siliziumbronze, andere Beispiele, wie die „Edelstähle“, auf die wir schon kurz verwiesen und die ihre geradezu hervorragenden Eigenschaften ebenfalls der Beimengung verhältnismäßig sehr geringer Mengen anderer Elemente verdanken, werden wir noch kennen lernen.

Das *Vorkommen der Metalle* in der Natur ist höchst verschieden. Nur wenige treten gediegen, d. h. im reinen Zustande als Metalle auf, die meisten werden zunächst in Form chemischer Verbindungen, als *Erze* gewonnen, aus denen dann durch chemische Prozesse das Metall selbst abgeschieden werden muß. Die wichtigsten Vorkommen sind folgende:

1. *Elemente*: Gold, Platin, Wismut, Kupfer.
2. *Chloride und Fluoride*: Hierher gehören die Salze, wie Chlornatrium, Chlorkalium, dann Flußspat (Fluorkalzium), Kryolith (Fluoraluminium) usw.
3. *Oxyde*: Diese Gruppe umfaßt viele wichtige Erze, wie z. B. Rotkupfererz, Eisenglanz, Brauneisenstein usw.

4. *Karbonate*: Sie bestehen aus Verbindungen der Metalle mit Kohlensäure. Spateisenstein, kohlensaurer Barit, kohlensaures Strontium, Magnesit usw. sind Beispiele dieser Art.

5. *Sulfide* und *Arsenverbindungen*: Erze, die Verbindungen der Metalle mit Schwefel oder Arsen sind, kommen häufig vor; als einige Beispiele nennen wir Bleiglanz, Schwefelkies, Zinkblende, Rotgiltigerz usf.

6. *Sulfate*: Unter diesem Namen versteht man die Verbindungen der Metalle mit Schwefelsäure, wie z. B. Schwerspat und Gips, schwefelsauren Barit, bzw. schwefelsauren Kalk.

7. *Borate*: Hierher gehört der Borazit (Magnesiumborat), der Borax (Natriumborat) usw.

8. *Nitrate*: Verbindungen der Metalle mit Salpetersäure treten, ihrer leichten Löslichkeit wegen, in der Natur nur selten auf. Das bekannteste Beispiel sind die Salpeterlager Chiles, die sich im regenlosen Distrikte vorfinden.

Zur *Abscheidung der Metalle* aus ihren Verbindungen ist stets die Zufuhr von Energie nötig. Am häufigsten geschieht sie unter Zufuhr von Wärme, doch hat gerade in den letzten Jahren auch die elektrische Energie zur Darstellung vieler Metalle große Bedeutung erlangt. Je nachdem die Gewinnung der Metalle im geschmolzenen Zustande, oder aus Lösungen geschieht, unterscheidet man ihre Darstellung auf trockenem und nassem Wege. Kupfer kann beispielsweise aus seinen Erzen unter Zufuhr von Wärme abgeschieden werden oder es läßt sich aus Lösungen seiner Salze durch den elektrischen Strom niederschlagen.

In dem Zustande aber, wie die Erze im Bergbaue gefördert werden, sind sie nur in wenigen Fällen sofort zur weiteren Verarbeitung tauglich. Zunächst findet stets eine Scheidung statt, die den Zweck verfolgt, taubes Gestein auszulesen und das Erz anzureichern. Dann ist häufig noch eine weitere Vorbereitung der Erze nötig, die entweder im Verwittern und Abliegen der Erze an der Luft besteht, oder in der Erhitzung ohne Luftzutritt, dem Brennen, bzw. mit Luftzutritt, dem Rösten. F. Fischer definiert dies (Chem. Technologie) folgendermaßen:

Durch das *Verwittern* und *Abliegen* an der Luft bezweckt man eine Absonderung des Lettens und Schiefertones von den Erznerzen, wie es bei den Eisenerzen und bei dem Galmei vorkommt, und auch zuweilen eine Oxydation der Eisenerze und des beigemengten Schwefelkieses zu Eisenvitriol, der dann durch den Regen fortgewaschen wird. Das *Brennen*, Kälzinieren oder Mürbe-

brennen soll gewisse Erze, wie Eisensteine, Galmei, Kupferschiefer u. dgl. auflockern, flüchtige Stoffe, wie Wasser, Kohlensäure, bituminöse Stoffe austreiben. Durch das *Rösten* bezweckt man entweder nur eine Oxydation, z. B. des Magneteisensteines zu Oxyd, oder gleichzeitig eine Verflüchtigung gewisser Stoffe. Blende gibt z. B. beim Rösten Zinkoxyd und schwefelige Säure, Arsenide lassen arsenige Säure entweichen, Zinnober zerfällt in Quecksilber und schwefelige Säure. Beim Rösten mit Kochsalz entweichen Chloride.

Oft mischt man ärmere und reichere Erze derselben Art, um die Erzmasse auf einen gewissen mittleren Gehalt zu bringen. Diese Arbeit, das *Gattieren*, *Mischen* oder *Möllern* hat auch den Zweck, die verschiedenen Gangarten, welche die Erze begleiten, in der Weise zu mengen, daß sie beim darauffolgenden Schmelzen zur Bildung einer Schlacke von der erforderlichen Beschaffenheit beitragen. Wo durch das Gattieren der Erze eine solche Beschaffenheit nicht herzustellen ist, setzt man der Erzmasse gewisse Stoffe hinzu, welche man je nach ihrer Wirkung *Zuschläge* oder *Flüsse* nennt. Zuschläge veranlassen die Abscheidung eines nutzbaren Bestandtheiles aus einem Erze oder einem Hüttenprodukte und dienen zu dessen Ansammlung. Die Zuschläge sind *Röstzuschläge*, wie Kohle, gebrannter Kalk, Kochsalz, *Schmelzzuschläge*, wie Quarz und gewisse Silikate (Hornblende, Feldspat, Tonschiefer, Lehm, Flußspat, Kalkstein, Gips, Augit, Grünstein, Chlorit, Schwerspat usw.), ferner *salzige Zuschläge*, wie Pottasche, Soda, Borax, Glaubersalz, Natronsalpeter; *metallische Zuschläge*, wie Eisen bei der Zerlegung von Zinnober und Bleiglanz, Zink zur Gewinnung des Silbers aus Werkblei, Arsen zur Anreicherung des Nickel- und Kobaltgehaltes in Speisen, Eisenhammerschlag, Roteisenstein und Braunstein beim Frischen des Roheisens, endlich *metallreiche Zuschläge*, zu denen vorzüglich die eisenoxydulreichen Frischschlacken gehören, welche entweder durch ihren Sauerstoffgehalt, z. B. beim Eisenfrischen, oder durch ihren Eisengehalt als Niederschlagsmittel, z. B. zum Niederschlagen des Bleies aus dem Bleiglanze, wirken.

Flüsse befördern nur die Abscheidung des Metalles, indem das zu schmelzende Gemenge leichter flüssig gemacht wird und sich die ausgebrachten Metalltheilchen leichter zu vereinigen vermögen. Es gibt Flüsse, welche auf das Schmelzgemenge nicht wesentlich chemisch einwirken, sondern nur Leichtflüssigkeit und Verdünnung bewirken, wie z. B. Flußspat, Borax, Kochsalz,

verschiedene Schlackensorten und solche, die außerdem noch reduzierend wirken, wie ein Gemenge von Weinstein und Salpeter.

Die wichtigsten *hüttenmännischen Ausdrücke* usw. definiert *Fischer* folgendermaßen:

Das Vermengen der Erze mit den Zuschlägen und Flüssen wird „*Beschicken*“ genannt. Die Menge der Beschickung, welche innerhalb einer bestimmten Zeit, in der Regel innerhalb 12 Stunden verarbeitet wird, heißt *Schicht*, die auf einmal in einen Schacht-Ofen aufzugebende Masse von Beschickung mit Brennstoff wird *Gicht*, *Post* oder *Charge* genannt.

Hüttenprodukte sind die durch die Hüttenprozesse erzeugten Metalle. Der Grad ihrer Reinheit wird bei edlen Metallen mit *fein* (z. B. Feinsilber, Feingold), bei unedlen Metallen mit *gar* oder *roh* (z. B. Garkupfer, Roheisen) bezeichnet. Ein höherer Grad von Reinheit wird durch das Wort „*raffiniert*“ ausgedrückt.

Hüttenfabrikate nennt man solche Hüttenprodukte, welche in den Erzen nicht fertig gebildet enthalten sind, sondern erst während des Zugutemachens in der Weise sich bilden, daß mehrere Bestandteile der Erze und der Beschickung sich vereinigen. Meist sind die Hüttenfabrikate schon *Handelsware*. Hierher gehören z. B. das antimon- und arsenhaltige Hartblei, das Spiegeleisen, die verschiedenen Stahlsorten, die Arsenikalien, wie arsenige Säure, Operment und Realgar, das Schwefelantimon usw. Dabei bilden sich vielfach *Nebenprodukte*, die, wenn sie noch soviel von den auszubringenden Metalle enthalten, daß die weitere Verarbeitung möglich wird, *Zwischenprodukte* heißen. Im entgegengesetzten Falle, wenn sie nicht mehr schmelzwürdig sind und aus der Hütte entfernt werden, pflegt man sie *Abfälle* zu nennen. Die *Zwischenprodukte* sind oft Legierungen, wie Tellersilber, aus Silber, Kupfer und Blei bestehend, Werkblei, d. i. Blei mit einem geringen Gehalte von Silber und Kupfer, Schwarzkupfer, ein eisen- und bleihaltiges Kupfer usw., ferner Schwefelmetalle, Arsenmetalle, sogenannte „*Speisen*“ wie die Kobalt- und Nickelspeise der Blaufarbenwerke und Nickelhütten, im wesentlichen aus Arsennickel bestehend, Kohlenmetalle, z. B. Roheisen und Stahl, und endlich Oxyde, wie die Bleiglätte.

Die wichtigsten Hüttenabfälle sind die *Schlacken*, glasige Massen, deren wichtigste die Silikatschlacken, Verbindungen der Kieselsäure mit Erden, besonders mit Kalk, Magnesia, Tonerde und Metalloxyden, z. B. Eisenoxydul, Manganoxydul usw. sind. Sie bilden sich während des Schmelzprozesses aus den in

den Rohstoffen nie fehlenden Beimengungen und Zuschlägen und erfüllen bei der Ausbringung der Metalle die wichtige Aufgabe, die mit ihnen zugleich sich ausscheidenden Metallteilchen vor der oxydierenden Gebläseluft zu schützen, indem sie sie umhüllen und ihnen gestatten, sich zu vereinigen.

Soll eine Schlacke dem Schmelzprozesse entsprechend zusammengesetzt sein, so muß sie ein geringeres spezifisches Gewicht als das durch den Schmelzprozeß dargestellte Produkt besitzen, damit sie dessen Oberfläche bedecken kann. Ihre Masse muß ferner gleichartig sein, endlich muß sie auch eine gewisse Leichtschmelzbarkeit besitzen, damit die ausgebrachten Metallteilchen infolge ihres höheren spezifischen Gewichtes in der flüssigen Schlacke mit Leichtigkeit niedersinken können. Natürlich muß auch die chemische Zusammensetzung entsprechend sein, damit die Schlacke auf das sich ausscheidende Produkt nicht wieder zerlegend oder verändernd einwirkt.

Überblickt man die Eigenschaften aller Metalle, so ergibt sich, daß viele untereinander große Ähnlichkeit besitzen, die sich nicht nur auf das Aussehen, Vorkommen, den Schmelzpunkt usf. erstreckt, sondern vor allem in der Ähnlichkeit des chemischen Verhaltens zum Ausdruck kommt. Auf Grund dieser chemischen Eigenschaften lassen sich die Metalle in Gruppen einteilen, deren einzelne Glieder untereinander manche Übereinstimmung zeigen. Man bezeichnet diese Gruppen auch kurz nach dem technisch wichtigsten Metalle, das sie enthalten. Diese *natürlichen Gruppen*, in denen die technisch wichtigen Metalle gesperrt gedruckt sind, umfassen die Metalle in folgender Ordnung:

1. Gruppe der Alkalimetalle.
Kalium, Natrium, Lithium, Cäsium, Rubidium.
2. Gruppe der Erdalkalimetalle.
Kalzium, Strontium, Barium.
3. Magnesiumgruppe.
Beryllium, Magnesium, Zink, Kadmium.
4. Bleigruppe.
Blei, Thallium.
5. Kupfergruppe.
Kupfer, Silber, Quecksilber.
6. Zerguppe.
Yttrium, Lanthan, Zer, Didym usw.
7. Aluminiumgruppe.
Aluminium, Indium, Gallium.

8. Eisengruppe.

Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel.

9. Chromgruppe.

Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran.

10. Zinngruppe.

Zinn, Titan, Germanium, Zirkonium, Thorium.

11. Antimongruppe.

Vanadium, Antimon, Wismut, Tantal, Niob.

12. Goldgruppe.

Gold, Platin, Palladium, Rhodium, Iridium, Ruthenium, Osmium.

In dieser Reihenfolge wollen wir nun die Gewinnung der technisch wichtigen Metalle besprechen.

I. Natrium und Kalium.

Die Alkalien wurden lange Zeit hindurch für einfache Körper gehalten, doch schon *Lavoisier* schloß aus ihrer Ähnlichkeit mit den Metalloxyden, daß sie Metalle enthalten. Diese Vermutung wurde bestätigt, als es *H. Davy* im Jahre 1807 gelang, aus ihnen die Metalle Natrium und Kalium abzuscheiden. Diese Entdeckung ist vor allem darauf zurückzuführen, daß *Davy* die Mittel zur Zusammenstellung einer großen galvanischen Batterie erhielt und ihm mithin eine bedeutende Menge elektrischer Energie zur Verfügung stand. Er beschreibt diese hochwichtige und damals viel Aufsehen erregende Entdeckung mit den folgenden Worten:

„Ein Stückchen reines Kali, welches einige Sekunden der Atmosphäre ausgesetzt war, um seine Oberfläche durch Anziehen von Feuchtigkeit leitend zu machen, wurde auf eine isolierte Platinscheibe gelegt, welche mit der negativen Seite einer Batterie mit 250 Platten in Verbindung stand, die in intensiver Tätigkeit war, ein Platindraht, der mit der positiven Seite verbunden war, wurde in Berührung mit der Oberfläche des Kalis gebracht. Der ganze Apparat befand sich in der offenen Atmosphäre. Unter diesen Umständen fand eine lebhafte Einwirkung statt. Das Kali fing an seinen beiden Elektrisationspunkten zu schmelzen an; an seiner Oberfläche fand ein lebhaftes Aufbrausen statt, während an der unteren Seite keine elastische Flüssigkeit entwickelt wurde. Aber kleine Kügelchen mit lebhaftem starken Metallglanze erschienen, von denen einige mit Explosion und lebhaft heller Flamme verbrannten, sobald sie gebildet waren.

Andere blieben, liefen aber dann an und bedeckten sich mit einem weißen Überzuge.

Wie viele Versuche zeigten, waren diese Kügelchen die Substanz, die ich suchte, ein eigentümlich brennbares Prinzip, die Basis des Kalis."

Die Entdeckung des Kaliums und des Natriums, das *Davy* in der gleichen Weise darstellte, erregte großes Aufsehen wegen der merkwürdigen Eigenschaften der Metalle. Einige Chemiker wollten sie allerdings nicht für Elemente gelten lassen, sondern für Verbindung solcher mit Wasserstoff. Die genaue Untersuchung dieser Körper stellte jedoch bald fest, daß es sich hier um richtige Elemente handelt.

Die erste Darstellung der Alkalimetalle geschah also genau nach dem gleichen Verfahren, dessen man sich heute zu ihrer Gewinnung im großen bedient: durch Schmelzelektrolyse. Allerdings konnte damals und auch später dieser Weg nicht betreten werden, weil die elektrische Energie, die man nur mit Hilfe von Batterien gewinnen konnte, viel zu teuer kam, auch war kein Bedürfnis nach größeren Mengen dieser Metalle vorhanden.

Man arbeitete zunächst andere Verfahren aus, welche die Darstellung der Alkalimetalle gestatteten. Die älteren gehen von der Soda (kohlen-saurem Natrium) aus und reduzieren sie bei Weißglut durch Kohle. Das Natrium destillierte in eiserne Vorlagen über, die zum Teile mit Petroleum gefüllt und mit Wasser gekühlt waren. Später ging man zur Darstellung der Alkalimetalle aus Ätznatron, bzw. Ätzkali über, die man verdampfte und mit glühender Kohle in Berührung brachte, wodurch die Reduktion stattfand. Heute wird aber, wie erwähnt, alles Natrium durch Schmelzelektrolyse gewonnen, da die Beschaffung der elektrischen Energie keine technischen Schwierigkeiten mehr bereitet. Ursprünglich verarbeitete man die Chloride, also Kochsalz, bzw. Chlorkalium, ging aber davon ab, weil das gleichzeitig auftretende Chlor Unannehmlichkeiten verursachte; heute verwendet man ganz allgemein die allerdings teureren Hydroxyde, doch ist dadurch die Darstellung wesentlich vereinfacht worden. Denn das Natriumhydroxyd schmilzt schon bei etwa 300°, während der Schmelzpunkt des Kochsalzes erst bei rund 800° liegt.

Zuerst versuchte man, den elektrischen Strom nur zur Zerlegung zu verwenden, die Schmelze dagegen durch Feuerung von außen flüssig zu erhalten. Dies besitzt den Nachteil, daß die geschmolzene Masse unausgesetzt mit den Gefäßwänden

in Berührung ist, wodurch leicht Zwischenreaktionen zwischen dem Gefäßmateriale, z. B. Kieselsäure oder Eisen und dem reduzierten geschmolzenen Metalle eintreten. Man griff daher zu dem Auswege, den Strom auch gleichzeitig als Wärmequelle zu benützen, die Temperatur jedoch so zu regeln, daß an der Wandung des Gefäßes, in dem sich die Elektrolyse vollzieht, stets ungeschmolzenes Material vorhanden ist. Die Elektrolyse geht mithin gewissermaßen in einem Tiegel von Ätznatron selbst vonstatten und die erwähnte Einwirkung unter Bildung von Siliziumverbindungen oder von Eisenlegierungen wird vermieden.

Als Elektrodenmaterial benützt man für die Anode, an der sich bei der Elektrolyse des Ätznatrons Sauerstoff ausscheidet, Eisen oder Nickel. Als Kathode wird Eisen verwendet. Bei der Elektrolyse von Chloriden, wobei an der Anode Chlor frei wird, bedient man sich der Kohle als Anodenmaterial.

Die am Niagara verwendete Vorrichtung der Schmelzelektrolyse des Ätznatrons nach dem Verfahren von *Castner* beschreibt *Arndt* (*Dammer, chemische Technologie der Neuzeit*) folgendermaßen:

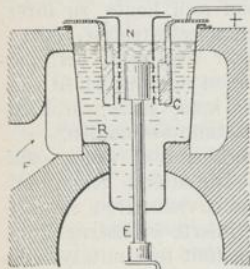


Abb. 18. Vorrichtung zur Schmelzelektrolyse des Ätznatrons nach *Castner*.

Der eiserne Tiegel *R* (Abb. 18), der sich in seinem unteren Teile verengt, ist eingemauert und wird von *F* her durch Flammengase geheizt. Als Elektrolyt dient Ätznatron; die Kathode *E* ist von unten her eingeführt, ihren dicken oberen Teil umgibt der Nickelzylinder *C*, der zugleich Anode ist.

Über der Kathode hängt eine zylindrische Glocke *N*, in die das abgeschiedene flüssige Metall aufsteigt. Nach unten setzt sich die Glocke in ein Drahtnetz fort, das sich zwischen die Elektroden schiebt und verhüten soll, daß Natrium zur Anode hinüberschwimmt und oxydiert wird. Von Zeit zu Zeit wird die Glocke abgenommen und das angesammelte Metall mit einem durchlöcherten Löffel ausgeschöpft. Das mitgeschöpfte Ätznatron fließt durch die Löcher aus, während das Natrium wegen seiner großen Oberflächenspannung im Löffel zurückbleibt, gesammelt und umgeschmolzen wird. Gleichzeitig mit dem Natrium wird

an der Kathode Wasserstoff frei, der gelegentlich beim Öffnen des Deckels Explosionen veranlaßt. An der Anode wird Sauerstoff entwickelt. Zum Beginn der Elektrolyse gießt man in den Tiegel geschmolzenes Ätznatron, das im unteren, engen Teile des Tiegels erstarrt und die Kathode selbsttätig abdichtet. Jeder Tiegel faßt über 100 kg Ätznatron und erhält 1200 Ampere bei 5 Volt. Die Temperatur des Bades darf nicht über 330° steigen, sonst sinkt die Ausbeute rasch, die unter normalen Umständen bis 90% der theoretisch möglichen Menge beträgt. In der Fabrik der Niagara Electrochemical Co. sind 120 solcher Tiegel aufgestellt und zu je 30 hintereinander geschaltet. Täglich können bis zu 3000 kg Natrium hergestellt werden; 1 kg erfordert 7 Kilowattstunden und kommt auf etwa 1 Mark zu stehen. Zum Versand wird das Natrium in Blechbüchsen luftdicht verlötet. Im Handel kostet 1 kg gegenwärtig rund 3 Mark.

Fast die Gesamtmenge des gegenwärtig in ansehnlichen Quantitäten fabriksmäßig dargestellten Natriummetalles wird in der chemischen Fabriksindustrie verwendet. Man stellt daraus Natriumsuperoxyd und Zyannatrium dar, ferner dient es als sehr kräftig wirkendes Reduktionsmittel. Wegen seiner Eigenschaft, sich sehr leicht mit Wasser zu verbinden, bzw. es zu zersetzen, wird es, zu dünnen Drähten oder Bändern gepreßt, auch zur vollständigen Entwässerung von Alkohol und Äther verwendet.

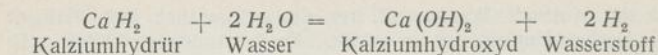
2. Kalzium.

Das Kalzium ist ein silberweißes Metall, daß an der Luft jedoch bald gelblich anläuft. Es kann durch Schmelzelektrolyse leicht aus dem Chlorkalzium dargestellt werden, das bei rund 770° schmilzt, während der Schmelzpunkt des Kalziums erst bei etwa 800° liegt. Man läßt die Kathode nur die Oberfläche des geschmolzenen Chlorkalziums berühren, wobei sich an ihr, wenn die Temperatur des Bades genügend tief gehalten wird, eine Stange aus Kalziummetall abscheidet, die durch eine Kruste von erstarrtem Chlorkalzium geschützt ist.

Das Kalzium besitzt die interessante und wichtige Eigenschaft, alle Gase mit Ausnahme der „Edelgase“ (Argon, Helium usw.) zu binden, und darauf gründet sich seine technische Verwendbarkeit. Mit Stickstoff verbindet es sich zu Stickstoffkalzium Ca_3N_2 , mit Wasserstoff zu Kalziumhydrür CaH_2 .

Kalziumhydrür zersetzt sich mit Wasser folgendermaßen:

	Magnesium.	
--	------------	--



Es wird also gasförmiger Wasserstoff frei, und zwar liefert 1 kg Kalziumhydrür über 1100 l Wasserstoff, weil nicht nur der mit dem Kalzium verbundene Wasserstoff, sondern auch die Hälfte des im zersetzten Wasser enthaltenen frei wird. Das Kalziumhydrür kann daher zur raschen und einfachen Beschaffung von Wasserstoffgas, z. B. für Ballonfüllungen in Betracht kommen und bietet vor dem Transporte des komprimierten Wasserstoffes in den schweren Stahlflaschen große Vorteile.

Eine andere interessante Anwendung des Kalziums beruht ebenfalls auf seiner Fähigkeit, Sauerstoff und Stickstoff zu absorbieren. Diese in geschmolzenen Metallen gelösten Gase sind die Ursache, daß häufig poröse Güsse entstehen, die Poren können dann leicht zu Brüchen Anlaß geben. Bringt man nun — nach dem Verfahren von *Brandenburg* und *Wiens*, D. R.-P. 187.414 — Briketts aus Kalziumspänen und Aluminiumpulver in das geschmolzene Metall, so werden die Gase absorbiert und man erhält viel dichtere Güsse, dies wird schon durch den Zusatz sehr geringer Mengen der genannten Metalle erreicht.

Das Kalzium ist zwar teurer als das Natrium — 1 kg kostet etwa 14 Mark — doch ist der Preis jetzt schon so niedrig, daß der technischen Anwendung des Kalziums zu vielen Zwecken nichts mehr im Wege steht.

Der Gruppe der Erdalkalimetalle gehören außer Kalzium noch das Strontium und Barium an, deren Darstellung heute natürlich auch keine besonderen Schwierigkeiten mehr bereitet. Doch haben diese beiden Metalle bislang noch keine technische Verwendung gefunden.

3. Magnesium.

Zur Magnesiumgruppe gehören drei technisch wichtige Metalle, und zwar Magnesium, Zink und Kadmium, die zu verschiedenen Zwecken verwendet werden.

Das Magnesium kommt in der Natur sehr häufig in verschiedenen, oft gebirgsbildenden Verbindungen vor, so als *Magnesit* (kohlen-saure Magnesia, *Dolomit*, ein Gemenge von kohlen-saurer Magnesia und kohlen-saurem Kalk, als kieselsaure Magnesia), Meerschaum, Talk, Speckstein, Serpentin usf., Schwefelsaures Magnesium und Chlormagnesium bilden einen Bestandteil der Staßfurter Abraumsalze.

Ursprünglich wurde Magnesium unter Verwendung von Natriummetall als Reduktionsmittel dargestellt und war, da auch dieses Metall teuer war, entsprechend selten und kostbar. Jetzt wird es im großen ebenfalls durch Elektolyse gewonnen, indem man Carnallit, d. i. eine Doppelverbindung von Chlormagnesium und Chlorkalium, im geschmolzenen Zustande durch den elektrischen Strom zerlegt.

Die Schmelzelektrolyse wird in neuerer Zeit genau so ausgeführt, wie bei Kalzium angegeben, doch ist darauf zu sehen, daß die Schmelze stets eine genügende Menge Chlormagnesium enthält, weil sich sonst an der Kathode neben Magnesium auch Kalium abscheidet und dem Magnesium beimengt. Da sich das Kalium an der Luft weit rascher verändert als das Magnesium, ist kaliumhaltiges Magnesium ebenfalls viel weniger widerstandsfähig.

Magnesium ist silberweiß, nicht sehr zähe, läßt sich hämmern und walzen und bleibt an trockener Luft unverändert. Erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit ungemein hellem, blendendem, bläulichweißem und an chemisch wirksamen Strahlen sehr reichem Lichte zu einem zarten, leichten weißen Pulver, zu Magnesiumoxyd. Darauf beruht zum Teil seine Anwendung, es wird zu Magnesiumfackeln, zu Blitzlichtpulvern für photographische Zwecke, zu Signalraketen usf. verarbeitet.

Doch auch zur Darstellung wichtiger Legierungen wird es herangezogen. So liefert es mit Aluminium das wertvolle *Magnalium*, das leichter ist als Aluminium, und sich auch besser bearbeiten läßt als dieses. Da das Magnalium gegen die Einwirkung der Luft und des Wassers sehr widerstandsfähig ist, wird es zur Herstellung von Teilkreisen für Nivellierinstrumente, für hochempfindliche Wagen usf. verwendet. Auch das „Elektron“ ist eine hochprozentige Magnesiumlegierung, die sich durch große Leichtigkeit und die Eigenschaft, sich leicht bearbeiten zu lassen, auszeichnet. Das spezifische Gewicht dieser Legierung ist kleiner als 2.

In der Gießerei wird Magnesium ebenfalls angewendet, weil es Sauerstoff sehr leicht bindet. Nach *Geilenkirchen* genügt es, dem Eisen 0.05% Magnesium zuzusetzen, um es zu desoxydieren und seine Bruchfestigkeit bedeutend zu erhöhen.

4. Zink.

Das Zink — früher auch „Spiauter“ genannt — ist ein grauweißes, stark kristallinisches Metall, welches mittlere Härte

und Sprödigkeit besitzt. An der Luft ist es ziemlich beständig und überzieht sich nur langsam mit einer weißen Schichte von Zinkoxyd. Sehr merkwürdig ist das Verhalten des Zinkes bei verschiedenen Temperaturen. Bei gewöhnlicher Temperatur besitzt es einen ziemlich hohen Grad von Sprödigkeit, biegt man ein Stück Zinkblech einige Male hin- und her, so bricht es an der Bugstelle bald entzwei. Erhitzt man dagegen Zink, so erlangt es bei Temperaturen zwischen 110 und 150° einen so bedeutenden Grad von Dehnbarkeit, daß es sich zu den dünnsten Blechen auswalzen läßt. Erwärmt man es etwas stärker, so nimmt die Dehnbarkeit rasch ab und bei 200° ist das Zink so spröde, daß man es in einem Mörser zu feinem Pulver zerstampfen kann. Wegen dieses eigentümlichen Verhaltens muß das Zink daher immer bei erhöhter Temperatur gewalzt werden. Sein spezifisches Gewicht beträgt im Durchschnitte 6·9, steigt aber bei gewalztem Metalle bis auf 7·2.

Das Zink schmilzt bei einer Temperatur von 418°; erhitzt man das geschmolzene Zink bei Luftzutritt nur wenig über seinen Schmelzpunkt, so entzündet es sich und verbrennt mit heller weißer Flamme zu einem sehr lockeren, rein weißen, in der Hitze gelben Pulver von *Zinkoxyd*, es zeigt nach dieser Richtung mithin große Ähnlichkeit mit dem Magnesium, dem es auch durch sein chemisches Verhalten nahe steht. Bei Weißglut siedet und verdampft das Zink und kann destilliert werden.

In der Natur kommt das Zink nie gediegen vor, dagegen häufig mit Schwefel verbunden als *Zinkblende*. Andere wichtige Zinkerze sind der *Galmei*, er ist kohlen-saures Zink (Zinkspat), und das *Kieselzinkerz*, eine Verbindung von Zink und Kieselsäure. *Rotzinkerz* ist ein durch Mangan- und Eisenoxyd rötlich gefärbtes Zinkoxyd. Meist kommen die Zinkerze gemeinsam mit Bleierzen vor, die bedeutendsten Fundstätten liegen in Europa in Oberschlesien und in der Gegend von Aachen, ferner wird es auch in Schweden, Spanien und Sardinien gefördert.

Der Verhüttung der Erze muß die *Aufbereitung* vorangehen, die besonders bei der Verarbeitung von Zinkblende schwierig ist. Häufig wendet man in neuerer Zeit die *magnetische Separation* an, wobei eine Trennung der Erze durch die Einwirkung starker Magnete stattfindet. Man führt die zerkleinerten Erze auf einem Transportbände über die Pole starker Magnete hinweg, wobei das Gut in die stark magnetischen, schwach magnetischen und nicht magnetischen Bestandteile zerlegt wird. Zunächst werden die

Zink.

Erze auf mindestens 2.5 mm Korngröße zerkleinert, dann naß aufbereitet und dann dem Magnetseparator übergeben. Man erhält dadurch ein Konzentrat, das etwa 30% Zink, 8 bis 10% Blei und 8 bis 10% Eisen enthält, das geröstet und dann abermals geschieden wird, wobei man schließlich zwei Konzentrate mit folgender Zusammensetzung erhält:

	Zinkkonzentrat	Eisenkonzentrat
Zink	44%	5 bis 7%
Eisen	5 bis 6%	47%
Blei	15 bis 20%	—

Natürlich lassen sich nicht alle Zinkblende enthaltenden Erze auf magnetischem Wege konzentrieren, weil sich die anderen Sulfide, besonders die Eisensulfide, nicht dem Magnete gegenüber gleich verhalten. Magnetkies ist z. B. stark, Pyrit dagegen nur wenig magnetisch. Man pflegt daher die Erze zuvor zu rösten, um die Sulfide in Oxyde umzuwandeln, die stärker magnetisch sind.

Die entsprechenden aufbereiteten Erze werden dann, ehe das Zink abgeschieden werden kann, *geröstet*. Man bezweckt dadurch, das Schwefelzink oder das kohlen saure Zink in Oxyd überzuführen und erreicht dies in der Weise, daß man Zinkspat in Schachtöfen, welche eine ähnliche Einrichtung wie die Kalköfen besitzen, brennt. Es entweicht dann Wasser und Kohlen säure und das geröstete Erz kann nach der Zerkleinerung sofort verhüttet werden. In neuerer Zeit benützt man zum Rösten des Galmeis oft Etagenöfen mit mechanischen, die Fortbewegung der Erze besorgenden Vorrichtungen oder Flammöfen mit beweglichen Kammern.

Weit schwieriger und umständlicher gestaltet sich der Röstprozeß, wenn es sich um die Verarbeitung von Zinkblende, also von Schwefelzink, handelt. Wird nämlich Zinkblende im Röstofen erhitzt, so entweicht durchaus nicht aller Schwefel glatt in Form von schwefeliger Säure, sondern es entsteht gleichzeitig auch schwefelsaures Zink, das nur bei sehr hohen Temperaturen in Zinkoxyd übergeht. Die schwefelige Säure ließ man ursprünglich entweichen, erst als die Klagen über die Beschädigung der Vegetation immer zahlreicher wurden, ging man daran, sie unschädlich zu machen. Man erreichte dies durch zweckmäßigen Bau der Röstöfen, auch verbindet man mit dem Rösten der Zinkblende häufig die Darstellung der Schwefelsäure und läßt die Röstgase gleich in die Bleikammern eintreten, deren Einrichtung wir später

kennen lernen werden. Auch flüssige schwefelige Säure wird hergestellt oder es wird nach dem Kontaktverfahren gearbeitet.

Die Frage der Entschwefelung der Zinkerze und die Gewinnung bezw. Unschädlichmachung der schwefeligen Säure ist am besten durch die Konstruktion der *Hegellerschen Muffelöfen* gelöst worden. Dieser Ofen besteht aus sieben übereinander liegenden Muffeln von je 14 m Länge und 1·37 m Breite, von denen die drei untersten durch Generatorgas geheizt werden. Mechanische Vorrichtungen im Inneren der Muffeln besorgen die Fortbewegung der Erze. Da die Öfen geschlossen sind, ist das Entweichen von schwefeliger Säure fast unmöglich. Auch gewinnt man nur wenig mit Luft verdünnte Röstgase, deren weitere Verarbeitung durch Kondensation der schwefeligen Säure dadurch wesentlich erleichtert wird.

Um nun aus den gerösteten Zinkerzen, in denen das Zink in Verbindung mit Sauerstoff, als Oxyd vorhanden ist, metallisches Zink darzustellen, werden die Erze mit Kohle erhitzt, reduziert. Die Kohle bemächtigt sich dann des Sauerstoffes, mit dem sie Kohlenoxyd bildet und das Metall wird in freiem Zustande abgeschieden:



Zinkoxyd Kohle Zink Kohlenoxyd.

Da aber die Temperatur, bei der das Zinkoxyd reduziert wird, weit höher liegt, als der Schmelzpunkt des Zinks, und sich dieses bei dieser Temperatur schon in Dampf verwandelt, ist mit der Reduktion gleichzeitig eine Destillation des Zinks verbunden. Die Zinkdämpfe werden in geeigneten Vorlagen verdichtet, worauf, wenn nötig, noch die Raffination des gewonnenen Metalles folgt.

Die Vorrichtungen, deren man sich zur Gewinnung des Zinks bedient, sind nicht an allen Orten gleich. Je nach der Größe und der Anordnung der Gefäße, in denen man die Destillation des Zinks durchführt, unterscheidet man drei Verfahren. Bei den in Schlesien üblichen Öfen ist nur eine Reihe großer Muffeln vorhanden, die belgischen Öfen enthalten bedeutend kleinere Muffeln, die jedoch in fünf bis sieben Reihen übereinander liegen. Die rheinisch-westfälischen Öfen stehen ihrer Konstruktion nach etwa in der Mitte zwischen den belgischen und schlesischen.

Bei dem in *Belgien* üblichen *Verfahren* wird das geröstete Erz mit Kohle gemengt in Retorten aus feuerfestem Tone von röhrenförmiger Gestalt gefüllt. Jede dieser Retorten ist ungefähr 1 m lang und besitzt im Lichten 20 cm Durchmesser. Das offene

Ende wird mit einer schwach kegelförmigen Tonröhre verbunden, über die ein aus Eisenblech gefertigter Kegel gestülpt werden kann. Je 50 bis 150 solcher Retorten werden in einen Ofen eingelegt.

Man beginnt nun zu feuern, wobei gegenwärtig fast ausschließlich Generatorgas verwendet wird. Ist die Temperatur hoch genug gestiegen, so reduziert die Kohle das Zinkoxyd, und das sich bildende Kohlenoxyd entweicht durch die Röhren und verbrennt an ihrem Ende mit bläulicher Flamme. Endlich beginnt sich das Zink zu verflüchtigen, man erkennt dies daran, daß die Kohlenoxydflamme durch verbrennendes Zink glänzend wird. Nun stülpt man den erwähnten Eisenkegel über die Mündungen der Retorten und darin sammelt sich zunächst ein staubartiges Gemenge von Zink und Zinkoxyd, der *Zinkstaub*, an, der gesammelt und bei der nächsten Operation wieder verwendet wird. Nach ungefähr zwei Stunden beginnt dann das Metall in reichlicherer Menge überzugehen, man fängt es in großen eisernen Löffeln auf und gießt es in Barren. Dann wird der Eisenblechkegel abermals aufgesteckt und nach weiteren 2 Stunden der geschilderte Vorgang wiederholt. Dies geschieht so oft, bis nach 11 bis 12 Stunden der Inhalt der Retorten erschöpft ist und sie neuerlich beschickt werden müssen. Die Beschickung der Retorten besteht meist aus 30 kg Erz und 12 kg Kohle, woraus 12 bis 15 kg Zink und etwas Zinkstaub gewonnen werden.

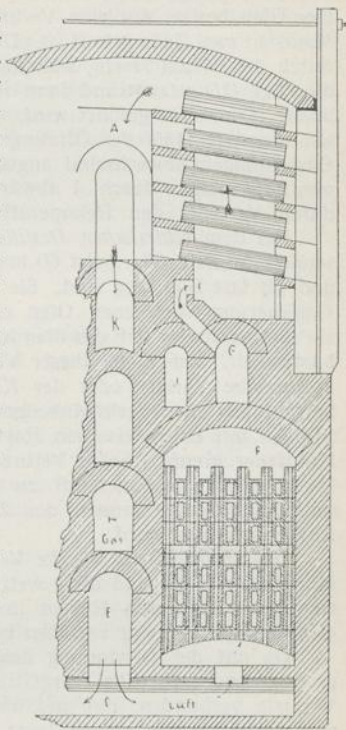
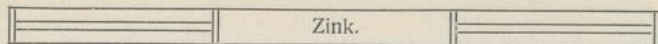


Abb. 19. Zinkofen nach Convers und de Saullès.



Einen *Zinkofen* neuer Konstruktion der *New Jersey Zinc Co.* nach *Convers* und *de Saullés*, der nach dem Rekuperativsysteme arbeitet, zeigt Abb. 19. Es wird nicht nur die zur Verbrennung der Gase nötige Luft, sondern auch das Heizgas vorgewärmt. Der Ofen besitzt nur eine Verbrennungskammer, die durch eine Mauer in zwei Teile geteilt ist. Das Gas tritt aus den Generatoren durch den Kanal *H* ein, während die Luft aus dem Kanal *E* in die Züge *DD* gelangt und dann aus den Rekuperativkammern *FF* in die Kanäle *GG* geführt wird, von wo sie in der Verbrennungskammer mit Hilfe der Öffnungen *C* verteilt wird, die mit den Gasöffnungen abwechselnd angeordnet sind. Die Verbrennungsprodukte steigen durch *A* abwärts in den Kanal *K* und werden durch Verteiler den Rekuperativkammern *FF* zugeführt.

Bei dem *schlesischen Destillationsverfahren* benützt man besondere Muffeln, die meist 60 bis 70 cm hoch, 16 bis 20 cm breit und bis fast 2 m lang sind. Sie werden in einen geeigneten, mit Gasfeuerung versehenen Ofen eingesetzt und mit der Vorlage verbunden, in der sich das überdestillierende Zink als „Tropfzink“ ansammelt. An Stelle dieser Vorlagen ist in neuerer Zeit die *Dagnersche Vorlage* oder der *Kleemannsche Rost* getreten. Er besteht aus einer rechtwinkeligen Tonvorlage, die einen kurzen Stutzen mit einem eisernen Roste trägt, auf dem beständig ein Koksfeuer brennt. Seine Verbrennungsprodukte verhindern das Hinzutreten von Sauerstoff zu dem überdestillierenden Zink, wodurch das Verbrennen der Zinkdämpfe vermieden und die Ausbeute erhöht wird.

Das *rheinisch-westfälische Verfahren* wendet zwar ebenfalls Muffeln an, doch sind diese weit kleiner als die schlesischen, sie werden in mehreren Reihen in den Ofen eingesetzt, der mit Generatorgasfeuerung versehen ist.

Da mit der Gewinnung des Zinks durch Destillation stets gewisse und selbst bei sorgfältigstem Betriebe unvermeidliche Verluste verbunden sind und überdies nur hochprozentige Erze verarbeitet werden können, war man bemüht, ärmere Erze auf *elektrolytischem Wege* auszubeuten. Es bestehen heute Verfahren, die sowohl auf der Elektrolyse wässriger Zinksalzlösungen (Sulfate oder Chloride) als auf der Schmelzelektrolyse beruhen, doch ist allem Anscheine nach die Frage der Zinkgewinnung mit Hilfe der Elektrizität noch nicht so weit gelöst, um auch wirtschaftlich mit dem Destillationsverfahren in Wettbewerb treten zu können.

Kadmium.

Wenn genügend reine Erze verarbeitet werden, so ist das überdestillierende Zink so rein, daß es sofort verwendet werden kann. Ist es jedoch durch Blei oder durch andere Metalle unreinigt, so wird es durch Schmelzen in einem Flammofen raffiniert. Ein anderes Verfahren zur *Raffination* besteht in der abermaligen Destillation, doch wird dieser Weg nur bei sehr bleireichem oder edelmetallhaltigem Zink beschnitten.

Als *Nebenprodukte* werden einerseits Zinkstaub, andererseits der vom Hüttenrauch mitgerissene Staub erhalten. Nach *Rzehulka* enthält der schlesische *Zinkstaub*, d. i. der sich bei Beginn der Destillation abscheidende Anteil:

Zink	40·0%
Blei	2·0%
Kadmium	3·5%
Zinkoxyd	50·0%
Zinkkarbonat	3·5%
Unlösliches	1·0%

Der Zinkstaub wird teils neuerdings verarbeitet, teils zur Gewinnung von Kadmium benützt. Auch dient er als Reduktionsmittel, als Farbe usf.

Der vom Hüttenrauch mitgerissene *Staub*, der niedergeschlagen werden muß, um die Vegetation nicht zu beschädigen, enthält ebenfalls 30 bis 50% Zink und wird wieder verarbeitet. Seine Menge beträgt 8 bis 10% der Beschickung, es handelt sich mithin um ganz beträchtliche Zinkmengen, die hier wiedergewonnen werden.

Das Zink wird vielfach als Blech zu Dacheindeckungen und ähnlichen Zwecken verwendet. Fast noch wichtiger ist seine Anwendung zur Herstellung von Legierungen, unter denen das *Messing*, ein Gemenge von Kupfer und Zink, seiner Bedeutung nach wohl an erster Stelle steht.

5. Kadmium.

Das Kadmium kommt in der Natur in einigen Mineralien, z. B. mit Schwefel verbunden, im Greenokit vor. Zum Zink steht es beiläufig in dem gleichen Verhältnisse, wie das Kobalt zum Nickel oder das Mangan zum Eisen und bildet einen fast immer vorhandenen Begleiter des Zinks. In seinen Eigenschaften ist es auch dem Zink sehr ähnlich, es ist aber etwas weniger spröde und besitzt auch einen höheren Grad von Zähigkeit. Sein Siedepunkt liegt niedriger, diese Eigenschaft wird benützt, um das

Es dient zur Anfertigung von Röhren für Wasserleitungen, zur Herstellung der Bleikammern zur Fabrikation der Schwefelsäure nach dem älteren Verfahren, als Material für Dacheindeckungen usf. Weil es aber nur eine geringe Härte besitzt — es läßt sich mit dem Fingernagel ritzen —, ist seine sonstige Verwendung nicht allzu groß, dagegen spielt es eine wichtige Rolle in gewissen Legierungen. In früheren Zeiten hat man allerdings das Blei vielfach zu den verschiedensten Zwecken verwendet und man verfertigte daraus besonders Statuen, die zwar der Einwirkung der Luft ziemlich gut widerstehen, doch der Weichheit des Bleies wegen nicht als besonders dauerhaft anzusehen sind.

Reines Blei ist ein bläulich-weißes Metall, das an der Luft rasch grau anläuft; sein spezifisches Gewicht ist hoch, es beträgt 11 3. Man kann das Blei zwar zu sehr dünnen Blechen auswalzen, aber nicht in sehr dünne Drähte ausziehen, da es nicht die nötige Zugfestigkeit besitzt. Blei schmilzt bei 328° und kann bei Weißglut verflüchtigt werden, doch ist die Flüchtigkeit nicht so groß, um das Metall auf diesem Wege darstellen oder reinigen zu können.

Zum Sauerstoffe besitzt das Blei eine große Verwandtschaft, beim Schmelzen an der Luft überzieht es sich mit einer Schichte von gelbem Oxyd. Entfernt man diese durch Wegschieben mit einem Haken, so tritt die rein weiße Farbe des Metalles hervor, um sogleich wieder zu verschwinden. Auf diese Weise kann man große Mengen Blei in kurzer Zeit in Oxyd überführen.

Zur Bleigruppe gehört außer dem Blei nur noch das ihm nahestehende Metall *Thallium*, das jedoch nur in sehr geringen Mengen vorkommt und keine technische Bedeutung besitzt.

Im gediegenen Zustande wird das Blei nur selten gefunden, doch mußte das metallähnliche Aussehen seiner Erze, besonders des Bleiglanzes, schon frühzeitig die Aufmerksamkeit auf sich ziehen, um so mehr, als die Abscheidung des Bleies keine besonderen Schwierigkeiten verursacht.

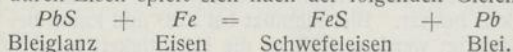
Das wichtigste *Bleierz* ist der *Bleiglanz*, der aus 86 Teilen Blei und 14 Teilen Schwefel besteht; meist enthält er auch geringe Mengen Silber. Er besitzt die charakteristische Farbe des Bleies und lebhaften Metallglanz. Ferner kommt das Blei auch als Arsenverbindung, als Bleiarsenglanz, als Bleiantimonoglanz usw. vor, doch besitzen diese Bleierze nur untergeordnete Bedeutung.

Die Bleierze sind ziemlich verbreitet und kommen in der Regel in Gesellschaft anderer Erze vor, bekannt ist der Bleiberg bei Villach und Raibl am Fuße des Predilpasses in Kärnten;

wichtige Fundstätten sind ferner Příbram, Mies und Bleistadt in Böhmen. In Deutschland befinden sich in Oberschlesien bedeutende Lager von Bleierzen, dann im Oberharz, in Nassau und Hessen an der Lahn, im sächsischen Erzgebirge usf. Auch England, Belgien, Frankreich, Spanien, Nordamerika usw. fördern große Mengen von Bleierzen.

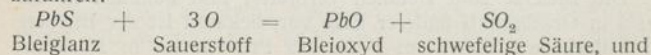
Die *Verarbeitung der Bleierze* erfolgt im allgemeinen nach drei verschiedenen Methoden, die man als Niederschlagsarbeit, Röstschmelzprozeß und Flammofenprozeß bezeichnet.

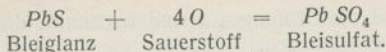
Bei der *Niederschlagsarbeit* wird der Bleiglanz mit Eisen erhitzt, wobei der Schwefel an das Eisen tritt und das Blei frei wird. Gleichzeitig nimmt das Schwefeleisen auch eine geringe Menge Schwefelblei auf und bildet den „Bleistein“, der gesondert verarbeitet wird. Der Vorgang der Reduktion des Bleies durch Eisen spielt sich nach der folgenden Gleichung ab:



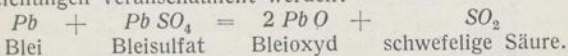
Dieser Prozeß ist jedoch in mehr als einer Hinsicht mangelhaft und daher auch schon fast ganz verlassen. Man setzte das Eisen entweder als solches zu oder reduzierte es gleichzeitig aus eisenoxydhaltigen Erzen. Dazu ist eine sehr hohe Temperatur nötig, wodurch bedeutende Verluste an Blei eintreten, auch die Bildung des Bleisteines ist sehr lästig. Ferner ist die Reaktion zwischen Schwefelblei und Eisen eine „umkehrbare Reaktion“, der Vorgang kann nämlich ebensogut in der einen wie in der anderen Richtung verlaufen, derart, daß sich schon reduziertes Blei wieder mit Schwefeleisen zu Schwefelblei und metallischem Eisen umsetzt. Nach welcher Richtung der Prozeß verläuft, hängt nur von den Mengenverhältnissen der miteinander reagierenden Stoffe ab. Gegen Ende des Prozesses, wo schon viel Blei und relativ wenig Schwefelblei vorhanden ist, wird der Vorgang leicht nach der unerwünschten Richtung verlaufen. Die Niederschlagsarbeit beruht demnach auf ganz unzulänglichen Vorgängen und ist als unwirtschaftlich, wie erwähnt, schon nahezu ganz verlassen worden.

Der *Röstschmelzprozeß* oder *Röstreaktionsprozeß* besteht darin, daß zunächst der Bleiglanz geröstet wird, um das Schwefelblei teilweise in Bleioxyd und in schwefelsaures Blei (Bleisulfat) überzuführen:

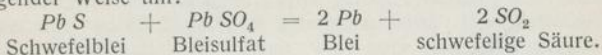




Das Röstprodukt wird dann entweder in Schachtföfen mit Koks verschmolzen oder dem Röstreduktionsprozeß unterworfen, wobei eine Umsetzung mit dem Bleiglanze stattfindet. Dieser Vorgang verläuft in mehreren Phasen, die durch die folgenden Gleichungen veranschaulicht werden:



Das Schwefelblei setzt sich dann mit dem Bleisulfat in folgender Weise um:



Endlich findet eine Wechselwirkung zwischen Bleioxyd und Schwefelblei statt:



Auch die Anwendung dieses Prozesses bedingt Bleiverluste, doch kann der Röstreduktionsprozeß bei allen Bleierzen angewendet werden. Die Niederschlagsarbeit eignet sich nur für solche Bleierze, die bloß geringe Mengen fremder Schwefelmetalle enthalten und der Röstschmelzprozeß kann nur dann angewendet werden, wenn Erze vorliegen, die im Maximum 4 bis 5% Kieselsäure führen.

Auf der Anwendung des Röstschmelzprozesses beruht der in England übliche *Flammofenprozeß*, bei dem ein kalkhaltiger, aber kieselsäurefreier Bleiglanz verarbeitet wird. Dieser wird zunächst kurze Zeit, während man die Temperatur rasch steigert, auf dem Herde eines Flammofens geröstet, endlich fließt Blei aus und unzersetzter Bleiglanz hinterbleibt. Er wird dann abermals bei niedriger Temperatur einer zweiten Röstung unterworfen und durch Erhöhung der Temperatur wird die zweite Reaktion eingeleitet; diese Vorgänge werden solange wiederholt, als noch Blei ausfließt. Zuschläge von Kalk verhindern, daß die ganze Masse schmilzt. Diese Öfen besitzen im allgemeinen die durch Abb. 20 veranschaulichte Einrichtung. Auf dem Roste *F* wird ein Feuer bereitet, dessen Gase durch den Feuerungsraum *A* über den Sumpf *B* nach dem Schlot *C* ziehen. Im Sumpfe sammelt sich das ausfließende Blei an und wird durch eine Stichöffnung von Zeit zu Zeit abgezogen. Durch den Trichter *T* wird die Charge eingebracht, *P* dient als Schüröffnung zur Bedienung

	Blei.	
--	-------	--

des Feuers und die Öffnungen *o* sind bestimmt, das Umkrücken der Masse zu ermöglichen.

Interessant ist auch die *Verarbeitung der Rammelsberger Bleierze*, die nur verhältnismäßig wenig Blei enthalten. Sie sind im Durchschnitt folgendermaßen zusammengesetzt:

Blei	12%
Zink	18%
Eisen	5%
Kupfer	0.3%
Schwefel	13 bis 16%

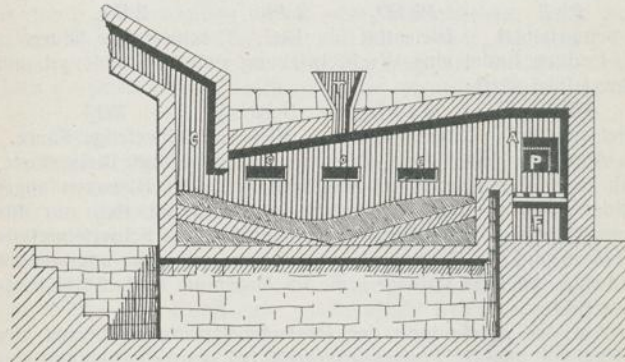


Abb. 20. Flammofen.

Die nach Größenstufen getrennt gehaltenen Erze werden — nach einer Beschreibung von *F. Fischer* — einer mehrfachen Röstung unterworfen. Die erste findet im Freien in sehr großen Haufen von etwa 11.5 m² Grundfläche, 4 m² Oberfläche, 4.5 m Länge der schrägen Seitenflächen bei etwa 2 m senkrecht gemessener Höhe statt. Durch dichte Packung jedes, etwa 400 t Roherz fassenden Haufens, wobei grobe Stücke zum unteren Teil und zur Mitte, immer kleinere nach oben und außen hin genommen, die Decke aber von Schlieg und die Außenseiten von einer starken Lage von Röstklein aus früheren Röstungen gebildet werden, sucht man den Röstprozeß zu verlangsamen und eine weitgehende Sulfatbildung zu erreichen. Ein derartiger Rösthaufen verharrt, durch sein in 24 bis 36 Stunden abbrennendes Holzbett entzündet,

8 bis
bis z
Ober
tiefu
fast
nur

die
schli
Beir
und,
ausg
gesch
Tron
24 S
und
Sulfa
dann
abge
an V

wird
gebli
reich
selte
14 t
daß
als
von
Die
im g
ferne
fund
sulfi

Ber

8 bis 9 Monate in Glut, wobei von der 3. bis 4. Woche an und bis zum Ende des 3. Monats regulinischer Schwefel sich an der Oberfläche ausscheidet, der aus hierzu eingestampften Vertiefungen gesammelt wird. Später kommt freie schwefelige Säure fast gar nicht mehr zur Entwicklung, sondern es bilden sich nur mehr Sulfate im Rösthaufen selbst.

Dieser ersten folgen noch zwei Röstungen unter Schuppen, die 2 bis 3 Monate dauern, so daß der ganze Röstprozeß einschließlich der Umarbeitung der Haufen etwa 15 Monate währt. Beim Umarbeiten wird schon das Röstklein ausgeschieden und, während die Stückerze weiter geröstet werden, mit Wasser ausgelaugt, wobei Zinkvitriol gewonnen wird. Die Auslaugung geschah ursprünglich in Kästen, wird aber jetzt in rotierenden Trommeln durchgeführt. Die Laugen werden darauf 20 bis 24 Stunden lang bei einer Temperatur von 80 bis 85° erhalten und dadurch ziemlich von Eisen befreit, das sich als basisches Sulfat abscheidet. Die durch längere Ruhe geklärte Lauge wird dann bis zur Gare versotten und in flache Kristallisationsgefäße abgelassen. Der aus ihnen abgeschiedene Zinkvitriol wird zumeist an Weißfarbenfabriken verkauft.

Das ausgelaugte und in Flammöfen getrocknete Röstklein wird hierauf zusammen mit den bei der Röstung unzerfallen gebliebenen Stückerzen auf Werkblei verschmolzen; da diese reicher an Schwerspat zu sein pflegen, kann man ihren Bleigehalt selten auf mehr als 8% schätzen, während der des Röstkleins 14 bis 15% beträgt. Beide mengt man deshalb so zusammen, daß das Röstklein etwas mehr als die Hälfte beträgt und gibt als Zuschlag 20 bis 30% der eigenen und etwa 25% Schlacken von der Verarbeitung der eisenreicheren kupferhaltigen Erze. Die dadurch erzielte Schlacke, deren sehr basische Natur das im gerösteten Erz immer noch reichlich vorhandene Zink entfernen und unschädlich machen soll, wird, wenn man den gefundenen Schwefelgehalt der Anwesenheit von etwa 20% Metallsulfiden zuschreibt, als eine Silikatschlacke aufgefaßt. Sie enthält:

Kieselsäure	12.87%
Tonerde	3.12%
Bariumoxyd	23.40%
Kalk	2.10%
Magnesia	0.42%
Eisenoxyd	20.64%
Zinkoxyd	26.00%

Blei.

Bleioxyd	0·50%
Kupferoxyd	0·87%
Manganoxyd	1·48%
Schwefel	6·40%

Die Schmelzung findet in Hochöfen von 6 m Höhe statt, der Wind wird durch 5 gleichmäßig im Umkreise verteilte Formen zugeführt. Durchschnittlich vermag solch ein Ofen nicht mehr als 10.000 kg Erz bezw. 14 bis 15.000 kg Beschickung während 24 Stunden zu verarbeiten, bei einem Ausbringen von 12·5% bis 13% des Erzes an Werkblei und einem Verbrande von etwa 22% des Erzes und etwa 15% der Beschickung an Koks.

Die Ofengase werden durch die in die langen Flugstaubkanäle eingelegten Zughindernisse von Staub befreit, die in der Nähe der Gichten sich ablagernden feinen Erzteilchen werden zum Teil direkt wieder dem Schmelzofen zugeführt, zum Teil aber mit zum Bedecken der Rösthaufen benutzt, wobei, wie beschrieben, der Zinkgehalt als Sulfat gewonnen wird.

Die in Kärnten übliche Arbeitsweise ist dem englischen Verfahren ähnlich, nur werden kleinere Herde verwendet. Zunächst wird die Röstung solange fortgesetzt, bis sich Bleitropfen zeigen, dann wird die Temperatur gesteigert und solange gerührt, bis kein Rührblei mehr austritt. Nachdem nun Kohle zugefügt wurde, wird das Erhitzen fortgesetzt, wobei das schon wesentlich unreinere Preßblei ausfließt. Das reinste Blei, das zu Beginn des Prozesses gewonnen wird, wird auch Jungferablei genannt.

Das sogenannte *Werkblei*, das nach den verschiedenen Verfahren gewonnen wird, ist stets mehr oder weniger silberhaltig und der Gehalt an Silber ist meist groß genug, um seine Ausbringung lohnend zu machen. Früher erreichte man dies in der Weise, daß das Werkblei auf dem Treibherde bei starkem Luftzutritte geschmolzen und hierdurch, da es sich sehr leicht oxydiert, nach und nach in Bleiglätte übergeführt wurde. Diese wurde dann in Schachtöfen mit Kohle reduziert. War alles Blei abgestrichen, so hinterblieb das Silber in geschmolzenem Zustande und nach dem Zerreißen der letzten, in allen Farben schillernden Haut von Bleiglätte zeigte es plötzlich seine helle Oberfläche, den „Silberblick“.

Die Treibarbeit ist aber nur dann wirklich lohnend, wenn das Blei größere Mengen Silber enthält. Es war daher ein großer Fortschritt, als vor beiläufig 70 Jahren das *Pattinsonsche* Verfahren aufkam, welches es gestattet, das Blei auf sehr einfache und

billige Weise zu entsilbern. Dieses Verfahren beruht auf der Erscheinung, daß, wenn geschmolzenes Blei langsam abgekühlt wird, sich zunächst Bleikristalle abscheiden, die wesentlich weniger Silber enthalten, als der noch flüssige Teil. Indem man nun die sich bildenden Kristalle immer ausschöpft und sie sowie den flüssigen Anteil immer aufs neue dieser Behandlung unterwirft, erhält man schließlich einerseits fast silberfreies Blei, andererseits das sehr silberhaltige Weichblei, welches dann mit Vorteil auf dem Treibherde verarbeitet werden kann. Wir werden dieses Verfahren noch ausführlicher im Abschnitte „Silber“ zu erörtern haben.

Die Zusammensetzung verschiedener Bleisorten (aus der Muldener Hütte bei Freiberg i. Sa.) veranschaulichen die folgenden Analysen:

	Rohes Werkblei	Raffiniertes Blei	Hartblei	Antimonblei	
				<i>a</i>	<i>a</i>
Blei	97·72	99·28	87·60	90·76	87·60
Arsen	1·36	0·16	7·90	1·28	0·40
Antimon . . .	0·72	Spur	2·80	7·31	11·60
Eisen	0·07	0·05	Spur	0·13	Spur
Kupfer	0·25	0·25	0·40	0·35	Spur
Silber	0·49	0·53	—	—	—

7. Kupfer.

Die zur Kupfergruppe gehörenden Metalle — Kupfer, Silber und Quecksilber — besitzen ausnahmslos große technische Wichtigkeit. Unter allen Metallen ist das Kupfer wohl jenes, das am längsten bekannt ist, schon deshalb, weil es auch gediegen vorkommt und nur geschmolzen zu werden brauchte, um sogleich das Metall in solcher Form zu liefern, wie man es für technische Zwecke benötigt.

Das Kupfer besitzt eine eigentümliche rote Farbe („Kupferrot“), überzieht sich jedoch an der Luft allmählich mit einer braunen Oxydschichte. Das spezifische Gewicht des Kupfers beträgt 8·9, es zeichnet sich neben der sehr großen Dehnbarkeit auch durch bedeutende Festigkeit aus. Dank diesen Eigenschaften läßt es sich zu sehr dünnen Platten auswalzen und zu feinen Drähten ziehen. Kupfer schmilzt erst bei Rotglut und beginnt sich bei starker Weißglut zu verflüchtigen; die Flamme wird durch Kupfer lebhaft grün gefärbt.

Kupfer.

Mit einer großen Zahl anderer Metalle geht das Kupfer sehr leicht Verbindungen ein und man erhält hierdurch eine Anzahl von Legierungen, die zu den wichtigsten gezählt werden müssen, die wir kennen, denn ihre Eigenschaften machen sie für viele Zwecke der Metalltechnik geradezu unentbehrlich. Ihre Wichtigkeit erhellt schon aus der Aufzählung einiger Legierungen, in denen dieses Metall enthalten ist. Alle Legierungen, die man mit den Namen Bronze, Glocken-, Kanonen-, Lagermetall usw. bezeichnet, enthalten ebenso Kupfer, wie das Neusilber, Argentan, Packfong u. a. m.

In der Natur kommt das Kupfer, wie erwähnt, sowohl gediegen, als auch in Form von Erzen vor, von denen sich viele durch prächtige Färbungen auszeichnen. Im gediegenen Zustande findet es sich in mächtigen Massen in der Nähe des Lake Superior in Nordamerika, wo es in Adern, die den Sandstein durchsetzen, auftritt. Die größte zusammenhängende Masse, die hier gefunden wurde, besaß ein Gewicht von ungefähr 420.000 kg.

Die *Kupfererze* lassen sich in zwei Gruppen einteilen, von denen die eine die Verbindungen des Metalles mit Sauerstoff und Kohlensäure, die andere jene mit Schwefel umfaßt. Das *Rotkupfererz* ist Kupferoxydul, die *Kupferlasur* Kupferkarbonat und der *Malachit* eine Verbindung von Kupferkarbonat mit Kupferhydroxyd; er enthält 72% Kupfer, 18% Kohlensäure und 10% Wasser, das *Rotkupfererz* besteht aus 88·8% Kupfer und 11·2% Sauerstoff.

Wichtiger, besonders für Deutschland, als diese Erze sind die Sulfide, die Verbindungen des Kupfers mit Schwefel, neben dem auch Antimon und andere Metalle vorkommen. Die wichtigsten sind *Kupferglanz*, das sich durch prachtvolle Färbung auszeichnende *Buntkupfererz* und der *Kupferkies*. Die Zusammensetzung dieser Erze geht aus der folgenden Zusammenstellung hervor:

	Kupferglanz	Kupferkies	Buntkupfererz
Kupfer	79%	34%	55%
Schwefel	21%	35%	28%
Eisen	—	30%	16%

Kupferschiefer ist ein im Zechstein vorkommender bituminöser Mergelschiefer mit eingesprengtem Kupferglanz, Kupferkies und Buntkupfererz.

Das Kupfer ist, wenn es auch hinsichtlich der Häufigkeit des Vorkommens nicht mit dem Eisen rivalisieren kann, doch auf

Kupfer.

der Erde sehr verbreitet. Die *Hauptfundstätten* in Deutschland sind Sangerhausen und Eisleben im Mansfeldischen, das Siegerland, Obermarsberg in Westfalen, Sachsen, Harz usw., in Rußland findet es sich in großen Mengen im Ural, Altai und in Transkaukasien. In Österreich fördern Kärnten und Böhmen Kupfererze, auch in Ungarn wird es in Kremnitz und Schmölnitz gewonnen. Große Kupfergruben finden sich ferner in Schweden zu Falun und Garpenberg, in England in Cornwall, Wales und Devonshire; den Reichtum Amerikas an Kupfer haben wir schon angedeutet. Aber auch in Afrika, Australien und Asien wird Kupfer gefördert.

Die *Kupferproduktion* ist gewaltig und steigt von Jahr zu Jahr, weil der Bedarf an diesem heute, besonders seit der Entwicklung der Elektrotechnik so wichtigen Material unausgesetzt steigt. Die Kupferproduktion an Feinkupfer betrug in den Jahren 1905 bis 1909 in metrischen Tonnen zu 1000 kg

1905.	692.800
1906.	725.300
1907.	725.000
1908.	766.000
1909.	853.200

Noch deutlicher geht das gewaltige Ansteigen der Kupferproduktion aus der Zusammenstellung der Metallgesellschaft und Metallurgischen Gesellschaft A.-G. in Frankfurt a. M. über die Hüttenproduktion an Rohkupfer hervor. Sie umfaßte in den Jahren 1890 bis 1909 die folgenden Mengen in metrischen Tonnen:

1890	298.062
1895	406.452
1900	499.200
1902	553.300
1904	647.900
1905	693.900
1906	717.800
1907	703.000
1908	744.600
1909	844.100

Die sich gewaltig steigernde Nachfrage hat naturgemäß auch auf die Mittel zur Produktion eingewirkt und sie verbessert und ausgestaltet. *Lange* (Abschnitt Kupfer in Dammers „Chemische Technologie der Neuzeit“) sagt hierüber:

„In den bis 1910 verflossenen letzten zwanzig Jahren hat die Metallurgie des Kupfers einen Aufschwung genommen, wie er

wohl bisher überhaupt noch keinem anderen Metalle beschieden gewesen sein mag und auch nicht wieder in der Geschichte der Metalle zu verzeichnen sein wird. Die Kupfergewinnungsprozesse sind in ungeahnter Weise vervollkommenet worden, und die Produktion an Kupfer hat sich dank der wissenschaftlichen und technischen Fortschritte seit 1890 ziemlich verdreifacht. Diese höchst beachtenswerten Errungenschaften in der Verhüttung des Kupfers sind zum größten Teile der Elektrotechnik zu verdanken, welche direkt in die Elektrizitätswerke ungefähr 42% der gesamten Kupferproduktion aufnimmt. Sie bevorzugt das Elektrolytkupfer trotz des höheren Preises wegen seiner größeren Reinheit und hat eine derartige Verbreitung gefunden, daß alljährlich ungefähr 400.000 Tonnen, d. h. neun Zehntel der Produktion der Vereinigten Staaten von Nordamerika, bzw. vier Siebentel der Weltproduktion elektrolytisch hergestellt werden. Dieser Löwenanteil der Elektrolyse an der Kupferraffination hat in den letzten Jahren eine weitere Vergrößerung durch die elektrolytische Fabrikation von Hohlkörpern, d. i. vor allem von Röhren u. dgl. erfahren. Hand in Hand mit der Elektrolyse sind die trockenen Verfahren gegangen, welche neben einigen wenigen nassen Prozessen das Ausgangsmaterial für die Elektrolyse, das Rohkupfer, zu liefern haben. Auch sie haben fortwährend Verbesserungen erfahren und liefern ein für die Elektrolyse und in untergeordnetem Maße für die Raffination auf trockenem Wege vollkommen geeignetes Rohmaterial.“

Die *Verhüttung* der Kupfererze richtet sich ganz nach ihrer Beschaffenheit und ist daher sehr verschieden. Am einfachsten gestaltet sie sich, wenn oxydierte Erze, wie Rotkupfererz, Malachit und Kupferlasur vorliegen. Zunächst werden die Erze schwach geröstet und dann unter Zuschlag von kupferreicher Schlacke, Kalkstein und Kohle in einem sogenannten Krummofen niedergeschmolzen. Das hierbei gewonnene *Schwarzkupfer* wird mit der Schlacke in einen Vortiegel abgestochen und dann in dünne Scheiben, „Rosetten“ gebracht, indem man die Schlacke mit Wasser ablöscht, abzieht, und die darunter befindliche Schicht von erstarrtem Kupfer abhebt. Dieser Vorgang wird solange wiederholt, bis der Tiegel entleert ist.

Um *schwefelhaltige Kupfererze* zu verarbeiten, werden verschiedene Wege eingeschlagen, welche im wesentlichen alle auf die folgenden Operationen hinauslaufen:

1. Rösten der Erze.
2. Rohschmelzen.
3. Rösten des Rohsteines.
4. Konzentrationsschmelzen.
5. Todrösten des Konzentrationssteines.
6. Schwarzkupferschmelzen.
7. Raffinieren.

Zunächst wird das Erz in eigenen Öfen geröstet, und zwar werden große Chargen, etwa 3000 kg Erz und mehr auf einmal in Angriff genommen. Während des Röstprozesses wird mit eisernen Stangen wiederholt tüchtig umgerührt, nach 12 bis 24 Stunden ist das Rösten gewöhnlich beendet und es hat sich dann eine genügende Menge Kupferoxyd und Eisenoxyd aus dem der Röstung unterworfenem Gemenge von Kupfer- und Eisenkies, welche Silikate oder Quarz enthalten, gebildet.

Dann wird das Röstgut in einem anderen Ofen unter Zusatz einer kupferhaltigen Schlacke verschmolzen, wobei der „Bronze-stein“, der aus Schwefelkupfer und Schwefeleisen besteht, gewonnen wird; die sich bildende Schlacke enthält neben anderen Kieselsäureverbindungen hauptsächlich Eisensilikat. Während des Schmelzens setzt sich das Kupferoxyd mit einem Teile des Eisensulfides in Kupfersulfid und Eisenoxyd um, dieses geht in die Schlacke. Soll diese Operation gelingen, so darf das Erzgemisch nicht über 14 und nicht unter 9% Kupfer enthalten. Der Zweck dieser Operation ist zunächst der, ein kupferreiches Material herzustellen.

Dieser „Bronze- oder Kupferstein“, der etwa 35% Kupfer enthält, wird hierauf abermals geröstet und dann mit Kupfererzen, welche aus Oxyden oder Karbonaten bestehen und Silikate als Gangart enthalten, sowie mit Kupferschlacken, die sich bei späteren Operationen bilden, zusammengesmolzen, wobei man den „Konzentrationsstein“, der fast aus reinem Schwefelkupfer besteht und eine Schlacke erhält, die bei der ersten Schmelzung verwendet wird. Wird dieser Konzentrationsstein nun abermals geröstet und geschmolzen, so erhält man neben einer kupferhaltigen Schlacke das Schwarz- oder Blasenkupfer, das noch der weiteren Reinigung bedarf.

Zu diesem Zwecke wird es in großen Chargen in einem mit einem Gebläse versehenem Ofen 14 bis 16 Stunden lang geschmolzen, wobei der größte Teil des vorhandenen Schwefels entfernt, das Metall aber kupferoxydulhaltig wird, wodurch es seine Zähigkeit

verliert. Um nun auch das Kupferoxydul zu entfernen, wird die Schlacke abgezogen, auf das geschmolzene Metall Anthrazit oder Steinkohle gestreut und von Zeit zu Zeit die Masse mit einer Stange aus grünem Birkenholze umgerührt. Es entwickeln sich dabei Gase, Kohlenwasserstoffe, die das Kupferoxydul zu Metall reduzieren, dieser Prozeß wird „Polen“ genannt. Das auf diese Weise raffinierte Kupfer wird dann in eiserne Formen gegossen und erstarren gelassen.

Ein anderes Verfahren, das von dem geschilderten abweicht, wurde im Mansfeldischen zur Verhüttung des dort gewonnenen *Kupferschiefers* angewendet. Dieser Kupferschiefer ist arm an Kupfer, er wird zunächst in großen Haufen von 6000 bis 20.000 Zentnern auf einer Unterlage von Reisig geröstet, wobei die im Schiefer immer vorhandenen organischen Substanzen ebenfalls verbrennen. Dieses Rösten dauert oft mehrere Monate; sein Zweck besteht darin, die organische Substanz, sowie Wasser und Arsen zu entfernen, gleichzeitig geht aber auch eine geringe Menge Schwefel weg. Das geröstete Erz wurde dann mit Flußspat und Schlacken von Schwarzkupfer in eigenen Schachtöfen geschmolzen, wobei kupferarme Rohschlacke und Rohstein erhalten werden, dieser enthält zwischen 30 und 50% Kupfer.

Aus dem Schachtöfen wurde der Rohstein in Wasser fließen gelassen um ihn zu granulieren, d. h. in Form kleiner Körner zu erhalten. Der Rohstein wird abermals geröstet und in Mengen von 2500 bis 3000 kg mit je 300 bis 400 kg Quarzsand verschmolzen, wobei man den „Spurstein“ mit ungefähr 65% Kupfer neben den Sulfiden des Eisens, Kobalts, Nickels und Silbers erhält. Die Menge des Silbers beträgt etwa 0.02% von der des Kupfers; um es zu gewinnen, wurde der feingemahlene Spurstein abermals geröstet, wobei das Silbersulfid in lösliches Sulfat übergeht, das mit heißem Wasser ausgelaugt wird. Der Rückstand enthielt nun hauptsächlich die Oxyde und gelangte nach abermaliger Erhitzung als „Garrost“ in die Schwarzkupferarbeit, die darin besteht, daß er mit geröstetem Dünstein und Rohschlacken verschmolzen wird. Hierbei wird Schwarzkupfer mit 90 bis 95% Metall, Dünstein, welcher aus Kupfer und Eisensulfid besteht, und Schwarzkupferschlacke mit 1 bis 3% Kupfer erhalten. Das Schwarzkupfer wurde dann weiter auf Raffinadekupfer verarbeitet.

Die Umständlichkeit dieser Verfahren zur Verhüttung der Kupfererze gab den Anlaß, Verbesserungen zu ersinnen und es

lag nahe, das Prinzip des *Bessemerprozesses*, das wir bei Besprechung der Verhüttung der Eisenerze noch ausführlich erörtern werden, auch hier anzuwenden. Dies verursachte jedoch verschiedene Schwierigkeiten, deren wesentlichste darin bestehen, daß eine viel größere Menge fremder Bestandteile vorhanden ist als im Eisen, die zum größten Teile verschlackt werden müssen und nur zum geringsten Teile sich verflüchtigen, ferner daß jene Stoffe, in erster Linie Silizium, fehlen, durch deren Verbrennung die zur Flüssigerhaltung der Massen erforderliche Temperatur erzeugt wird.

Nach vielen vergeblichen Versuchen gelangte *Manhes* im Jahre 1880 dadurch zum Ziele, daß er den Luftstrom nicht, wie beim Bessemern des Eisens, am Boden des Konverters, sondern oberhalb des geschmolzenen Rohsteines eintreten ließ, wodurch die Luft direkt in diesen eintrat. Die Vorteile dieses Verfahrens sind sehr groß, denn man erhält selbst aus armen und unreinen Erzen durch nur drei Operationen, und zwar Rohsteinschmelzen, Bessemern und Raffinieren, ein vorzügliches Produkt, aber es ging der gesamte Schwefel verloren, indem er sich als schwefelige Säure verflüchtigte.

Die Verfahren zur Gewinnung des Kupfers, die wir eben in ihren Grundzügen schilderten, sind natürlich, veranlaßt durch die steigende Bedeutung dieses technisch hochwertigen Metalles, wesentlich verbessert und ausgestaltet worden. Wir wollen nunmehr die wesentlichsten Neuerungen der trockenen Prozesse erörtern und dann die nassen Prozesse besprechen.

Große Bedeutung hat der „*amerikanische Prozeß der Kupfergewinnung*“, auch kurz als „*Pyritschmelzen*“ bezeichnet, erlangt. Darunter ist nach *Lange* das reine Verfahren zu verstehen, bei dem gar kein oder allerhöchstens 3% Koks zugegeben werden; verwendet man bei dieser Arbeit etwa 3 bis 10% Koks, so spricht man von „*partiellem*“ oder „*teilweisem Pyritschmelzen*“, während bei einem Koksverbrauche von 10 bis ungefähr 15%, wobei also die Verbrennung der Sulfide nur mehr eine untergeordnete Rolle spielt, die Bezeichnung „*pyritisches Schmelzen*“ am Platze ist.

Bei der Verarbeitung eines geeigneten kupferhaltigen kiesigen Erzes durch Pyritschmelzen ist ein kontinuierlicher Betrieb technisch wie wirtschaftlich am vorteilhaftesten, weshalb nur der Hochofen in Frage kommt, da sich nur in ihm eine fortwährende Oxydation ermöglichen läßt. Der Hauptvorteil des Pyritschmelzens besteht darin, daß womöglich gar kein Koks nötig ist, die Hitze

wird durch das Verbrennen der Erze selbst geliefert, deshalb muß die Beschickung einen bestimmten Gehalt an Schwefelkies besitzen. Wichtig ist ferner, daß nicht etwa der verbrennende Schwefel die größte Wärmemenge liefert, sondern vielmehr das Eisen, weshalb der Erfolg des Pyritschmelzens direkt vom Umfange der Eisenverbrennung, bzw. der Verschlackung abhängt.

Ein Nachteil des Verfahrens liegt jedoch darin, daß beim Pyritschmelzen der gesamte Schwefelgehalt der Erze verloren geht, wodurch gleichzeitig eine schwere Schädigung der Vegetation in der Umgebung der Hütten verursacht wird. Auf Tasmanien, wo das Pyritschmelzen im größten Umfange und in der vollendetsten Durchführung angewendet wird, fällt zwar dieser Nachteil weniger ins Gewicht, weil dort der Ackerbau fast noch gar nicht entwickelt ist. Da aber die entweichenden Gase sehr reich an schwefeliger Säure sind, würde ihre Weiterverarbeitung auf Schwefelsäure kaum besondere Schwierigkeiten verursachen, denn sie enthalten 6 bis 10% Schwefeldioxyd.

Um die Schwefelverluste zu vermindern und die sonstigen Nachteile, die mit dem reinen Pyritschmelzen verbunden sind, zu umgehen, ist man vielfach vom reinen Pyritschmelzen zum *Pyritischen Schmelzen* übergegangen. Man röstet dementsprechend die feinkörnigen Erze nicht mehr ausschließlich in mechanischen Röstflämmöfen auf ungefähr 7% ab, um sie sodann für sich oder mit rohem, klarem Erz im Flammofen zu verschmelzen, sondern verwendet dazu auch Herd- und Muffelöfen, welche die Verarbeitung der Röstgase auf Schwefelsäure gestatten. Erst dann verbläst man das im Schwefelgehalte ziemlich reduzierte Röstgut mit rohem, grobstückigem Erz im Schachtofen unter Zuschlag von etwa 10 bis 15% Koks auf Kupferstein. So wird überdies ein Teil des Schwefels und des Eisens als Brennstoff und das Eisenoxydul als Verschlackungsmittel für Kieselsäure ausgenützt.

In ähnlicher Weise wird bei dem *Knudsenprozeß* gearbeitet, der sich vom Pyritschmelzen jedoch vor allem dadurch unterscheidet, daß er nicht kontinuierlich ist. Hier wird Brennmaterial — Koks — nur zur jedesmaligen Einleitung des periodischen Prozesses, bzw. zur Erzeugung der für die Reaktion erforderlichen Ausgangstemperatur benötigt; ist diese Temperatur erreicht, so vollzieht sich der Prozeß unter genügender Wärmeentwicklung von selbst weiter, es ist nicht einmal nötig, den Gebläsewind anzuwärmen. Der Ofen, den *Knudsen* verwendet, ist ein Konverter mit basischem Futter aus Magnesitsteinen. Vor Aufgabe

einer neuen Charge gibt man in den von der vorangegangenen Post noch hellrot glühenden Ofen zunächst 60 kg Koks und bringt diese mittels des Gebläsewindes zur Hellrotglut. Sodann wird die ganze Charge — über 8000 kg bei den älteren Öfen — auf einmal aufgegeben und nun unter hohem Winddrucke zu blasen begonnen. Es beginnt alsbald eine äußerst lebhaft oxydation des Eisens und Schwefels, wobei der Prozeß dann ebenso wie beim Pyritschmelzen verläuft. Man erzielt einen Kupferstein, der etwa 46 bis 50% Kupfer enthält. Nach dem Abgießen der fertig geschmolzenen und verblasenen Massen wird der Ofen sofort und möglichst schnell zur Aufnahme einer neuen Charge hergerichtet.

Der wesentlichste Nachteil des Knudsenprozesses besteht darin, daß er nicht ununterbrochen verläuft. Die Kontinuität wird dagegen in geradezu idealer Weise

bei dem neuesten Kupferschmelzprozeß, dem *Finkverfahren*, erzielt. Der Finkofen vereinigt alle Vorteile des Pyrit- und des Knudsenofens. Lange beschreibt den Ofen und den Finkprozeß folgendermaßen:

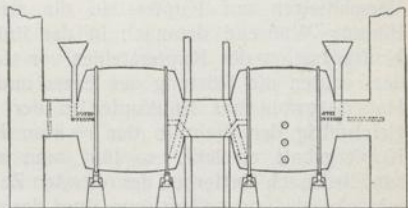


Abb. 21. Trommelkonverter nach Fink.

„Dieser neue Apparat (Abb. 21) besteht aus zwei nebeneinander befindlichen, durch ein Rohr miteinander verbundenen Trommelkonvertern, die jeder für sich, vollkommen drehbar sind und eine Auskleidung aus feuerfestem Material besitzen. Jeder der beiden Öfen, die sich in entgegengesetzter Richtung drehen, hat seinen eigenen Essenkanal mit Klappe, eigenen Einfülltrichter mit Schneckentransport, ein von unten eintretendes und bis in die horizontale Mittellinie der Trommel reichendes Brennstoffzuführungsrohr und ein ähnliches, von oben eingeführtes Rohr für die Windzufuhr, welches jedoch nicht fest, sondern in vertikaler Richtung verschiebbar ist. Der Betrieb in diesem Doppelofen gestaltet sich, wenn der Gasstrom von der linken nach der rechten Ofenhälfte geht, in folgender Weise: Die im linken Konverter befindliche Beschickung soll bereits soweit angerichtet sein, daß der hier entstandene Stein von ungefähr 50% nunmehr auf

Rohkupfer zu verblasen ist. Zu diesem Zwecke wird nötigenfalls durch das Heizmaterialrohr flüssiger oder gasförmiger Brennstoff, beispielsweise Petroleum oder Generatorgas, eingeblasen, während das Luftzuleitungsrohr, welches die für die Verbrennung von Eisen, Schwefel und eventuell Brennstoff erforderliche Luft herbeiführt und welches während des Verblasens des rohen Erzes auf etwa 50% igen Stein in der Mitte der unteren Hälfte des Konverters mündet, nunmehr mittels teleskopartiger Verschiebvorrichtungen entsprechend tiefer eingeführt wird, etwa bis in die Mitte des Kupfersteines. Die im linken Teile des Apparates entstehende, zum weitaus größten Teile dem Steine entstammende Hitze wird dazu verwendet, das bei Beginn dieser Periode in den rechten Konverter mittels des Trichters aufgegeben rohe Erz vorzuerhitzen, und ihm, soweit es nicht in Form von Eisen und Schwefel den nötigen Brennstoff selbst besitzt, beim Rösten und Verschmelzen auf Kupferstein die erforderliche Wärme zuzuführen. Während demnach in der linken Seite des Ofens die Konzentration des Kupfersteines vor sich geht, vollzieht sich in der rechten die Röstung des Erzes und Erzeugung des Steines. Haben sowohl das Rohkupfer in der linken Hälfte, als auch gleichzeitig der Stein in der rechten Hälfte den erforderlichen Kupfergehalt erreicht, so läßt man aus der linken Trommel zunächst nach Entfernen des obersten Zapfens die Konzentrationschlacke ab, und sodann aus einer der tieferliegenden Öffnungen das Rohkupfer. Nach dem darauf folgenden Neubeschicken des Ofens mit frischem Erz werden die Stellungen der Ofenklappen gewechselt und der Prozeß geht nun von neuem in der umgekehrten Richtung weiter.

Aus dieser Beschreibung ist auch ersichtlich, daß sich der Finkprozeß bei genügendem Eisen- und Schwefelgehalt des Erzes, genau so wie das Pyritschmelzen und der Knudsenprozeß, fast ohne jede Wärmezufuhr von außen vollzieht. Die Wärmezufuhr muß sich naturgemäß nach der jeweiligen Zusammensetzung des Erzes richten. So besteht der unter Umständen einzublasende Brennstoff aus Kohle, Holzkohle, Öl oder Sägespänen; er muß immer die für das Einblasen nötige Feinheit besitzen, wodurch überdies die Hitze noch vermehrt wird, weil die Verbrennung rascher und vollständiger erfolgt. Natürlich kann man sämtliche Sorten von Erzen, auch Oxyde oder Karbonate, welche selbst gar keine Hitze erzeugen können, in dem neuen Ofen verarbeiten, nur müßte in diesem Falle der für die Bildung des Steines nötige

Schwefel in irgend einer Form mit aufgegeben werden, etwa als roher Kies oder in Form von Sodarückständen.

Dieses neue Verfahren läßt sich so gut wie kontinuierlich durchführen; es nützt die Hitze der Gase soweit wie irgend möglich aus, das Fortschreiten der Oxydation läßt sich fortwährend durch Probeentnahmen kontrollieren, und selbst bei staubfeinem Material erzeugt es weniger Flugstaub als andere ähnliche Prozesse. Auch läßt sich, namentlich bei Verwendung von Vorherden, eine sehr reine Schlacke erzielen. Überhaupt ermöglicht dieser Finksche Apparat eine so vollkommene Ausnutzung der Brennstoffe, wie er selten von irgend einem anderen erreicht werden wird: „das einzige Produkt des Kamines besteht in einem dünnen, weißen, von festen Bestandteilen ganz freiem Rauch.“

Auch der schon in seinen Anfängen geschilderte *Konverterprozeß* hat vielfache Ausgestaltungen und Verbesserungen erfahren. Allgemein erzeugt man jetzt nach *Lange* im Schacht- oder Flammofen einen Stein mit 40 bis 50% Kupfer, der direkt im Konverter verblasen werden kann. Um die im flüssigen Steine enthaltene Hitze auszunützen und nicht erst wieder einen Kupolofen oder kleinen Flammofen zum Verflüssigen des erstarrten Steines verwenden zu müssen, transportiert man in fast allen modernen Werken den eben abgestochenen, flüssigen Stein in großen Gießpfannen, welche mittels elektrisch angetriebener Krane bewegt werden, nach den Konvertern und verbläst hier sofort auf Rohkupfer. Auch hat man die alte beschwerliche Birnenform der Konverter verlassen und verwendet meist nur noch trommelförmige Konverter, die mit Wasserkraft oder Elektrizität bewegt werden.

Ein großer Nachteil des Bessemerprozesses liegt darin, daß das Futter des Konverters direkt zur Verschlackung des im Steine enthaltenen Eisens dient, daher stark angegriffen wird und nach Möglichkeit kieselssäurereich sein muß, wodurch der Prozeß sehr verteuert wird. Nun haben zahlreiche Versuche ergeben, daß die Schlackenbildung durch Eintragung von Kieselsäure in das Metallbad zum Zwecke der Schlackenbildung nicht zum Ziele führt, weil die Temperatur nicht genügend hoch gehalten werden kann. *Brandt* hat jedoch gefunden, daß sich bei Verwendung mit Sauerstoff angereicherter Luft einesteils der Verblaseprozeß unter Bildung viel stärkerer Hitze und daher viel rascher vollzieht, andererseits die Wärmeentwicklung dann so stark ist, daß sie auch die Schlackenbildung unter Verwendung

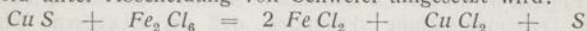
direkt zugegebenen Quarzes gestattet. Dann braucht das Futter des Konverters nicht mehr so zusammengesetzt zu sein, daß es die Schlacke bildet oder sich daran beteiligt und es kann aus einem haltbareren und billigeren Materiale, z. B. aus Magnesit oder Dolomit hergestellt werden. Natürlich hängt die Anwendbarkeit dieses Verfahrens von der billigen Darstellung des nötigen Sauerstoffes ab. Dieser Nachteil wurde übrigens bei dem von *Pierce* und *Smith* ausgearbeiteten Konverterprozesse dadurch umgangen, daß bedeutend größere Trommeln und größere Düsenquerschnitte verwendet werden, wodurch es gelingt, auch ohne Zufuhr von Sauerstoff die Temperatur so hoch zu steigern, daß die Schlackenbildung glatt verläuft.

Auch der *elektrische Strom* wurde als Wärmequelle zur Darstellung des Kupfers auf trockenem Wege verwendet, wodurch verschiedene, mit dem gewöhnlichen Verfahren verbundene Übelstände entfallen. So ist die Einwirkung schädlicher Gase vermieden, Überhitzungen und damit verbundene Verflüchtigung der Metalle werden umgangen, der ganze Prozeß ist sauberer und kann viel besser geleitet werden. Überall dort, wo elektrische Energie genügend billiger zur Verfügung steht — und dies wird besonders in der Nähe großer Wasserkräfte der Fall sein — verdient daher dieses Verfahren die größte Beachtung.

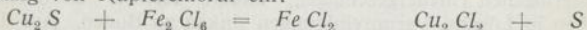
Die *nassen Prozesse* zur Gewinnung des Kupfers beruhen im Prinzip darauf, daß das Metall aus den Erzen in geeigneter Weise in Lösung gebracht und die Lösung gefällt wird. Verwittern schwefelhaltige Kupfererze, so wird immer wenigstens ein Teil des Kupfers in schwefelsaures Kupferoxyd, Kupfervitriol übergeführt, der leicht in Wasser löslich ist. Diesem Vorgange verdanken die in vielen Gruben auftretenden „*Zementwässer*“ ihre Entstehung. Legt man Eisenabfälle in solch eine Lösung von Kupfervitriol, so spielt sich ein elektrolytischer Prozeß ab, bei dem Kupfer ausfällt und Eisen aufgelöst wird; solches Kupfer wird als „*Zementkupfer*“ bezeichnet. Ähnliche Vorgänge sucht man auf künstlichem Wege hervorzurufen und erreicht dies auf verschiedene Weise. Die nassen Prozesse kommen hauptsächlich dann in Betracht, wenn so kupferarme Erze vorliegen, daß sie die Verhüttung nicht lohnen würden. Auch werden sie zur Verarbeitung mancher Hüttenprodukte, wie gewisser Steine, dann eingeschlagen, wenn entweder ihre weitere Verarbeitung auf trockenem Wege auf Schwierigkeiten stoßen würde, oder wenn gleichzeitig auch Edelmetalle gewonnen werden sollen.

Die Überführung des Kupfers aus den Erzen in den löslichen Zustand kann auf nassem und trockenem Wege erfolgen. Im ersten Falle befeuchtet man z. B. die Erze mit roher Salzsäure, wobei sich Eisenchlorid bildet, das die Schwefelmetalle zersetzt. Rascher als diese „Hauenchloration“ führt der trockene Weg zum Ziele, indem man die Erze unter Zusatz von Kochsalz röstet. Schließlich werden die Erze mit Wasser oder in gewissen Fällen mit Salzlösungen, wie Eisenchlorid, unter schwefeligsäurem Natron oder kohlen-säurem Ammon ausgelaugt und das Kupfer durch Eisenabfälle oder direkt durch den elektrischen Strom (Elektrokupfer) ausgefällt.

Der *Dötsch-Prozeß* spielt sich beispielsweise in den folgenden Phasen ab. Zunächst werden die Kiese mit einer Lösung von Eisenchlorid behandelt, wobei das Schwefelkupfer in Kupferchlorid unter Abscheidung von Schwefel umgesetzt wird:



Kupfersulfid Eisenchlorid Eisenchlorür Kupferchlorid Schwefel. Dann wirkt das Eisenchlorid auch auf das Kupfersulfür unter Bildung von Kupferchlorür ein:



Kupfersulfür Eisenchlorid Eisenchlorür Kupferchlorür Schwefel. Die praktische Brauchbarkeit dieser Reaktionen liegt darin, daß das Eisenchlorid in Lösung vorzugsweise die Kupfersulfüre angreift, während der Eisenkies fast ganz unverändert bleibt. Statt des Eisenchlorids verwendet man auch eine Lösung von Eisenvitriol und Kochsalz, die sich zu Natriumsulfat und Eisenchlorid umsetzen. Das Kupferchlorür wird mit Eisen gefällt, die Lauge kann nach dem Durchleiten von Chlor neuerdings benutzt werden.

Das Zementkupfer ist nie vollständig rein und muß erst auf Schwenksieben oder Horden gereinigt werden, wobei man ein Produkt von 70 bis 90% Kupfergehalt erhält. Reines Zementkupfer kann mit Zuschlägen von Kalk unmittelbar im Flammofen zu Schwarzkupfer verarbeitet werden, unreinere Sorten müssen dagegen unter Zuschlag von Schwefelverbindungen zunächst zu Kupferstein verschmolzen werden.

Die größte Bedeutung haben aber in neuerer Zeit die *elektrolytischen Prozesse* zur Kupfergewinnung erlangt. So wird nach dem Verfahren von *Siemens & Halske* folgendermaßen gearbeitet: Der zerkleinerte Kupferkies wird zunächst bis zur vollständigen Oxydation des Eisens abgeröstet, worauf sich das Kupfer zum größten Teile als Halbschwefelkupfer im Röstgute vorfindet.

Dann wird das Röstgut mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd behandelt, wobei Halbschwefelkupfer, Schwefelkupfer und Kupferoxyd als Kupfersulfat in Lösung geht, während das Eisenoxydsulfat zu Eisenoxydulsulfat reduziert wird. Wird nun diese Lauge der Elektrolyse unterworfen, so wird das Kupfer an der Kathode ausgefällt, gleichzeitig geht auch das Eisenoxydulsulfat wieder in Eisenoxydsulfat über, das neuerdings in der Laugerei verwendet wird.

Für die *Raffination* des Kupfers ist ferner der *elektrolytische Prozeß* ebenfalls von der größten Bedeutung, er wird zur Reinigung von Schwarz- oder Garkupfer benützt. Zu diesem Zwecke werden abwechselnd 1 bis 2 cm starke Platten aus Schwarz- oder Garkupfer und dünne Platten bzw. Bleche von reinem Kupfer in einem Bade von verdünnter Schwefelsäure aufgehängt. Jede Sorte der Platten wird dann für sich und in solcher Weise mit den Polen einer Dynamomaschine verbunden, daß der elektrische Strom vom Schwarzkupfer nach dem Reinkupfer geht. Das im Schwarzkupfer enthaltene Kupfer wird dadurch gelöst und auf den reinen Kupferblechen niedergeschlagen, andere lösliche Bestandteile bleiben in Lösung, Verunreinigungen sinken zu Boden. Auf diese Weise wird nicht nur chemisch reines Kupfer gewonnen, sondern es ist auch möglich, alle, selbst in ganz geringen Mengen vorhandenen Edelmetalle, Gold und Silber vollständig zu gewinnen, während nach den besten Methoden der Röstung und Auslaugung das Silber nur bis auf etwa 0.03% gewonnen werden kann. Wird überdies der Prozeß in der richtigen Weise durchgeführt, so erhält man ein Kupfer, das direkt walzbar ist; allerdings beeinflussen mitunter geringe und nicht immer vorauszusehende Störungen die Form der Abscheidung des Kupfers, wodurch es sich nicht gleichmäßig niederschlägt und nochmals umgeschmolzen werden muß. Natürlich kann man den Kupferelektroden eine beliebige Form erteilen, auf diese Weise ist es möglich, auch Hohlkörper aus ganz reinem Kupfer auf verhältnismäßig einfache Weise herzustellen.

An Stelle der Platten aus Schwarzkupfer hat man auch den Kupferstein selbst als Anode verwendet. Die Herstellung der Anoden aus Kupferstein bedingt aber einen vorhergehenden Schmelzprozeß des gerösteten Kupfererzes und dies bildet den wesentlichsten und teuersten Teil der Kupfergewinnung auf trockenem Wege. Der Guß der Anodenplatten ist außerdem schwierig und unsicher und der elektrolytische Prozeß selbst

wird durch das Zerfallen der Anoden vor ihrer vollständigen Lösung sehr gestört.

Bei dem schon erwähnten Verfahren von *Siemens & Halske* besteht die der Elektrolyse unterworfenen Flüssigkeit aus einer Lösung von Eisenvitriol und Kupfervitriol, der man zur Verbesserung der Leitfähigkeit etwas freie Schwefelsäure zufügt. Diese Flüssigkeit wird im ununterbrochenen Strome dem Kathodenraume zugeführt, wobei sich ein Teil des Kupfers durch die Wirkung des elektrischen Stromes als Metall auf der Kathode niederschlägt. Dann fließt sie in den Anodenraum, um am Boden abgezogen zu werden.

Auf diesem Wege geht, wie erwähnt, das schwefelsaure Eisenoxydul durch Sauerstoffaufnahme wieder in schwefelsaures Eisenoxyd über, dieses besitzt ein höheres spezifisches Gewicht und sinkt an den Kohlenstäben oder Platten, die als Anode dienen, zu Boden. Die abfließende Flüssigkeit ist also kupferärmer geworden, sie besitzt aber nun ihrerseits die Eigenschaft, Schwefelverbindungen des Kupfers, wie auch metallisches Kupfer in Kupfervitriol überzuführen. Dabei geht das schwefelsaure Eisenoxyd wieder in Eisenvitriol über, während der gleichzeitig frei werdende Sauerstoff das Kupfer oxydiert. Diese Oxydation bzw. Auflösung des Kupfers geschieht bei manchen fein gepulverten, schwefelhaltigen Kupfererzen schon vollständig im ungerösteten Zustande bei mäßiger Erwärmung. Bei anderen Erzen muß eine mäßige Röstung des Erzpulvers der Lösung des Kupfers vorangehen.

Das Auslaugen des Erzpulvers durch die entkupferte, oxydierte Flüssigkeit geschieht in schmalen, niedrigen, aber langen Rinnen aus Holz, in denen durch zwei einander entgegenarbeitende Flügelwalzen das Erzpulver in der Lauge schwebend erhalten wird. Die aus den Fällungszellen austretende, teilweise entkupferte und gleichzeitig oxydierte Lauge wird nun ununterbrochen mit dem Erzpulver gemischt, dem Anfange der Rinne zugeführt und verläßt sie mit dem entkupferten Pulver am anderen Ende. Durch ein in der Rinne liegendes Dampfrohr wird der Lösungsprozeß nach Erfordernis durch Erwärmen gefördert. Die Trennung des ausgelaugten Erzpulvers von der Flüssigkeit erfolgt durch Absetzen oder in einer Filtervorrichtung und die kupferreiche Lösung wandert neuerdings durch den Apparat.

Wir haben es mithin hier mit einem Kreisprozesse zu tun, der sich zwischen der Elektrolyse und der Auslaugung der Erze

derart abspielt, daß die Auslaugeflüssigkeit auf elektrolytischem Wege in den Zersetzungszellen erzeugt und durch den chemischen Prozeß bei der Lösung der kupferhaltigen Teile des Erzes die ursprüngliche Zusammensetzung des Elektrolyten wieder hergestellt wird.

Über die Verwendung des Kupfers zur Herstellung zahlreicher und wichtiger Legierungen werden wir später sprechen.

8. Silber.

Das Silber kommt in der Natur sowohl gediegen, als auch vererzt vor und ist gleich dem Kupfer ein ebenfalls schon seit den ältesten Zeiten bekanntes Metall. Es zeichnet sich durch die charakteristische silberweiße Farbe aus, die es selbst beim Schmelzen an der Luft beibehält, und deshalb ist das Silber zu den edlen Metallen zu zählen. Das spezifische Gewicht des Silbers ist sehr bedeutend, es beträgt 10.49; es ist härter als Gold, aber etwas weicher als Kupfer und ist nach dem Golde das dehnbarste aller Metalle. Silber läßt sich zu den dünnsten Blättern schlagen, die, wie schon früher erwähnt, blaues Licht durchfallen lassen, und wegen seiner bedeutenden Festigkeit zu ganz dünnen Drähten ausziehen, die so fein sind, daß sie mit freiem Auge kaum wahrgenommen werden können.

Der Schmelzpunkt des Silbers liegt bei 968° und bei Weißglühhitze findet schon starke Verdampfung statt, wobei sich das Silber in einen Dampf von bläulicher Farbe verwandelt. Sehr eigentümlich ist das Verhalten des Silbers, wenn man es an der Luft schmilzt. Es absorbiert hierbei eine sehr bedeutende Menge Sauerstoff, jedoch ohne sich mit ihm chemisch zu verbinden. Beim Erstarren läßt es dann allen verschluckten Sauerstoff wieder fahren und man bezeichnet die hierbei stattfindende eigentümliche Auftreibung des Silbers, wobei sich kleine, Vulkanen ähnliche Gebilde zeigen, als „Spratzen“.

Das Silber ist zu weich, um für sich allein verarbeitet zu werden. Man wendet daher reines Silber nur für besondere Zwecke an, bei denen die Gegenwart eines anderen Metalles nachteilige Wirkungen äußern würde. In der Regel werden Legierungen des Silbers verwendet, und zwar besonders solche, die Kupfer enthalten. Silbergeräte und Silbermünzen sind immer aus Legierungen angefertigt, die als wesentlichsten Bestandteil neben Silber Kupfer enthalten.

Gediegenes Silber ist meist ein Begleiter von Silbererzen und findet sich in Gängen bisweilen in mächtigen Klumpen und Platten; zu Kongsberg in Schweden hat man Stücke bis zu 380 kg und mit 90% Silbergehalt gefunden und zu Johann-Georgenstadt sollen sogar Klumpen im Gewichte bis zu 5000 kg gefördert worden sein. Selbstverständlich gehören solche gewaltige Silbermassen zu den seltenen Vorkommnissen. Stücke im Gewichte von 4 bis 5 kg sind jedoch ziemlich häufig. In Gestalt von haar-, draht- und blechförmigen Gebilden kommt Silber ebenfalls vor.

Das gediegene Silber enthält in der Regel solche Mengen Gold, daß sich dessen Gewinnung lohnt, und manche Stücke sind sogar sehr goldreich. Außerdem enthält es häufig kleine Mengen von Kupfer, Arsen, Eisen und Quecksilber.

Ein sehr interessantes Vorkommen des Silbers ist das *Silberamalgam*, eine Legierung von Silber mit Quecksilber, der gewisse Mengen von Arsen und Antimon beigemischt sind; sein Silbergehalt schwankt zwischen 55 und 84%. Je nach dem Grade seiner Reinheit ist das Silberamalgam weiß, gelblich, stahlgrau bis schwarz und besitzt nur geringe Härte.

Silberglanz oder *Glaserz* ist Schwefelsilber mit ungefähr 87% Silbergehalt. Es bildet meist würfelförmige Kristalle, kommt aber auch haar-, draht- und plattenförmig vor. Dieses Mineral zeichnet sich durch große Geschmeidigkeit und Biegsamkeit aus, erdige Varietäten führen den Namen Silberschwärze. Ein anderes wichtiges, ebenfalls aus Silber und Schwefel bestehendes Silbererz ist das *Sprödglasserz* oder *Schwarzgiltigerz*. Neben anderen Körpern enthält es immer noch Antimon; der Silbergehalt beträgt in vollkommen reinem Zustande 68.5%.

Durch eine sehr schöne Färbung, sowie ebenfalls durch hohen Silbergehalt zeichnen sich die *Rotgiltigerze* aus, die eine karminrote bis koschenillerote Farbe besitzen, das lichte Rotgiltigerz führt daher auch den Namen „Rubinblende“. In Gesellschaft des Silberglanzes und der Rotgiltigerze kommt häufig auch der *Polybasit* oder *Eugenglanz* vor, der neben 61 bis 75% Silber noch wechselnde Mengen von Kupfer, Eisen, Zink, Antimon, Arsen und Schwefel enthält.

Große Weichheit besitzt auch das aus Silber und Chlor bestehende Hornsilber, das 75% Silber enthält und mit dem Messer geschnitten werden kann. Es findet sich in solcher Menge, daß es zur Silbergewinnung verwendet wird, nur in Mexiko, Peru und Chile, seine Farbe ist perlgrau bis bläulich.

Von den aufgezählten Mineralien sind neben dem gediegenen Silber die Rotgiltig- und Schwarzgiltigerze, sowie der Silber- und Eugenglanz als Silberlieferanten die wichtigsten. Hohe Bedeutung besitzt jedoch auch eine große Zahl anderer Mineralien, die zu den Glanzen und Kiesen gehören und neben anderen Metallen so bedeutende Mengen Silber enthalten, daß es lohnend ist, dieses für sich abzuscheiden, derart, daß man dann aus einem Minerale Silber und Kupfer, Silber und Blei, Silber, Quecksilber und Kupfer usw. darstellt.

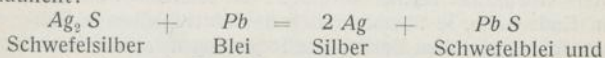
Unter den Bleierzen enthält der Bleiglanz, der, wie wir wissen, aus Schwefelblei besteht, meist 0·01 bis 0·03, in seltenen Fällen bis zu 1% Silber. Weißbleierz führt ebenfalls Silber, doch meist in so geringen Mengen, daß die Ausbringung nicht lohnt. Auch Zinkerze führen Silber, und zwar gewisse mexikanische Erze solche Mengen, daß das Silber mit Nutzen abgeschieden wird. Kupferkies, Buntkupfererz und Kupferglanz sind arm an Silber, dagegen enthalten jene Kupfererze, die man als „Fahlerze“ zu bezeichnen pflegt, in der Regel größere Mengen und manchmal steigt der Silbergehalt auf 30% und darüber. Auch Antimonerze, gewisse Eisenkiese, Wismut-, Arsen- und Kobalterze enthalten meistens Silber; zum Unterschiede von den eigentlichen Silbererzen werden diese als Silber-Dürreerze bezeichnet und je nach der Beschaffenheit kiesige, blendige, Fahlerz-Dürreerze usw. genannt. Ob aber solche Erze zur Abscheidung des Silbers geeignet sind, d. h. ob der Wert des gewonnenen Silbers größer ist als die Produktionskosten, muß in jedem Falle entschieden werden und es lassen sich im Hinblick auf den sehr schwankenden Silbergehalt dieser Materialien und die große Wertverschiebung, die das Silber in den letzten Jahren erfuhr, keine bestimmten Normen hierüber aufstellen.

Die wichtigsten *Fundstätten* des Silbers sind Příbram und Joachimsthal in Böhmen, Schemnitz und Kremnitz in Ungarn, Freiberg in Sachsen, Andreasberg im Harz, ferner Falun, Sahla und Kongsberg in Schweden, dann Nevada, Sibirien usw.

Die *Gewinnung des Silbers* aus seinen Erzen erfolgt je nach der Natur derselben in verschiedener Weise, im allgemeinen lassen sich drei Arten unterscheiden. Entweder legiert man es mit Blei, indem man die Erze mit diesem Metalle oder mit Bleiglanz schmilzt und dann in der gleichen Weise verfährt wie bei der Bleiarbeit. Das silberhaltige Blei wird dann bei Luftzutritt geschmolzen, um es zu oxydieren. Oder man amalgamiert das

Silber mit Quecksilber und entfernt dieses durch Destillation. Das dritte Verfahren endlich besteht darin, daß man das Silber in ein lösliches Salz überführt und aus der Lösung in geeigneter Weise ausfällt.

Die Gewinnung des Silbers mittels Blei beruht darauf, daß beim Schmelzen von Silberglanz mit Blei Silber abgeschieden wird. Der Vorgang wird durch die folgenden Formeln veranschaulicht:



Man erhält mithin silberhaltiges Blei und einen Stein aus Schwefelblei, Schwefelkupfer, Schwefeleisen usf. Für die Bleiarbeit werden eigentliche Silbererze, geröstete kiesige Erze, silberhaltige Kupfer- und Bleierze in geröstetem oder ungeröstetem Zustande verwendet, wobei man die zu entsilbernden Erze mit geschmolzenem Blei behandelt. Dabei gewinnt man, ebenso wie bei der Verarbeitung von silberhaltigem Bleiglanz, silberhaltiges Werkblei.

Die Aufarbeitung des silberhaltigen Werkbleies kann nun in verschiedener Weise geschehen und es lassen sich die folgenden Verfahren unterscheiden:

1. Verarbeitung auf dem Treibherde.
2. Verarbeitung nach dem *Pattinson*-Prozeß.
3. Verarbeitung nach dem *Parkes*-Prozeß.
4. Elektrolytisches Verfahren.

Die *Treibarbeit* wird im Treibherde ausgeführt. Es ist dies ein Gebläseflammofen mit offenem Herd, dessen Sohle mit Mergel ausgeschlagen ist. Der Feuerraum ist von dem eigentlichen Herde durch eine Brücke getrennt, durch Regulierung des Gebläsewindes vermag man das Feuer nach den verschiedenen Stellen des Herdes zu dirigieren, sowie auch seine Ausbreitung und Intensität zu regulieren. Das zu verarbeitende Material wird durch eine seitliche Öffnung eingetragen, durch eine andere Öffnung wird das entstehende Bleioxyd, die Bleiglätte, abgezogen. Der alte Treibherd ist mit einer an einem Krane beweglichen Haube aus Eisenblech, die mit Ton ausgeschlagen ist, verschlossen, nach jeder Operation wird sie abgenommen. Die modernen deutschen und englischen Treiböfen unterscheiden sich nur wenig von dieser Konstruktion. Abb. 22 zeigt den Längsschnitt durch einen *deutschen Treibherd*.



Zunächst schmilzt das Blei im Treibherde unter der Einwirkung des Feuers, wobei sich unter seinem oxydierenden Einflusse vorerst unreines Bleioxyd, der Abstrich, bildet. Im weiteren Verlaufe des Prozesses entsteht dann reine Bleiglätte, die zum größten Teile abfließt, zum geringsten von der porösen Auskleidung des Herdes aufgesogen wird. Die Menge des Bleies verringert sich mithin immer mehr und der noch vorhandene Anteil wird immer reicher an Silber. Ist schließlich die Operation dem Ende nahe, so überzieht sich das hinterbleibende Silber mit einer dünnen, in allen Farben des Regenbogens schillernden Haut,

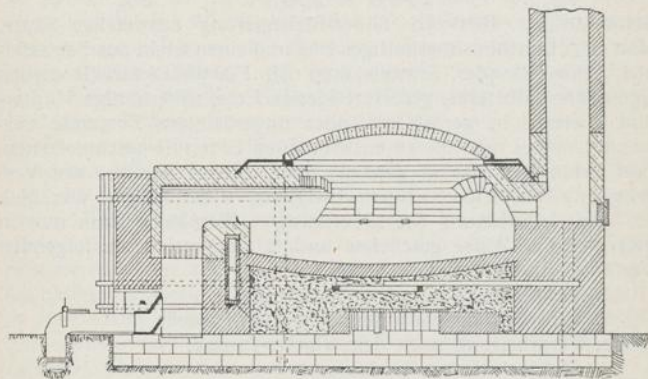


Abb. 22. Deutscher Treibherd, Längsschnitt.

welche, sobald die Oxydation vollständig beendet ist, zerreißt und die glänzende Oberfläche des geschmolzenen Silbers, den „Silberblick“ erscheinen läßt. Dieses *Blicksilber* wird dann nochmals unter Luftzutritt geschmolzen, um es von allen etwa noch vorhandenen oxydierbaren Metallen zu befreien; dieser Vorgang wird als „*Feinbrennen*“ bezeichnet.

Dieses Verfahren ist jedoch nur dann am Platze, wenn das zu verarbeitende Blei mehr als 0.1% Silber enthält. Im anderen Falle muß der Treibarbeit eine Anreicherung des Bleies mit Silber vorangehen, die entweder mittels des Pattinsonschen Verfahrens oder durch Schmelzen mit Zink nach dem Parkes-Prozeß erzielt wird.

Das von *Pattinson* schon im Jahre 1833 angegebene Verfahren beruht auf der Erscheinung, daß sich beim Erstarren von geschmolzenem, silberhaltigem Blei zunächst oktaederförmige Bleikristalle ausscheiden, die ärmer an Silber sind, als die Legierung selbst. Diese Kristalle werden ausgeschöpft; schmilzt man sie neuerdings und behandelt man die Schmelze in der gleichen Weise, so scheiden sich neuerdings ärmere Kristalle aus. Durch eine Reihe derartiger Trennungen ist man imstande, das Blei in einen kleinen und silberreichen Teil, das Reichblei mit 0.5 bis 1.5% Silber und einen größeren, aber sehr silberarmen Teil, das Armblei mit 0.001 bis 0.003% Silber zu trennen. Das Maximum der Anreicherung des Bleies mit Silber nach dem *Pattinsonschen* Verfahren liegt etwa bei 2.5%.

Als verbesserte Modifikation des alten *Pattinsonschen* Verfahrens ist der von *Luce-Rozan* angegebene Vorgang anzusehen, wobei das Werkblei zunächst in kippbaren Kesseln geschmolzen und dann in Kristallisierkessel übergeführt wird. Dann wird in die Kristallisierkessel Wasserdampf eingeblasen, bis etwa zwei Drittel des Bleies kristallisiert sind, die flüssig gebliebene Blei-Silberlegierung abgelassen und der Kristallisierkessel angeheizt, um die darin befindlichen Bleikristalle zu verflüssigen. Man bringt dann neuerdings Werkblei in den Kessel und wiederholt den Vorgang solange, bis die im Kessel hinterbleibenden Kristalle genügend entsilbert sind.

Der *Parkes-Prozeß* beruht darauf, daß das Zink zum Silber eine größere Verwandtschaft besitzt, als zum Blei. Wird geschmolzenes Werkblei mit Zink gesättigt und erkalten gelassen, so scheidet sich an der Oberfläche eine schaumige Legierung von Silber und Zink, der *Zinkschaum*, ab, der ein geringeres spezifisches Gewicht und einen niederen Erstarrungspunkt als das Blei besitzt und mit durchlöchernten Löffeln abgeschöpft werden kann. Da jedoch auch andere Metalle, besonders Kupfer und Gold in das Zink übergehen, kann nach diesem Verfahren gleichzeitig auch eine weitere Trennung durchgeführt werden.

Die im Oberharz üblichen gußeisernen Kessel, die zur Entsilberung mittels Zink dienen, fassen 15.000 kg Werkblei und werden vom Boden aus angeheizt, wobei die Feuergase in Zügen um die Kessel herumgeführt werden. Den *Betrieb der Zinkentsilberung* mit gleichzeitiger besonderer Extraktion des Goldes und Silbers beschreibt *Schäfer* (Chem. Technol. der Neuzeit) folgendermaßen:

In die Entsilberungskessel, die auf der Innenseite mit Kalkmilch bestrichen sind, werden 15.000 kg Werkblei eingesetzt und eingeschmolzen, wozu 8 Stunden erforderlich sind. Während dieser Zeit setzen sich an der Oberfläche die sogenannten „Schlicker“ ab, bleioxydische Produkte mit einem hohen Kupfergehalte. Nachdem man die Schlicker mit durchlöchernten Löffeln abgezogen hat, beginnt das Einrühren einer geringen Menge von aluminiumfreiem Zink zum Zwecke der Extraktion des Goldes und Kupfers, und zwar werden ein Drittel Prozent des Chargengewichtes, also 50 kg hinzugegeben. Das Bad wird hierbei nur mäßig erhitzt, weil das Zink während des Abkühlens erst bei ziemlich tiefer Temperatur (415°) abgeschieden wird. Vor dem Eintränken wird das Zink angewärmt, um das „Schlagen“ des Bades zu verhüten. Es schwimmt auf dem Bleibade, bis es geschmolzen ist, worauf es mit Rührkellen eingerührt wird.

Nach dem Einrühren des Zinks wird das Feuer gelöscht und das Bad sich selbst überlassen. Der sich zuerst an den Wandungen bildende Schaum wird fortwährend abgeschöpft, bis die Oberfläche des Bades blank ist, nicht aber bis zum „Einfrieren“ der Charge. Dann wird der Kessel schnell auf Rotglut erhitzt, zugedeckt, um die Oxydation des Bleies zu verhindern und der Restabhub von der vorangegangenen Entsilberung zugegeben. Hierzu sind beträchtlich höhere Temperaturen erforderlich.

Nun folgt das Einrühren von aluminiumhaltigem Zink, und zwar in der Menge von 1·2% der Charge. Diese großen Zinkmengen vermag das Bad nicht zu lösen, weshalb sie sich teilweise wieder ausscheiden, wobei die ersten 300 bis 400 kg „Rahm“ besonders silberreich sind. Dieser wird abgeschöpft, auf gußeiserne Platten geworfen und fein zerteilt. Man muß darauf achten, daß beim Abziehen des Rahmes das Feuer kräftig geht, weil sich sonst der Hauptabhub mit ausscheidet, also ein Produkt entsteht, dessen Silbergehalt prozentisch niedriger ist.

Erst nach dem Abschöpfen des Rahmes wird das Feuer gelöscht und das Bad sich selbst überlassen. Der sich während der ersten Stunden abscheidende Zinkschaum, der Hauptabhub, wird für sich verarbeitet. Man setzt das Abschöpfen bis zum Einfrieren der Charge fort und erhält so den Restabhub, der wegen seines geringen Silbergehaltes der folgenden Zinkentzilberungsoperation, wie schon erwähnt, zugesetzt wird. Der Kessel wird dann wieder stark erhitzt und eine Probe genommen, deren Silbergehalt festgestellt wird. Überschreitet dieser das

Maximum von 0.0006%, so wird ein weiterer Zinkzusatz nötig, und zwar gibt man für je 0.0002% Silber einen Zinkzuschlag von 5 kg, doch tritt dieser Fall selten ein. Die Dauer einer Entsilberung beträgt im allgemeinen 22 Stunden. Werden Gold und Silber nicht besonders extrahiert, so vereinfacht sich die Operation.

Die *Verarbeitung* des aus einer Legierung von Blei, Silber und Zink bestehenden *Zinkschaumes* geschieht am besten derart, daß man aus dem Zinkschaum das Reichblei erzeugt, das sich seines hohen Silbergehaltes wegen für den Treibprozeß eignet. Das *Flachsche* Verfahren besteht im Verschmelzen des Zinkschaumes in Schachtöfen, wobei das Zink in die mit aufgebene, hoch eisenhaltige Schlacke geführt wird. Dabei muß darauf geachtet werden, daß die erhaltenen Steine und Schlacken nach Möglichkeit silberarm sind, weshalb zweckmäßig bleihaltige Vorschläge gegeben werden, wenn man von der vorangehenden vollständigen Aussaigerung des Bleies aus dem Zinkschaum abgesehen hat.

Die Entsilberung von Werkblei durch Elektrizität hat allem Anscheine nach bis jetzt noch keine befriedigende Ausgestaltung erfahren.

Der *Amalgamationsprozeß* oder die Gewinnung des Silbers durch Quecksilber beruht darauf, daß Silber und Quecksilber sehr leicht eine Legierung, ein „Amalgam“ bilden, das dann durch Destillation, wobei das Quecksilber verflüchtigt und wieder aufgefangen wird, zerlegt werden kann. Der Amalgamationsprozeß wird bei sehr silberarmen Erzen, auch bei silberhaltigem Kupferstein u. dgl. angewendet, besitzt jedoch mehr lokale Bedeutung.

Das Verfahren, wie es z. B. früher in Freiberg angewendet wurde, bestand in folgendem: Man setzte den zu amalgamierenden Erzen etwa 10% Kochsalz zu und röstete das Gemenge, um Arsen und Antimon zu verflüchtigen. Gleichzeitig fand eine Umsetzung zwischen dem Kochsalz und dem geröstetem Schwefelkiese statt, wobei schwefelsaures Natrium, Eisenchlorid und schwefelige Säure sich bildeten. Ferner entstand Kupfersulfat und Ferrisulfat, die das noch unverändert vorhandene Schwefelsilber zu Silbersulfat oxydieren, wobei sie selbst zu Oxydulsalzen reduziert wurden. Das Silbersulfat setzte sich dann mit dem Chlornatrium zu unlöslichem Chlorsilber und Natriumsulfat um, auch die anderen Metalle wurden in Chloride übergeführt. Dann wurde die Masse gemahlen und in die Amalgamierfässer gebracht,

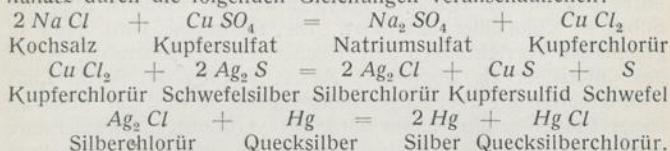
in denen sie mit Wasser, Eisenstückchen und Quecksilber gemengt, 16 bis 18 Stunden lang herumgedreht und gründlich gemischt wurde.

Durch die Gegenwart des Eisens werden die Metalle als solche ausgeschieden und verbinden sich mit dem Quecksilber zu Amalgam, das sich im unteren Teile der Fässer ansammelt. Zur Trennung des Amalgames von dem im Überschusse zugesetzten Quecksilber wurde es in einem Sacke abgepreßt, wobei ein festes Amalgam hinterblieb, das etwa 11% Silber und 3 bis 4% Kupfer enthält. Durch Destillation wurde dann das Amalgam zerlegt, wobei kupferhaltiges Silber („Tellersilber“) hinterbleibt.

In Mexiko, Chile und Peru wird folgendermaßen gearbeitet: Die Erze enthalten neben metallischem Silber auch Schwefelsilber, Chlorsilber nebst viel Gangart, und diese kann, da es in jenen Gegenden an fließendem Wasser mangelt, nicht durch Schlämmen entfernt werden. Man geht daher in der Weise vor, daß man die Erze vollkommen vermahlt und sie dann mit Wasser in einen feinen Schlamm verwandelt. Dieser wird in einen mit Steinfliesen ausgelegten Hof gebracht, mit 3 bis 5% Salz gemischt und durch Maultiere zertreten gelassen. Des anderen Tages wird dann der „Magistral“ zugefügt, es ist dies ein durch Rösten von Kupferkies erhaltenes unreines Kupfersulfat, dann wird Quecksilber zugegeben und durch Maultiere abermals die innige Mischung bewirkt; die ganze Operation der eigentlichen Amalgamierung dauert je nach den Umständen 15 bis 45 Tage. Schließlich befreit man durch Schlämmen mit Wasser das entstandene Silberamalgam von der Gangart, preßt das überschüssige Quecksilber ab und unterwirft es der Destillation, wobei poröses Silber hinterbleibt, welches umgeschmolzen und in Stangen gegossen wird.

Die chemischen Vorgänge, die sich bei der Amalgamation abspielen, sind noch nicht vollständig aufgeklärt. Jedenfalls entsteht zunächst durch Einwirkung des Kochsalzes auf das Kupfersulfat Kupferchlorid, und dieses wandelt das Schwefelsilber in Chlorsilber um. Indem dabei das Kupferchlorid Chlor an das Silber abgibt, geht es selbst in Kupferchlorür über, dieses löst sich in der Kochsalzlösung und vermag dann eine weitere Menge Schwefelsilber in Chlorsilber überzuführen, wobei schließlich Schwefelkupfer entsteht. Wirkt dann weiter Quecksilber auf das Chlorsilber ein, so wird dieses zu Metall reduziert, das sich im Quecksilber löst, ein Teil des Quecksilbers nimmt

aber das ursprünglich mit dem Silber verbundene Chlor auf und geht hierdurch in Quecksilberchlorür, in unlösliches Kalomel über. Der in Kalomel verwandelte Teil des Quecksilbers ist für die weitere Silbergewinnung verloren, weshalb das Verfahren ziemlich kostspielig ist. Diese Vorgänge lassen sich nach *Fernandez* durch die folgenden Gleichungen veranschaulichen:



Das alte Amalgamationsverfahren eignet sich nur für reichere Erze, besonders seit dem allgemeinen Sinken des Silberpreises. Einen Fortschritt bedeutet der *Kröhnke-Prozeß*, wobei zur Amalgamierung Zink- und Bleiamalgame verwendet werden. Die Amalgamation erfolgt in Rollfässern, die mit den folgenden Reagentien nacheinander beschickt werden: Kochende Salzlösung, Zinkamalgame, dann Kupferchlorürlauge, dann erst wird der Erzschlamm eingetragen, worauf die Fässer 4 bis 5 Stunden hindurch bewegt werden. Schließlich wird der Erzschlamm in Waschbottichen abgespült und das Amalgam gesammelt und weiter verarbeitet. Zur Destillation des Amalgames dient der in Abb. 23 abgebildete Kröhnkeofen.

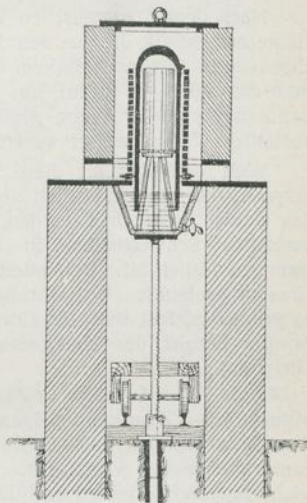


Abb. 23. Kröhnke-Ofen zur Destillation des Amalgams.

Dort, wo das Silber nicht ausschließlich durch die Treibarbeit gewonnen wird, sind jetzt allgemein die *hydrometallurgischen Prozesse* in Anwendung. Sie bestehen darin, daß das Silber in geeigneter Weise in ein lösliches Salz übergeführt, dieses gelöst und schließlich gefällt wird. Hauptsächlich werden arme

Erze nach diesen Verfahren verarbeitet, weil sie nicht nur sehr billig sind, sondern auch den größten Teil des Silbers zu gewinnen gestatten.

Das älteste derartige Verfahren wurde von *Augustin* angegeben, es besteht darin, daß die Erze zunächst allein, dann aber unter Zugabe von Kochsalz geröstet werden, wodurch man das Silber in Chlorsilber überführt. Die Röstmasse wird dann in geeigneten Vorrichtungen mit Kochsalzlösung behandelt, wobei das Chlorsilber als Doppelsalz $AgCl \cdot NaCl$ gelöst wird. Läßt man diese Lösung über Kupferspäne fließen, so wird das Silber als feines Pulver gefällt, dieses wird mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen, um alle fremden Metalle zu entfernen, getrocknet und im Flammofen zusammengeschmolzen.

Nach dem *Ziervogelschen* Vorgange werden zunächst Kupfersteine hergestellt, die aus den Schwefelverbindungen des Kupfers, Eisens und Silbers bestehen. Werden diese geröstet, so erhält man das Silber als Sulfat, das wasserlöslich ist. Die Lösung wird dann in geeigneter Weise gefällt und der Niederschlag von fein verteiltem Silber weiter verarbeitet.

Weit wichtiger als diese Verfahren ist jedoch die *Zyanidlaugerei*, die wir ausführlich noch bei Erörterung der Gewinnung des Goldes besprechen werden. Sie beruht darauf, daß sehr fein verteiltes Schwefelsilber in Zyankalium- bzw. Zyannatriumlösungen löslich ist. Behandelt man mithin die fein gemahlene Erze in geeigneten Vorrichtungen mit einer Zyannatriumlösung, so gelingt es, fast 98% des Edelmetallgehaltes auszuziehen. Nach *Schäfer* beruht der chemische Vorgang der Laugerei auf der Gleichung:

$$Ag_2S + 4KCN = 2(AgCN + KCN) + K_2S$$

Silbersulfid + Zyankalium Zyankalium-Zyansilber Schwefelkalium.
Das Zyankalium-Zyansilber und Schwefelkalium sind mithin die Endprodukte des Vorganges. Da sich aus dem Schwefelkalium leicht Polysulfide bilden und diese zersetzend auf das Zyankalium einwirken, wobei Schwefelcyanverbindungen (Rhodanide) entstehen, fügt man auch geringe Mengen von essigsäurem Blei hinzu.

Zur Zerlegung des Doppelsalzes Zyankalium-Zyansilber unter Abscheidung von metallischem Silber benützt man entweder Zinkspäne oder den elektrischen Strom.

Große Silbermengen werden in neuerer Zeit auch auf *elektrolytischem Wege* gewonnen, und zwar aus dem Schwarzkupfer.

Dieser Prozeß bietet nicht nur den Vorteil, daß alles mit Kupfer legierte Silber und Gold gewonnen wird, sondern man erhält gleichzeitig auch sehr reines Kupfer. Man erreicht dies in der gleichen Weise, wie die Abscheidung des reinen Kupfers auf elektrolytischem Wege, die wir schon erörterten. Hängt man nämlich abwechselnd Platten von Schwarzkupfer und von reinem Kupfer in ein angesäuertes Bad von Kupfervitriol und läßt man den elektrischen Strom in der Richtung vom Schwarzkupfer zum reinen Kupfer gehen, so schlägt sich auf diesem reines Kupfer nieder, während das Silber und Gold teils an der Anode, dem Schwarzkupfer, als loses Pulver hängen bleibt, teils zu Boden fällt. Dieses vorwiegend aus Silber bestehende Pulver ist in der Regel so goldhaltig, daß auch die Gewinnung des Goldes lohnend ist, man unterwirft es dann der *Affination*, wobei Silber und Gold getrennt werden.

Da das durch Bleiarbeit, Amalgamation oder Fällung gewonnene Silber stets noch andere Metalle enthält, muß es noch weiter gereinigt werden, man bezeichnet diese Arbeit als „*Feinbrennen*“. Enthält das Silber nur noch Blei, so wird das Feinbrennen durch Treibarbeit erzielt. Im anderen Falle setzt man ihm zunächst Blei zu, worauf man die Oxydation, wobei auch die anderen Verunreinigungen entfernt werden, durchführt.

Die *Produktion von Rohsilber*, ausgedrückt in metrischen Tonnen Reinmetall, die Silberpreise in Pence pro Unze und der Wert der Produktion in 1000 Mark, nach den statistischen Zusammenstellungen der Metallgesellschaft A.-G. und der Berg- und Metallbank zu Frankfurt a. M. betragen in den Jahren 1900 bis 1908:

Jahr	Produktion in Tonnen	Preis pro Unze	Wert in 1000 Mk.
1900	5612	30 $\frac{1}{2}$	467.900
1902	5782	26	410.900
1904	5503	28 $\frac{1}{2}$	428.700
1905	5624	30	461.200
1906	5650	33 $\frac{1}{3}$	514.700
1907	6113	32 $\frac{2}{5}$	544.700
1908	6603	26 $\frac{1}{3}$	475.200

Obwohl sich von 1900 bis 1908 die Produktion um fast 1000 Tonnen steigerte, betrug der Wert der Produktion 1908 doch nur um 7,3 Millionen Mark mehr als 1900 — eine Folge des Sinkens des Silberpreises.

9. Quecksilber.

Da sich das Quecksilber an manchen Fundstätten im gediegenen Zustande vorfindet, ist es auch schon seit längerer Zeit bekannt. Vermöge seiner besonderen Eigenschaften mußte es gleichzeitig auch die besondere Aufmerksamkeit erwecken, es ist nämlich bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und unter allen Metallen jenes, das den niedrigsten Schmelzpunkt besitzt, er liegt bei -39° C.

Bei gewöhnlicher Temperatur bildet das Quecksilber eine Flüssigkeit, die unter allen bekannten flüssigen Körpern das höchste spezifische Gewicht besitzt, es beträgt 13.596. Der Siedepunkt des Quecksilbers liegt ebenfalls niedriger als jener der anderen Metalle, es siedet bei 350° , und selbst bei gewöhnlicher Temperatur ist die Flüchtigkeit des Quecksilbers so bedeutend, daß sie durch die Wage nachgewiesen werden kann. Im Hinblick auf sein Verhalten an der Luft steht das Quecksilber etwa in der Mitte zwischen jenen Metallen, die sich leicht mit Sauerstoff verbinden und jenen, die keine besondere Verwandtschaft zu diesem Körper besitzen.

Wenn man Quecksilber längere Zeit hindurch auf eine Temperatur erhitzt, die seinem Siedepunkte ziemlich nahe liegt (300°), so verwandelt es sich allmählich in ein scharlachrotes Pulver, in Quecksilberoxyd. Erhitzt man dieses Oxyd wieder stärker, so zerfällt es in Sauerstoff und Quecksilber. Da sich das Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Sauerstoff verbindet und selbst an feuchter Luft seinen Metallganz beibehält, rechnet man es gewöhnlich zu den edlen Metallen.

Gegen die meisten anderen Metalle verhält sich das Quecksilber so wie die anderen Metalle, wenn sie geschmolzen sind: es löst sie auf und die Lösung zeigt dann andere Eigenschaften. Man bezeichnet die Legierungen des Quecksilbers als „Amalgame“. Die Amalgame sind entweder flüssig und der Grad der Flüssigkeit hängt von den Mengen der Metalle ab, die im Quecksilber gelöst wurden, teils sind sie auch feste Körper, die deutlich kristallisieren und mitunter einen hohen Härtegrad erreichen.

Die Amalgame finden in der Industrie die weitgehendste Anwendung. Man benützt das Quecksilber entweder bloß als ein zeitweiliges Lösungsmittel für gewisse Metalle, wie dies z. B. bei der Feuervergoldung und -Versilberung geschieht, oder man

verwendet die kristallinischen Legierungen selbst, so z. B. in der Zahnheilkunde und früher ganz allgemein zum Belegen der Spiegel.

Das Quecksilber kommt, wie erwähnt, zwar auch gediegen vor, doch spielt die Gewinnung aus seinen Erzen die Hauptrolle. Das wichtigste Erz ist der *Zinnober*, der aus Schwefelquecksilber besteht. Er wird in größeren Mengen zu Almaden und Almadenjas in Spanien, zu Idria in Krain, dann auch zu Kremnitz und Schemnitz, in Siebenbürgen und im Ural gefördert. Örtlich hat auch das *Quecksilberlebererz* Bedeutung, das ein unreiner, mit vielen tonigen und auch bituminösen Beimengungen verunreinigter Zinnober ist.

Der Metallgehalt der Quecksilbererze überschreitet nur selten 15%, bewegt sich sogar in der Regel unter 10%. Doch ist auch die Verarbeitung wesentlich ärmerer Erze noch durchaus lohnend, so werden in Kalifornien Erze verarbeitet, die nur 0.5% Quecksilber enthalten, und in Idria beträgt der Quecksilbergehalt der Erze 0.3 bis 3%. Die Erze werden zunächst durch Aufbereitung sortiert und konzentriert, nach *Pilz* unterscheidet man in Idria die folgenden Sorten:

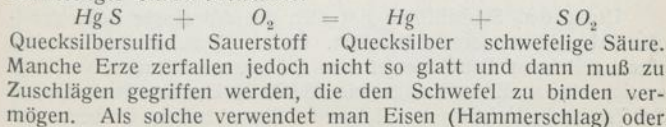
Stahlerz, maximaler Gehalt an Quecksilber	76%
Lebererz	65%
Ziegelerz	50%
Korallenerz	4%

Auch manche *Fahlerze* enthalten Quecksilber, doch nur in sehr geringen Mengen, wenn auch Varietäten vorkommen, die bis zu 20% enthalten. Das Quecksilber wird dann als Nebenprodukt bei der Verarbeitung auf Kupfer und Silber gewonnen.

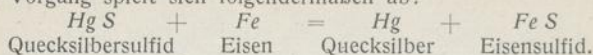
Die *Verarbeitung der Quecksilbererze* umfaßt drei Stadien, und zwar:

1. Das Rösten und die Destillation.
2. Die Kondensation der Quecksilberdämpfe.
3. Die weitere Verarbeitung und Reinigung des Kondensates.

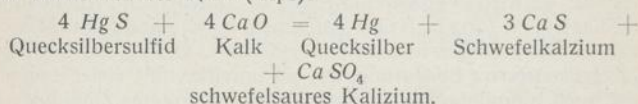
Die *Destillation der Quecksilbererze* beruht auf der Tatsache, daß der Zinnober schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur (400°) in Quecksilber und Schwefel zerfällt, der in Form von schwefeliger Säure entweicht:



Kalk. Unter Verwendung von Eisen entsteht Schwefeleisen und der Vorgang spielt sich folgendermaßen ab:



Wird Kalk als Zuschlag benützt, so bildet sich Schwefelkalzium und schwefelsaurer Kalk (Gips):



Je nachdem nun bloß das Rösten und die Destillation des Zinnobers oder die Zerlegung durch Zuschläge, wie Eisen oder Kalk, vorgenommen wird, werden Gefäß-, Schacht- oder Flammöfen oder bloß Gefäßöfen verwendet. Die Röstprozesse ohne Zuschläge besitzen den Vorteil, daß die Produktion vergrößert und mit Brennmaterial gespart werden kann, doch sind hier Quecksilberverluste durch Entweichen unkondensierter Teile, die mit der schwefeligen Säure in die Kondensationsvorrichtungen gelangen, nicht zu vermeiden.

Ein Beispiel für die Zusammensetzung der zu Idria geförderten Erze geben die folgenden Analysen nach Janda:

	Reicher Erzgries	Armer Erzgries	Arme Erzgröbe
Quecksilbersulfid . . .	6.74	0.95	0.38
Eisensulfid	9.49	11.64	4.45
Eisenkarbonat	2.52	6.66	4.76
Kalziumkarbonat	26.18	27.13	34.86
Magnesiumkarbonat	16.69	10.24	24.92
Kalziumsulfat	1.05	2.93	0.79
Magnesiumsulfat	0.44	0.74	0.32
Kalziumphosphat	0.75	0.41	0.32
Tonerde	2.60	4.80	3.53
Kieselsäure	30.04	31.77	23.82
Bitumen	0.97	0.70	0.68
Organische Substanz und Wasser	2.53	2.03	1.17

Unter den Schachtöfen hat sich der *Novaksche Schachtröst-
ofen* (Abb. 24) am besten bewährt. Er ist 9.5 m hoch und besitzt einen mittleren Durchmesser von 2.5 m, nach unten verjüngt er sich etwas. Er faßt allgemein 28.000 kg Erz und besitzt nach *Schäfer* und *Weiskopf* die folgende Einrichtung: Groberz und

Holzkohle werden in abwechselnden Lagen aufgegeben. *b* ist ein Verteilungskegel mit Öffnungen zur Zuführung erwärmter Luft, *c* ist der mit einem Deckel versehene Chargierkegel, *a* sind die Ausziehkanäle. Das Durchsetzquantum beträgt für einen Ofen innerhalb 24 Stunden 12 bis 14.000 *kg* Erz, der Verbrauch an Holzkohlen beträgt 1,5 *m*³. Gezogen wird in einer Achstundenschicht dreimal.

Vielfach werden auch die *Schütttröstöfen* verwendet, die nach *Harpf* aus einem feuerfest gemauerten Schachte bestehen, der mit Schamottekörpern derart ausgesetzt ist, daß das oben aufgegebene grießförmige Erz auf diesen Körpern während des Abröstens ruht und, sobald eine Portion abgeröstet ist und unten herausgezogen wird, von den oberen Etagen des Ofens kaskadenartig herabrieselt, um dann wieder, in veränderter Lage, auf weiter unten befindlichen Schamottekörpern liegen zu bleiben.

Während bei diesen Öfen das Röstgut und Kohle gleichzeitig aufgegeben werden, wird bei dem in Oregon, Amerika häufig verwendeten *Dennis*-ofen aus Holz bereitetes

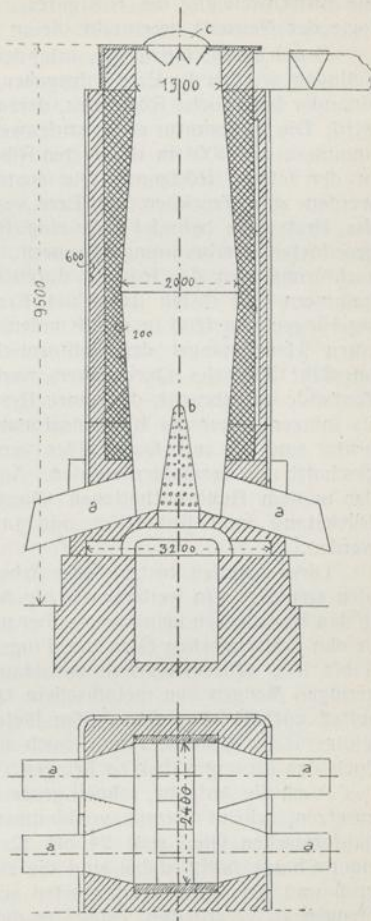


Abb. 24. Schacht-Röstöfen nach Novak, Längsschnitt und Grundriß.

Generatorgas zur Feuerung benützt. Seine Anwendung beschleunigt die Entschwefelung des Röstgutes. *Schäfer* (Chemische Technologie der Neuzeit) beschreibt diesen Ofen folgendermaßen:

Durch einen Fülltrichter, unter dem sich zwei Trockenkammern befinden, werden die Erze aufgegeben. Sie gelangen in vier untereinander befindliche Röstzonen, deren Temperatur genau geregelt wird. Die Temperatur steigt stufenweise von 200° in den Trockenkammern auf 300° in der ersten Röstzone, bis auf 750 bis 875° in der letzten Röstzone. Die austretenden, sehr heißen Gase werden zum Trocknen der Erze verwendet. Zu beiden Seiten des Erzturmes befindet sich eine Reihe von übereinander angeordneten Verbrennungskammern. Die Gase streichen zickzackförmig über das Röstgut durch die einzelnen Verbrennungskammern und rösten dabei das Erz. Es werden dadurch Ablagerungen von Ruß in den Kondensatoren vermieden, die sonst einen Hauptmangel der kalifornischen Öfen darstellen. Nur ungefähr 30% des Quecksilbers werden in den Öfen in reinem Zustande ausgebracht, der ganze Rest ist in dem Ruß enthalten. Es müssen daher die Kondensatoren geöffnet, die Wände abgekratzt und die mit Quecksilber versetzten Rußmengen herausgeschafft und vermahlen werden. Auf diesem Wege werden 80% der in dem Ruße enthaltenen Quecksilbermenge erhalten. Der Rückstand muß brikettiert und in den Ofen zurückgebracht werden.

Diese ziemlich kostspieligen Arbeiten werden in dem *Dennis*-ofen erspart. Ein weiterer Vorzug des Ofens besteht darin, daß in den Rauchgasen kein Quecksilber mit fortgeführt wird, während in den kalifornischen Öfen der Flugstaub in den Staubkammern 8 bis 15% Quecksilber, in der Hauptsache rohes Sulfid neben geringen Mengen von metallischem Quecksilber und Quecksilbersulfat, enthält. Der *Dennis*-ofen bietet auch die Möglichkeit, die leidige Rauchgasfrage, wenn auch nicht endgültig zu lösen, so doch der Lösung näher zu bringen.

Auch die Aufgabe, schnell große Mengen Zinnobererze durchzusetzen, scheint *Dennis* vollkommen gelöst zu haben. In den kalifornischen Öfen sind 24 bis 52 Stunden zur Durchsetzung einer Charge nötig, dabei sind die einzelnen Chargen nur mäßig groß und die Installierungskosten sehr bedeutend. Um größere Mengen zu verarbeiten, bedarf es daher mehrerer Öfen, und, da jeder seine eigene Bedienungsmannschaft erfordert, erhöhen sich die Kosten des Betriebes gleich bedeutend. Beim *Dennis*-ofen

ist dagegen die Arbeitszeit bis auf 4 Stunden eingeschränkt worden. In dieser außerordentlich kurzen Zeit wird ein vollständiges Rösten des Gutes und vollkommene Verdampfung des darin enthaltenen Quecksilbers erzielt. Die tägliche Leistungsfähigkeit eines Dennisofens, dessen Erzturm einen Inhalt von $85.6 m^3$ besitzt, beträgt $240.000 kg$. Zur Verdichtung der aus den Öfen kommenden Quecksilberdämpfe wurden früher ganz allgemein die sogenannten „Aludeln“ verwendet. Dies sind birnenförmige, langgezogene, beiderseits offene Gefäße aus Ton, die durch Ineinanderfügen zu „Aludelschnüren“ vereinigt wurden; die Fugen dichtete man mit Lehm. Dann ging man zu röhrenförmigen Kühlvorrichtungen über, die zunächst aus Gußeisen verfertigt wurden. Weit besser bewährten sich jedoch Kondensatoren aus glasiertem Steinzeug, die vor den eisernen Kondensatoren auch den Vorzug besitzen, gegen Säuredämpfe unempfindlich zu sein. Das Kondensationsprodukt, die „Stupp“, haftet an ihren glatten Flächen nur wenig, sammelt sich im tiefsten Teile der Kondensatoren an und kann von den Wänden leicht mittels eines Wasserstrahles abgespült werden.

Die aus dem Ofen austretenden Röstprodukte treten in die Kondensationsvorrichtung ein und werden hier infolge der Temperaturenniedrigung verdichtet. Diese Periode der Quecksilbergewinnung bietet jedoch die größten Schwierigkeiten des ganzen Prozesses, weil die Quecksilberdämpfe durch Luft und andere Gase ungemein verdünnt sind und sich mit ihnen auch feste Produkte, wie Asche, Flugstaub, Quecksilbersalze und vor allen Dingen teerige Substanzen und organische Destillationsprodukte, die aus dem Bitumengehalt der Quecksilbererze stammen, niederschlagen und die Abscheidung von reinem Quecksilber erschweren. (Schäfer.)

Von den Kondensatoren gelangen die Gase erst durch hölzerne, dann durch lange, gemauerte Flugstaubkammern zu einem Ventilator, der die vereinigten Abgase aller Öfen einer Hütte ansaugt und der Zentralsesse zuführen. Früher waren die durch Verflüchtigung der Quecksilberdämpfe auftretenden Verluste sehr bedeutend und betragen nach Piltz oft sogar 50%. Durch Verbesserung der Öfen und vor allem der Kondensatoren wurden sie jedoch wesentlich vermindert; heute kann man annehmen, daß nur etwa 0.08% der Gesamtproduktion unverdichtet bleibt.

Die „Stupp“, wie das Kondensationsprodukt, neben dem sich auch reines Quecksilber vorfindet, genannt wird, ist ein

Quecksilber.

dunkel gefärbter Schlamm, der neben fein verteiltem Quecksilber auch Quecksilbersalze, Teerstoffe, Asche und Flugstaub enthält.

Die Zusammensetzung dieser Masse veranschaulichen die folgenden, zu Idria erhobenen Zahlen, dazu sei bemerkt, daß außerdem auch geringe Mengen Alkalien, sowie Feuchtigkeit in der Stupp enthalten zu sein pflegen.

Metallisches Quecksilber	65·04%	mit 65·04%	Quecksilber
Schwefelquecksilber	6·97%	„	6·00% „
Basisch-schwefelsaures Quecksilber	0·20%	„	0·16% „
Schwefeligs saures Quecksilber	0·12%	„	0·08% „
Quecksilberchlorid	0·08%	„	0·06% „
Quecksilberchlorür	0·05%	„	0·04% „
Eisenoxyd und Tonerde	1·11%		
Einfach Schwefeleisen	0·94%		
Kalk	9·57%		
Magnesia	0·40%		
Schwefeltrioxyd	9·10%		
Ammoniak	0·21%		
Kohlenwasserstoffe und Kohlenstoff	2·19%		
Ruß	1·98%		
Kieselsäure	1·20%		

Aus der Stupp wird das Quecksilber durch Auspressen mit einer Krücke, eventuell unter Zusatz von Kalk oder Asche gewonnen. Zweckmäßiger ist jedoch das Auspressen in der von *Exeli* konstruierten *Stuppmühle* oder *Stuppresse*, die nach *Schäfer* (Dammer, Chem. Techn. der Neuzeit) die folgende Einrichtung besitzt.

Die Stuppresse besteht aus einer eisernen Trommel, den beweglichen und den feststehenden Messern. Wird die Trommel in Umdrehung versetzt, so wird die Stupp zwischen die Messer gedrückt und ausgepreßt. Das Quecksilber fließt in seitlich unter dem Fußboden liegende zylindrische Gefäße. Es muß besonders darauf geachtet werden, daß sich das ausfließende Quecksilber nicht wieder mit der Stupp zu einer salbenartigen Masse vereinigt. In Idria setzt man der Stupp, bevor sie in die Presse gebracht wird, gebrannten Kalk zu, um die vorhandene Feuchtigkeit des Schlammes zu binden, bzw. die Verseifung der harzigen und teerigen Verbindungen durchzuführen und dadurch

das Ausquicken des Quecksilbers zu befördern und die sauer reagierenden Kondensationsprodukte zu neutralisieren. In dieser Form gelangt das Material in die Stuppmühle. Die noch 3 bis 25, durchschnittlich 18% Metall enthaltenden Stuppreßlinge wandern wieder in die Öfen zur nochmaligen Destillation zurück.

Das Quecksilber ist meist schon sehr rein, man preßt es noch durch Leder oder benützt den von *Weiskopf* eingeführten Apparat (Fig. 25), der als Reiniger und Fülltrichter dient.

Wenn reines Quecksilber ausgehoben werden soll, wird der Trichter *a* verschlossen unter die Oberfläche des Quecksilbers gedrückt, wobei der Verschluß durch Festdrücken des gut eingeschliffenen Ventilchens *b* mittels der Führungsstange *c* leicht bewirkt wird. Durch den Druck des Quecksilbers wird das Ventilchen in die Höhe gedrückt und das Quecksilber tritt aus dem Inneren des Bades staubfrei und rein von unten in den Trichter *a* ein. Durch das Gewicht des im Trichter befindlichen Quecksilbers wird das Ventilchen *b* beim Herausheben wieder selbsttätig geschlossen, das Metall wird dann sofort in die bereitstehenden Flaschen aus Gußeisen, Schmiedeeisen oder Mannesmannröhren gefüllt oder auch in Beuteln aus Schafleder in kleinen Holzfäßchen versendet.

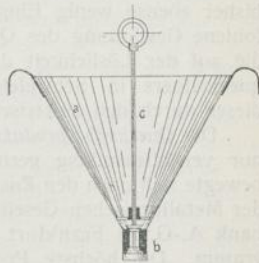


Abb. 25. Trichter zum Reinigen und Einfüllen von Quecksilber.

Nach *Schnabel* beträgt in Idria der Anteil der Apparate an der Menge des erzeugten Quecksilbers:

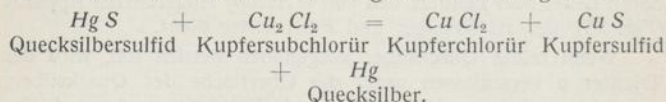
Quecksilber, unmittelbar aus den Kondensatoren	20%
„ durch Pressen der Stupp erhalten	56%
„ durch Brennen der Stupprückstände	15%
Quecksilberverlust etwa	9%
	100%

An Versuchen, die immer in verlustreicher und auch in sanitärer Hinsicht trotz aller Vorsichtsmaßregeln durchaus nicht einwandfreie Destillation des Quecksilbers durch *nasse Verfahren* zu ersetzen, hat es nicht gefehlt, doch hat bisher keines festen Fuß zu fassen vermocht. Die nassen Verfahren beruhen auf dem dem Silber in mancher Hinsicht ähnlichen chemischen Verhalten

Aluminium.

des Quecksilbers und auf der Extraktion des Quecksilbersulfides aus den Erzen durch geeignete Lösungsmittel, wie Kupferchlorid, Schwefelalkalien usf.

Sieveking empfahl, das Erz zunächst sehr fein zu pulvern und mit Wasser in einen Schlamm zu verwandeln, der dann mit Kupferchlorür bei Anwesenheit einer Kupfer-Zinklegierung extrahiert wird. Es findet dann die folgende Umsetzung statt:



Der Legierung fällt hier die Aufgabe zu, das Quecksilber aus der Lösung gleich als Metall auszufällen, doch hat dieses Verfahren bisher ebenso wenig Eingang gefunden, wie die ebenfalls empfohlene Gewinnung des Quecksilbers auf elektrolytischem Wege, die auf der Löslichkeit der Quecksilbersalze und des Schwefelquecksilbers in Schwefelnatriumlösung und der Zerlegbarkeit dieser durch den elektrischen Strom beruht.

Die *Quecksilberproduktion* war in den Jahren 1900 bis 1909 nur verhältnismäßig geringen Schwankungen unterworfen und bewegte sich nach den Zusammenstellungen der Metallgesellschaft, der Metallurgischen Gesellschaft A.-G. und der Berg- und Metallbank A.-G. zu Frankfurt am Main etwa um 3·3 Millionen Kilogramm. Die höchste Produktion war im Jahre 1902 zu verzeichnen, sie betrug 4·1 Millionen Kilogramm.

Das Quecksilber findet, wie erwähnt, mannigfache Anwendung. Es dient zur Bereitung von Amalgamen, zur Gewinnung von Silber und Gold aus den Erzen durch den Amalgamationsprozeß, endlich zur Füllung von Thermometern und Barometern. Wichtig ist ferner seine Verwendung zur Darstellung von künstlichem Zinnober, endlich zur Darstellung von Knallquecksilber, einer schon durch geringe Erschütterung zur Explosion zu bringenden stickstoffhaltigen Verbindung, die zum Füllen der Zündhütchen und Zündkapseln der modernen Hinterladerpatronen verwendet wird.

10. Aluminium.

Die Aluminiumgruppe umfaßt die Metalle Aluminium, Indium und Gallium, von denen jedoch nur das an erster Stelle genannte technische Bedeutung besitzt. In der Natur findet es sich zwar

nie gediegen, doch in ungeheueren Mengen in zahlreichen Verbindungen vor, von denen wir zunächst hier nur den Ton und die Feldspate nennen wollen.

Reines Aluminium besitzt eine silberähnliche Färbung, ist sehr dehnbar, ziemlich hart und schmilzt bei 625°. Besonders zeichnet es sich durch sein geringes spezifisches Gewicht aus, das nur 2.56 beträgt. An der Luft ist das Aluminium so beständig wie das Zinn und überzieht sich nur langsam mit einer dünnen Oxydschichte. In Schwefelsäure und Salpetersäure ist es ziemlich schwierig löslich, dagegen leicht in Kalilauge, wobei sich Wasserstoff entwickelt. Es entsteht dabei Natriumaluminat nach der folgenden Formel:



Aluminium Natriumhydroxyd Natriumaluminat Wasserstoff.
Aluminium wird in steigenden Mengen sowohl im reinen Zustande, als auch zur Herstellung wichtiger Legierungen verwendet. Aluminiumbronze ist eine Legierung von Aluminium und Kupfer, Magnalium eine Legierung mit Magnesium.

Die *Tonerde* ist eine Verbindung von Aluminium mit Sauerstoff, kiesel-saure Tonerde bildet einen Bestandteil der meisten Gesteinsmassen der Erdrinde und im reinsten Zustande die Porzellanerde oder Kaolin. Reine kristallisierte Tonerden sind die Edelsteine Saphir, Korund und Rubin, Tonerdehydrat findet sich als *Bauxit* und *Wochein* in Baux im südlichen Frankreich und in der *Wochein* in Krain. *Kryolith* ist im wesentlichen Fluoraluminium, das wichtigste Ausgangsmaterial für die moderne Darstellung dieses Metalles durch Schmelzelektrolyse bildet jedoch der *Bauxit*.

Bis etwa zum Jahre 1880 verursachte die Darstellung von metallischem Aluminium Schwierigkeiten; sie konnte nur durch Reduktion von Aluminiumsalzen durch Natrium bewirkt werden, das damals ebenfalls nur auf ziemlich umständlichem Wege gewonnen werden konnte. Die Verbindungen des Aluminiums werden nämlich weder durch Kohle, noch durch Wasserstoff reduziert. *Wöhler* stellte es derart dar, daß er Aluminiumchlorid durch geschmolzenes Natrium zerlegte. *Deville* wendete dann später die Doppelverbindung Aluminium-Natriumchlorid an, die sich leichter reduzieren läßt.

Nach dem *Deville'schen* Verfahren wurde *Bauxit* gepulvert und mit Soda in Flammöfen erhitzt. Dabei entsteht lösliches Natriumaluminat, das nach dem Erkalten der Schmelze in Wasser

gelöst wird. Leitet man in diese Verbindung Kohlensäure, so wird sie unter Abscheidung von Tonerde zerlegt, die in Form einer weißen, gallertartigen Masse ausfällt. Nach dem Auswaschen wurde die Tonerde getrocknet und mit Kochsalz und Kohle gemischt zu Kugeln geformt. Diese wurden abermals scharf getrocknet und dann in aufrechtstehende Retorten aus feuerfestem Ton gebracht, in die man von unten Chlor einleitete, während man sie langsam auf Weißglut erhitzte. Es bildet sich Aluminiumnatriumchlorid, das sich verflüchtigt und durch ein am oberen Ende der Retorte angebrachtes Rohr nach einer mit Tonplatten ausgelegten Kammer gelangte, in der es sich verdichtete, Kohlenoxyd und überschüssiges Chlor entwichen durch Rohre ins Freie. Je 100 kg dieses Doppelchlorids wurden mit 35 kg Natrium und 40 kg Kryolith, der als Flußmittel zu dienen hat, gemischt und auf der Sohle eines Flammofens zusammengeschmolzen. Das reduzierte Metall sammelte sich auf dem Boden des Herdes an und wurde in Barren gegossen.

Heute wird, wie angedeutet, alles Aluminium ausschließlich durch *Schmelzelektrolyse* dargestellt. Der zuerst von *Heroult* eingeschlagene Weg bestand darin, reine Tonerde durch den elektrischen Strom zu schmelzen und gleichzeitig zu zerlegen; den *Heroult'schen* Ofen veranschaulicht Abb. 26. Er besitzt die folgende Einrichtung:

Ein auf dem Boden isoliert aufliegender Kasten *a* aus Eisen wird mit einer starken Ausfütterung *A* von Kohlenplatten versehen, welche untereinander durch einen Kohlenkitt verbunden werden. Dieser Verbindungskitt kann je nach Umständen Teer, Melasse oder ein ähnliches Material sein. Der den Behälter *A* umschlossen haltende Kasten *a* soll ebenfalls aus einem die Elektrizität gut leitendem Materiale verfertigt werden. Will man eine sehr günstige Leitungsfähigkeit durch innigste Berührung der äußeren Behälterkohlenwände mit der Innenwand des Kastens *a* erzielen, so wird er in der Weise hergestellt, daß man ihn um den Kohlentiegel *A* gießt; während des Erkaltens zieht er sich dann zusammen und legt sich enge an den Behälter bzw. die Kohle an.

Im Kasten *a* befindet sich eine Anzahl Stifte *a'* aus Kupfer, die den negativen elektrischen Strom mit geringstem Widerstande nach innen zum Behälter *A* führen. In diesen taucht die positive Elektrode *B*, deren einzelne Kohlenstäbe entweder aufeinandergelegt oder mit Zwischenräumen versehen sind, welche dann mit leitendem Materiale, wie Kupfer oder weicher Kohle

ausgefüllt sein müssen. Am oberen Ende sind die Kohlenplatten *b* durch das Rahmenstück *g* zusammengefaßt, dessen Öse *e* zum Einhängen in eine Kette dient, mittels welcher das Kohlen-

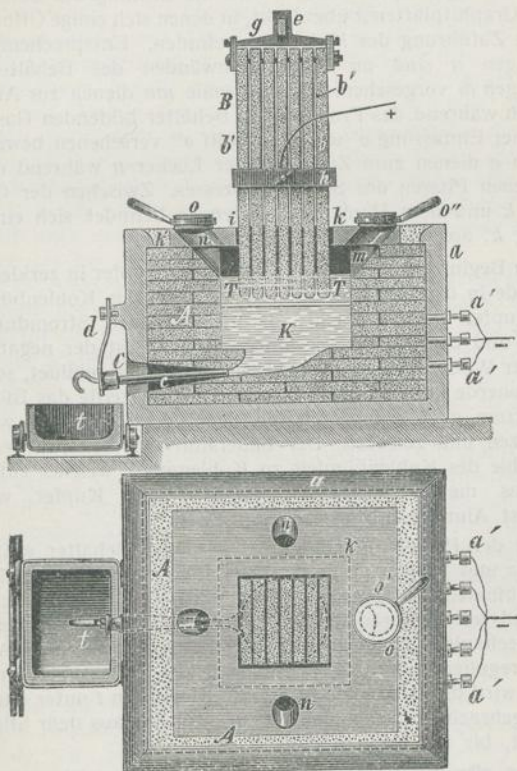


Abb. 26. Ofen zur Darstellung von Aluminium nach Heroult.

bündel *B* eingestellt, d. h. in seine richtige Stellung gebracht und höher oder tiefer gestellt werden kann. Das den Umfang des Kohlenbündels umschließende Rahmenstück *h* ist mit den

nötigen Klemmvorrichtungen, wie Schrauben u. dgl. zur Feststellung des positiven Kabels versehen.

Mit Ausnahme eines für die senkrechte Bewegung des Kohlenbündels nötigen Spielraumes i wird die Öffnung des Behälters B durch Graphitplatten k überdeckt, in denen sich einige Öffnungen n zwecks Zuführung des Materiales befinden. Entsprechend diesen Öffnungen n sind an den Seitenwänden des Behälters Ausparungen m vorgesehen. Diese Kanäle mn dienen zur Ableitung der sich während des Prozesses im Behälter bildenden Gase. Die mit einer Einfassung o' und dem Griff o'' versehenen beweglichen Platten o dienen zum Zudecken der Löcher n während der verschiedenen Phasen des Schmelzprozesses. Zwischen der Graphitplatte k und dem Rand des Kastens a befindet sich eine Ausfüllung k' aus Holzkohlenpulver bestehend.

Zu Beginn der Operation bringt man Kupfer in zerkleinertem Zustande in den Behälter A . Hierauf wird das Kohlenbündel an das Kupfer herangebracht, derart, daß der Stromdurchgang erfolgt und das Kupfer geschmolzen wird. Ist der negative Pol in dieser Weise durch das geschmolzene Kupfer gebildet, so bringt man Tonerde in den Behälter und hebt gleichzeitig das Bündel B . Der Strom muß nun durch die Tonerde gehen, diese wird geschmolzen und zersetzt. Der Sauerstoff der Tonerde verbrennt die Kohle des Kohlenbündels zu Kohlenoxyd, welches entweicht, und das metallische Aluminium geht zum Kupfer, wodurch zunächst Aluminiumbronze erzeugt wird.

Ist der Prozeß im Gange, so wird der Behälter weiter mit Tonerde und Kupfer gespeist. Das Höher- oder Tieferstellen des Kohlenbündels, entsprechend dem Widerstande, kann durch ein Handrad mit Zahnrädern und Schraube bewirkt werden, oder auch mechanisch durch einen Elektromotor, der durch ein Ampere-meter reguliert wird. Zum Ablassen der flüssigen Aluminiumbronze wird die mit Kohle gefütterte Blockform f unter das Stichloch c gebracht und der Kohlenstab c solange aus dem Stichloche entfernt, bis die Form gefüllt ist.

Der alte Heroult'sche Ofen gestattete es mithin nur, eine Legierung von Kupfer und Aluminium, die *Aluminiumbronze* darzustellen, allerdings in höchst einfacher und billiger Weise. Später hat man das Verfahren so verbessert, daß reines Aluminium gewonnen wird, wobei der elektrische Ofen nur unwesentliche Abänderungen erfuhr.

Die Niagarafall-Werke, denen als Energiequelle die gewaltige Wassermasse des Niagarafalles zur Verfügung steht, verwenden Öfen, die 1,8 m lang, 1 m breit und 1 m hoch sind. Je 10 bis 11 Anodenkohlen tauchen in ein Bad, ihr Querschnitt beträgt etwa 44 cm². Die Stromstärke beträgt nach *Arndt*, Chem. Technologie der Neuzeit, 10.000 Ampere, so daß jede Anode mit etwa 250 Ampere belastet ist. Um Kurzschluß mit dem am Boden ausgeschiedenem Metalle zu vermeiden, muß der Abstand der Anoden vom Boden sorgsam geregelt werden. Man schmilzt durch den elektrischen Strom ein, indem man zunächst die Anode soweit senkt, daß sie den Boden berührt, durch Heben der Anode einen Lichtbogen erzeugt und durch dessen Hitze eine kleine Menge Kryolith einschmilzt. Dann hebt man die Anode höher und gibt nach und nach soviel Kryolith und Tonerde zu, daß der Ofen bis zur gewünschten Höhe gefüllt ist.

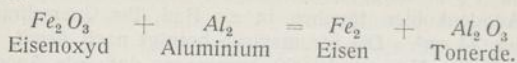
Ist die Elektrolyse im Gange, so scheidet sich an der Kathode Aluminium ab und zwar im geschmolzenen Zustande, weil die Temperatur der Schmelze zwischen 800 und 900°, der Schmelzpunkt des Aluminiums aber schon bei 650° liegt. Das spezifische Gewicht des Aluminiums liegt höher als das der Schmelze, es sammelt sich daher am Boden an, es wird von Zeit zu Zeit abgestochen oder mit eisernen Löffeln ausgeschöpft, an der Anode dürfte im wesentlichen Kohlenoxyd entweichen. Die Badspannung beträgt etwa 5 Volt. Da Dynamos für eine so niedrige Spannung unvorteilhaft wären, schaltet man eine größere Reihe von Bädern hintereinander. Die Ausbeute beträgt etwa 60 bis 70% der theoretisch aus dem Stromverbrauche möglichen Aluminiummenge, die Gewinnung von 1 kg Aluminium erfordert 22 bis 30 Kilowattstunden.

Das Aluminium wird teils im reinen Zustande, teils in Form von Legierungen vielfach angewendet. In Form von Pulver dient es als Anstrichfarbe. Aluminiumkochgeschirre zeichnen sich ebenso sehr durch ihre Widerstandsfähigkeit, wie durch ihr hübsches Aussehen aus. Sein Vermögen, sich im geschmolzenen Zustande sehr begierig mit Sauerstoff zu verbinden, bedingt seine Anwendung in der Eisengießerei als Desoxydationsmittel, darauf beruht aber auch eine weitere, höchst bedeutungsvolle Verwendung, das von *Goldschmidt* angegebene *Thermitverfahren*.

Die Verwandtschaft des geschmolzenen Aluminiums zum Sauerstoff ist nämlich so groß, daß es ihm auch Metalloxyden entzieht, wobei das Metall abgeschieden wird und sich Tonerde

Aluminium.

bildet. Mengt man z. B. Eisenoxyd mit Aluminiumpulver und entzündet man das Gemenge, so spielt sich der folgende Vorgang ab:



Ebenso verhält sich das Aluminium auch gegenüber den Oxyden seltener Elemente, wie Chrom, Wolfram, Mangan usf., die nach dem *Goldschmidtschen* Verfahren mit Leichtigkeit, teils im reinen Zustande, teils in Form technisch wichtiger Legierungen dargestellt werden können. Zur Entzündung des Gemenges von Aluminium mit den Oxyden solcher schwerschmelzbarer Metalle verwendet *Goldschmidt* eine sogenannte „Zündkirsche“, die aus Aluminiumpulver und Bariumsuperoxyd unter Zuziehung eines geeigneten Klebstoffes hergestellt wird. In diese Kugel wird ein Stückchen Magnesiumband gesteckt, das entzündet wird, dadurch gerät die Zündkirsche in Brand und die Verbrennung setzt sich dann auf das Aluminiumgemenge fort. An Stelle von Bariumsuperoxyd kann auch Natriumsuperoxyd oder ein anderer, sehr leicht Sauerstoff abgebender Körper verwendet werden.

Die Darstellung schwer schmelzbarer Metalle, z. B. von Chrom oder Mangan mit Hilfe von Aluminium geschieht nun in der Weise, daß zunächst das Aluminium und das zu reduzierende Oxyd innig gemengt werden. Ein kleiner Teil dieser Mischung wird in einen Tiegel gebracht und darin entzündet; in dem Maße, als die Reaktion fortschreitet, trägt man weitere Mengen dieses Gemisches ein. Das Metall scheidet sich in reinem Zustande aus und wird von der darauf schwimmenden Schlacke von geschmolzener Tonerde überdeckt. Das Verfahren kann, wenn es einmal im Gange ist, ununterbrochen ausgeübt werden, indem man zwei Abstichöffnungen anbringt, von denen eine für das Metall, die andere für die Schlacke bestimmt ist. Da die Reaktion sehr schnell vonstatten geht, so vermag man selbst in einem mäßig großen Tiegel in der Minute 1 bis 2 kg Aluminium zu verbrennen, wobei der Tiegelinhalt in ruhigem Flusse erhalten wird. Da sich ausschließlich feste, bzw. geschmolzene und keine gasförmigen Verbrennungsprodukte bilden, lassen sich mit dieser ganz einfachen Vorrichtung in einem geschlossenen Raume größere Mengen Metall herstellen. Gewöhnlich benützt man mit Magnesia ausgekleidete Tontiegel, kann aber auch mit Magnesia ausgekleidete Erdlöcher verwenden.

Wird die Mischung so gewählt, daß immer ein geringer Überschuß von Sauerstoff in Form des zu reduzierenden Oxydes vorhanden ist, so verbrennt das Aluminium vollständig und man erhält keine Aluminiumlegierungen, sondern reine, aluminiumfreie Metalle, die auch nicht mit Kohlenstoff verunreinigt sind, weil das Aluminium selbst kohlenstofffrei ist. Man verwendet das Thermitverfahren auch, um Eisen zusammenzuschweißen, indem man über der zu vereinigenden Stelle ein aus Aluminium und Eisenoxyd bestehendes Gemenge entzündet und Vorsorge trifft, daß das geschmolzene Eisen in die Fuge dringt.

Die Wirkung des Aluminiums ist einerseits auf seine große Verwandtschaft zum Sauerstoffe, andererseits auch auf seine hohe *Verbrennungswärme* zurückzuführen, die unter allen Metallen die höchste ist. Sie beträgt 7140 Wärmeeinheiten, die Verbrennungswärmen einiger anderer Elemente sind:

Kohlenstoff	8100
Aluminium	7140
Magnesium	6077
Natrium	3293
Eisen	1352
Zink	1314
Kupfer	321
Blei	243

Die *Produktion an Aluminium* ist im raschen Steigen begriffen, weil auch die Nachfrage nach diesem technisch wertvollen und eigenartigem Metalle unausgesetzt zunimmt. Sie betrug 1892 kaum 500.000 kg, im Jahre 1907 dagegen schon über 20 Millionen Kilogramm, wozu noch bemerkt sein mag, daß das Aluminium des Handels sehr rein ist und gewöhnlich nur 0.1% Verunreinigungen enthält. Der Marktpreis beträgt rund 2 Mark pro Kilogramm, die Herstellungskosten dürften jedoch wesentlich geringer sein.

II. Eisen.

Die Eisengruppe umfaßt die Elemente Eisen, Mangan, Nickel und Kobalt, vier Metalle, die untereinander große Ähnlichkeit hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens zeigen. Die größte technische Wichtigkeit unter ihnen besitzt natürlich das Eisen, doch auch Mangan, Nickel und Kobalt spielen teils allein, teils in Legierungen eine große Rolle.

Das Eisen gehört zu jenen Körpern, die in der Entwicklungsgeschichte des Menschen eine so gewaltige Rolle spielen, daß man gewisse Kulturabschnitte nach ihnen benannt hat. Mit eben demselben Rechte, mit dem man — wie schon an einer früheren Stelle dargelegt wurde — von einer Stein- und einer Bronzezeit spricht, kann man auch von der *Eisenzeit* sprechen, also von jedem Zeitalter, in dem die Menschen schon das Eisen darzustellen und zu verarbeiten wußten. Natürlich waren diese geschichtlichen und vorgeschichtlichen Kulturperioden nicht scharf gegeneinander abgegrenzt, wir müssen vielmehr, was durch das gemeinsame Vorkommen zahlreicher Funde bestätigt wird, annehmen, daß noch in der Zeit, in der die Verwendung des Eisens schon ziemlich allgemein war, sehr viele Geräte und Schmuckgegenstände aus Bronze benutzt wurden, neben denen vielleicht auch noch manche Steinwaffe bestand. Auch wäre es irrig, bei allen Kulturvölkern die Aufeinanderfolge von Steinzeit, Bronzezeit und Eisenzeit anzunehmen. Diese Reihenfolge scheint zwar bei den ältesten Kulturvölkern tatsächlich bestanden zu haben, es ist aber nicht daran zu zweifeln, daß es auch Völker gab, in deren Entwicklung die Bronzezeit ganz fehlte und auf die Steinzeit unmittelbar die Eisenzeit folgte. Dies scheint z. B. bei gewissen Völkerschaften, die im Inneren von Afrika heimisch sind, der Fall gewesen zu sein.

Daß die Kunst, Eisen darzustellen, sich in das Dunkel der Sage verliert, ist leicht zu begreifen. Denn schon unter Gegenständen, die aus Pfahlbauten stammen, finden wir solche aus Eisen, ebenso unter Funden aus Mooren und aus den vorgeschichtlichen Gräbern am Hallstätter Salzberge, hier neben Bronze. Auch den alten Ägyptern war das Eisen wohl bekannt, ein Stück Schmiedeeisen wurde beispielsweise in der großen Cheops-Pyramide gefunden, man schätzt sein Alter auf fast 5000 Jahre. Wenn vielleicht auch ursprünglich die Kunst, das Eisen aus seinen Erzen darzustellen, noch nicht bekannt war, so dürfen wir nicht übersehen, daß das Eisen zwar höchst selten auf der Erde in gediegenem Zustande vorkommt, aber nicht gerade selten in ziemlich reinem Zustande als Meteoreisen auf die Erde gelangt. Solches Meteoreisen mag vielleicht das erste Eisen gewesen sein, das geformt und bearbeitet wurde.

Die Erfindung, Gußeisen und Stahl herzustellen, ist aller Wahrscheinlichkeit nach der Bereitung von Schmiedeeisen vorgegangen. Im 7. Jahrhunderte vor dem Beginne unserer Zeit-

rechnung war z. B. in China die Gewinnung des Gußeisens schon auf einer hohen Stufe der Entwicklung und man verstand auch schon es zu verarbeiten. *Aristoteles* berichtet in seinen Schriften von „hartem“ und „weichem“ Eisen. Auch der Stahl, also künstlich gehärtetes Eisen, dürfte schon in sehr alten Zeiten bekannt gewesen sein, wenigstens ist darauf aus der Bearbeitung sehr harter Gesteine, wie Porphyr und Granit zu schließen.

Die *Form* der *ältesten Öfen* zum Erschmelzen des Eisens aus seinen Erzen war höchst einfach. Man fand solche, aus alter Zeit stammende Öfen, im Taunus, sie besaßen große Ähnlichkeit mit jenen, die primitive Völker im Inneren Afrikas anwendeten. Hier bildete ein kleiner Schacht aus Ton, der unten mit drei Öffnungen versehen war, den Schmelzofen, in dem Erz und Brennstoffe aufgegeben wurden. Durch eine der drei Öffnungen wurde das erschmolzene Metall abgestochen, in die beiden anderen wurden Röhren eingesetzt, durch die mit Hilfe primitiver Gebläse, die aus ausgehöhlten Baumstämmen mit eingesetztem Kolben bestanden, beständig Luft in den Schmelzraum gepreßt wurden.

Die Eisengewinnung in Europa geschah in der früheren Zeit in kleinen Herden oder Öfen, die mit Holzkohlen geheizt wurden. Solche Öfen findet man heute noch im Taunus und zu Wicklitz in Böhmen, von einer etwa ein Meter starken Erdschichte überdeckt. Diese Öfen sind in der Regel 1 m hoch und unten 0,5, oben 1,5 m weit, mit einem Kernschacht aus roter Tonmasse ausgeschlagen und von einem aus Quarzitstücken bestehenden Mantel umgeben. In diesen kleinen Herden erhielt man ein schmiedbares Eisen, das als „Luppe“ ausgebrochen und gleich an Ort und Stelle zu Beilen, Zangen, Hacken usf. verarbeitet wurde. Diese Methode der Eisenbereitung, die sogenannte „*Rennarbeit*“ oder „*Luppenfrischen*“ hat sich in manchen Gegenden, wo leine, leicht reduzierbare Eisenerze und billiges Brennmaterial zu Gebote stand, lange, bis in unsere Zeit erhalten. Doch wurde sie naturgemäß immer seltener, weil sie auf die Dauer den Wettbewerb mit den großen, mit modernen Hilfsmitteln ausgestatteten Eisenproduktionsstätten nicht auszuhalten vermochte. Man scheint übrigens bald dahin gelangt zu sein, das beim Frischprozesse erhaltene Roheisen ohne Unterbrechung in demselben Feuer zu einem hämmerbaren Produkte zu verfrischen. Nach diesem Verfahren wird z. B. in einzelnen Teilen des Orients, in Indien usf. der berühmte *Wootzstahl* hergestellt, d. i. ein weißgrelles Roheisen, das erst

durch wiederholte Glühung unter Kohleverlust die Eigenschaften des hämmerbaren Stahles annimmt.

Natürlich standen nicht immer reine, leicht verarbeitbare Erze zur Verfügung und man war genötigt, um der Nachfrage nach Eisen zu entsprechen, auch zur Verarbeitung minder reiner, strengflüssigerer Erze überzugehen. Dies war aber nur möglich, indem man die Temperatur erhöhte, und dies erzielte man zunächst durch Erhöhung der Umfassungsmauern der Frischherde. So gelangte man allmählich zur Konstruktion der *Schachtöfen*, wobei man außer einem stahlartigen Produkte („Wolf“), das erst bei wiederholten Glühungen guten Stahl oder Frischeisen gab, auch ein flüssiges Produkt auf der Sohle des Ofens erhielt, das sich erst nach längerer Zeit und unter bedeutendem Aufwande an Brennmaterial in einen Stahlklumpen verwandeln ließ, während der „Wolf“ durch Schweißen oder Schmieden verhältnismäßig leicht weiterbearbeitet werden konnte. Diese Öfen wurden „*Wolfs-* oder *Stücköfen*“ genannt.

Später erkannte man es als zweckmäßiger, das in den *Wolfsöfen* entstehende Roheisen aus dem Ofen im flüssigen Zustande abzustechen und in einem besonderen flachen Herde auf Stabeisen oder Stahl zu verarbeiten, woraus sich ein kontinuierlicher Ofenbetrieb in Blase- oder Blauöfen mit geschlossener Brust auf weißgrelles Roheisen entwickelte. Dann erhielt man bei immer zunehmender Höhe der Öfen statt des weißgrelle ein flüssigeres, graues Roheisen, das man an Stelle der Bronze zum Gießen von Geschützkugeln und grobem Geschütz verwendete. Die erste Entwicklung der Hochöfnerie unter Benützung von Holzkohlen dürfte wohl in Deutschland stattgefunden haben, von wo sich dieser wichtige Fortschritt dann nach Frankreich, Schweden, England und Rußland verbreitete.

Doch erst der Übergang von der Holzkohle zu den fossilen Brennstoffen führte einen großen Umschwung in der Eisenindustrie herbei und führte zu tiefgreifenden Änderungen im Bau und Betriebe der Öfen. So wurde schon 1735 ein Hochofen in England mit Koks beschickt und Ende des 18. Jahrhunderts war die Anwendung des Koks zum Betriebe der Hochöfen in England schon ganz allgemein. Die wesentlichsten Vorteile der Verwendung des Koks liegt darin, daß die Erzielung einer höheren Temperatur und eines reineren Eisens möglich wird.

Im Jahre 1829 wendete *Neilson* zu Glasgow zuerst erhitzte Gebläseluft an, ab 1837 datieren die ersten Versuche, auch die

Gichtgase zu verwerten. Das nächste Ziel, auf das nun hingearbeitet wurde, war die Erhöhung der Produktion bei gleichzeitiger Ersparung an Brennmaterial, wozu man zur Vergrößerung des Hochofens namentlich der Weite nach, Vermehrung der Windmenge und Erhöhung der Windtemperatur überging.

Ein weiterer Fortschritt auf dem Gebiete der Eisendarstellung war die Einführung des *Flammofenfrischens* (Puddelns) mit Steinkohle an Stelle des früher üblichen Herdfrischens. Zuerst wurde dieses Verfahren im Jahre 1784 den englischen Eisenwerksbesitzern *Cort* und *Parnell* patentiert. Große Bedeutung gewann ferner die Anwendung brennbarer Generatorgase in Gegenden, wo Steinkohle schwer zu erhalten ist; die ersten Versuche, die im Jahre 1840 zu Jenbach in Tirol durchgeführt wurden, fielen sehr befriedigend aus. *Siemens* gestaltete dann dieses Verfahren durch Konstruktion seines Regenerativofens weiter aus, was dann später zu weiteren Verbesserungen der Puddelöfen führte und zu den Bestrebungen, unmittelbar aus Erzen Schmiedeeisen herzustellen und die Abscheidung des Roheisens überflüssig zu machen.

So bedeutende Fortschritte nach dem Gesagten auf dem Gebiete der Erzeugung von Roh- und Stabeisen zu verzeichnen waren, so gering waren sie bis zum Beginne des 18. Jahrhunderts auf dem Gebiete der Stahlerzeugung. 1722 wurde in England *Reaumur's* Verfahren eingeführt, nach dem schwedisches Eisen durch Zementieren mit Kohle in Stahl verwandelt und dieser durch Gerben raffiniert wurde. 1750 stellte *Huntsmann* zu Sheffield durch Umschmelzen des Zement- und Herdstahles Guß- oder Tiegelstahl her, worauf dann *Krupp* in Essen dieses Verfahren verbesserte und ausgestaltete. Dieser Gußstahl war aber wegen der Notwendigkeit, das vorzüglichste Rohmaterial und besondere Vorrichtungen anzuwenden, sehr kostspielig.

Während man, namentlich durch Einführung mechanischer Kräfte in der Eisenindustrie, durch Verwendung des Dampfes zum Bewegen der Massen usf. bestrebt war, die Arbeiten bei der Eisenbereitung und Bearbeitung zu erleichtern — die mechanischen Puddelöfen, die Dampfhammer, Walzwerke usf. sind Beispiele dafür —, waren wesentliche und bahnbrechende Fortschritte hinsichtlich der Darstellung von Stahl und die Umwandlung des Roheisens durch einen einfachen Prozeß erst in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts zu verzeichnen. Im Jahre 1856 gelang es dem Engländer *Bessemer*, ein Verfahren aufzufinden, wonach

es in sehr einfacher und nur relativ geringe Kosten verursachender Weise möglich ist, Gußeisen soweit von beigemengten verunreinigenden Fremdkörpern zu befreien, daß ein stahlartiges Produkt entsteht. Obwohl seit dieser hochwichtigen Erfindung eigentlich nur eine kurze Zeitspanne verstrichen ist, hat der *Bessemerstahl* doch allgemein die Herrschaft erobert, natürlich wurde das ursprüngliche Verfahren noch wesentlich verbessert und ausgestaltet.

So konnte z. B. aus einem Gußeisen, das aus phosphorhaltigen Erzen erblasen wurde, kein Bessemerstahl mit entsprechenden Eigenschaften hergestellt werden. Das Verdienst, auch diese Aufgabe in der glücklichsten Weise gelöst zu haben, gebührt *Gilchrist* und *Thomas*, sie erzielten die Entfernung des Phosphors durch Anwendung einer basischen Ausfütterung der „Bessemerbirne“, d. i. der Apparat Bessemers, in dem die Umwandlung des Gußeisens in Stahl vorgenommen wird. Nach diesem Verfahren erhält man selbst aus sehr phosphorsäurereichen Eisen bzw. Erzen einen Stahl, der praktisch frei von Phosphor ist. Außerdem ward die dabei abfallende Schlacke — die *Thomas-schlacke* — ein für die Landwirtschaft hochwertiges, ja heute geradezu unentbehrliches Düngemittel.

Auch das *Martinverfahren* bedeutete einen großen Fortschritt in der Darstellung des Eisens. Es besteht der Hauptsache nach darin, daß man ein an Kohlenstoff reiches Eisen (Gußeisen) mit einem kohlenstoffarmen Eisen (Schmiedeeisen) in dem Verhältnisse zusammenschmilzt, daß ein Produkt entsteht, welches im Hinblick auf seine Eigenschaften dem Stahle gleicht. Endlich ist hier, bei der Besprechung der geschichtlichen Entwicklung der Metallurgie des Eisens, auch auf den jüngsten Fortschritt, auf die Verwendung der Elektrizität als Wärmequelle zur Stahlerzeugung hinzuweisen. Gerade nach diesem Verfahren, das wir noch ausführlich erörtern werden, ist es möglich, ein sehr reines und deshalb hochwertiges Produkt herzustellen.

Gediegenes Eisen kommt zwar in der Natur vor, doch nur an so wenigen Orten und in so geringer Menge, daß es als große Seltenheit zu betrachten ist. In größeren Mengen ist es dagegen gediegen in Form von *kosmischem* oder *Meteoreisen* anzutreffen. Doch ist das Meteoreisen keineswegs reines Eisen, sondern es besteht aus Verbindungen von Eisen mit Nickel, Kobalt, Kupfer, Zinn, Schwefel und Phosphor, auch Kohlenstoff wurde darin nachgewiesen. Besonders Nickel ist in den meisten Meteoreisenstücken in größerer Menge vorhanden. Der durchschnittliche

Gehalt beträgt etwa 10%, doch hat man auch einen Nickelgehalt bis zu 60% gefunden.

Das Meteoreisen zeichnet sich durch eine eigentümliche, strahlig-kristallinische Beschaffenheit aus, die besonders dann deutlich hervortritt, wenn man eine geschliffene Fläche ätzt. Die auf diese Weise entstehenden Zeichnungen (Abb. 27) werden *Widmannstätsche Ätzfiguren* genannt.

Da das Eisen zu jenen Metallen gehört, die sich sehr leicht oxydieren, so ist das Vorkommen des Eisens in der Natur in Form von Sauerstoffverbindungen ungemein häufig. Man findet das

Eisenoxyd als *Roteisenstein* (Hämatit), das Eisenoxyduloxyd als *Magneteisenstein* (Magnetit), ferner Eisenoxyd

in Verbindung mit Wasser als *Brauneisenstein*, das Eisenkarbonat als *Spateisenstein*. Als weitere

technisch wichtige Eisenerze sind die *Eisensilikate* zu nennen.

Außerdem kommt das Eisen noch in großen Mengen in Verbindung

mit Schwefel als *Schwefelkies*, Eisenkies, Pyrit vor, auch bildet es einen

wesentlichen Bestandteil mancher anderer Erze, z. B. des Chrom-

eisensteines und vieler Manganerze. Da die Schwefelverbindungen

des Eisens leicht in Eisensulfat (Eisenvitriol) übergehen, so enthalten auch manche Quellen dieses Salz, während andere

Eisenkarbonat, das in kohlenensäurehaltigem Wasser löslich ist, mit sich führen. Solche Mineralwässer werden meist als „*Stahlwässer*“ bezeichnet.

Magnetit oder *Magneteisenstein* ist eines der wichtigsten Eisenerze. Er besteht aus Eisenoxyduloxyd, besitzt das spezifische

Gewicht 4.8 bis 5.2 und enthält im ganz reinen Zustande 72.4% Eisen. Er kommt kristallisiert, meist jedoch derb in körnigen

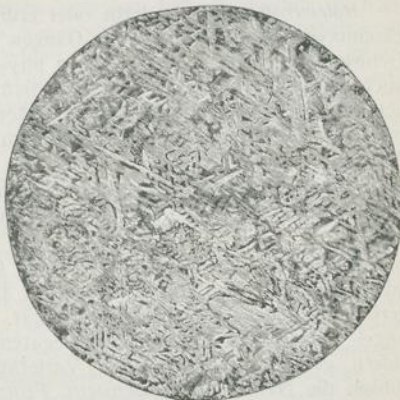


Abb. 27. Widmannstätsche Ätzfiguren auf Meteoreisen.

oder dichten Massen eingesprengt oder als Magneteisensand und ockerig als Eisenmulm vor, ist eisenschwarz, magnetisch und schwer schmelzbar. Da seine schwere Schmelzbarkeit die Verarbeitung und das Eindringen reduzierender Gase erschwert und der Gehalt an Eisenoxydul die Verschlackung begünstigt, wird er immer mit geeigneten Zuschlägen verschmolzen, die die Verarbeitung erleichtern.

Hämatit ist *Eisenoxyd* mit dem theoretischen Gehalte von 70% Eisen. Er ist eisenschwarz, stahlgrau oder bräunlichrot gefärbt, man unterscheidet zwei Modifikationen, den Eisenglanz und den Roteisenstein.

Roteisenstein ist die derbe oder erdige Abart des natürlichen Eisenoxyds; er findet sich in Gängen und Lagern des älteren Gebirges und heißt, je nach seinen physikalischen Eigenschaften, auch *Glaskopf* (roter Glaskopf, Blutstein), Eisenrahm oder Eisenocker. Mit Kieselsäure gemengt, bildet er den *Kieseisenstein*, mit Ton gemengt den *Toneisenstein*, mit Kalkverbindungen die *Minette*.

Eisenglanz ist kristallisiertes Eisenoxyd, er besitzt ebenfalls eine mehr oder minder ausgeprägte rote Farbe und einen roten Strich.

Spateisenstein ist Eisenkarbonat, er wird auch Eisenspat oder Stahlstein genannt und enthält fast immer größere oder geringe Mengen von Mangankarbonat. Eisenkarbonat, das in kugel- oder nierenförmigen Aggregaten auftritt, wird *Sphärosiderit* genannt. Verschiedene Varietäten des Spateisensteines führen die Namen *Kohleeisenstein*, *Flinz* und *Blackband*. Dieses ist ein Gemenge von Spateisenstein mit Kohle und Ton und ist meist flözartig in den oberen Gebilden der Steinkohlenformation abgelagert. *Toneisenstein* ist ein inniges Gemenge von Spateisenstein mit tonigen Mineralien.

Brauneisenstein entsteht aus dem Spateisenstein durch Verwitterung, an der die Luft und kohlenensäurehaltiges Wasser hervorragend beteiligt sind. Er besteht der Hauptsache nach aus Eisenoxydhydrat, je nach dem Gefüge unterscheidet man *braunen Glaskopf*, gewöhnlichen Brauneisenstein sowie tonigen Brauneisenstein und Limonit.

Brauner Glaskopf ist ein Brauneisenstein mit faserigem Gefüge, faserigem Bruch und geflossener Oberfläche bei kugelig oder nierenartiger Form, die schlackig aussehende Varietät nennt

man *Stilprosiderit*. Der braune Glaskopf ist ein ungemein wertvolles, meist auch sehr reines Eisenerz.

Gewöhnlicher Brauneisenstein kommt häufiger vor als der braune Glaskopf. Er tritt teils in derben Massen mit dichtem Gefüge als sogenannter dichter Brauneisenstein, teils als lockere, erdige Masse, sogenannter mulmiger, erdiger Brauneisenstein, mit anderen Eisenerzen, Manganerzen, Schwefelmetallen usw. gemengt auf und zeichnet sich durch leichte Reduzierbarkeit aus, wobei er meist durch Abwesenheit von Schwefel und Phosphor vorzügliches, bei Gegenwart von Mangan weißes Roheisen gibt, das ein ausgezeichnetes, schmiedebares Eisen liefert.

Tonige Brauneisensteine kommen teils in derben, dichten, erdigen Massen, teils in konzentrisch-schaligen Aggregaten als „Eisenniere“, „Klappersteine“ vor, teils in verschiedenen großen linsen-, bohnen- oder kugelförmigen Körpern (Bohnen- oder Linsensteine), sie sind ockergelb bis rotbraun gefärbt. Die an Hydratwasser reicheren jüngeren Gebilde besitzen einen gelben Strich und werden auch als *Gelbeisenstein* bezeichnet.

Limonit, *Raseneisenstein*, *Morasterz*, *Sumpferz*, *Wiesenerz* usw. ist Eisenoxydulhydrat gemengt mit Eisenoxydphosphat, Manganoxydhydrat usw. Es bildet traubige, knollige, schlackige oder derbe Massen mit muscheligen, unebenem oder erdigem Bruche und gelber, brauner bis schwarzer Farbe. Es ist sehr leicht reduzierbar und leichtflüssig und liefert graues oder halbiertes Roheisen, das sich seiner Dünflüssigkeit wegen zur Eisengießerei ausgezeichnet eignet, dagegen wegen des meist hohen Phosphorsäuregehaltes und der daraus folgenden Kaltbrüchigkeit zur Darstellung von Schmiedeeisen nicht brauchbar ist.

Kieseisensteine sind Verbindungen von Kieselsäure und Eisenoxydul oder Eisenoxyd, der Eisengehalt schwankt, je nach der Reinheit, oft sehr bedeutend.

Wie sich aus dieser Beschreibung ergibt, zeichnen sich die Eisenerze durch die größte Mannigfaltigkeit aus, die sich sowohl in der chemischen Zusammensetzung, wie im physikalischen Verhalten äußert. Daher sind auch besondere Verfahren zur Verhüttung fast jedes Erzes nötig, die besonders in den Zuschlägen zum Ausdruck kommen.

Die erste Arbeit, der die zu verhüttenden Erze unterworfen werden, ist die Beseitigung der für die Eisendarstellung wertlosen oder schädlichen Beimengungen, wobei ein reiches Erz gewonnen wird. Ihr folgt dann die Zerkleinerung der Erze, die häufig auch

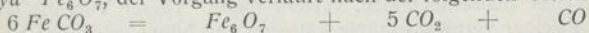
durch fließendes Wasser weiter gereinigt werden. Allerdings ist das Zerkleinern heute nicht mehr in so weitgehendem Umfange nötig, wie früher, weil die modernen Hochöfen auch selbst kopfgroße Erzstücke zu verarbeiten vermögen. Dagegen hat die *Brikettierung* oder *Ziegelung* der Eisenerze große Bedeutung gewonnen, weil größere Mengen von Erzklein nachteilig auf den Gang der Hochöfen wirken. Größere Mengen von Erzklein, sagt *Heike*, wirken nachteilig auf den Ofengang, deshalb nötigen die relativ großen Massen von Erzen, die sich nur im vorwiegend mulmigem Zustande gewinnen lassen oder dem Drucke der Schmelzmassen im Ofen nicht widerstehen (oberschlesische Brauneisenerze und Rasenerz), wie auch die mit verhütteten Kiesabbrände und der Gichtstaub, der reich an Eisen und Mangan sein kann, zur Brikettierung. Das feine Erz kann im Hochofen unter Umständen ernste Störungen veranlassen. Die Schmelzsäule liegt dichter als sonst, und der Widerstand, der sich den aufsteigenden Gasen entgegenstellt, wird größer. Daher muß der eintretende Wind, um diesen Widerstand zu überwinden, eine höhere Pressung besitzen, was gleichbedeutend ist mit einer höheren Kräfteleistung der Gebläsemaschine und mit einer Erhöhung der Betriebskosten. Da die Reibung zwischen den Stücken der Beschickung und auch an den Ofenwänden vermehrt wird, sinkt die Beschickung langsamer, und nicht selten kommen schwer zu beseitigende Versetzungen vor. Hierbei spielt auch die verhältnismäßig leichte Schmelzbarkeit und Verschlackung im Vergleich zu groben Stücken eine Rolle. Ferner wird bei zu frühzeitiger Verschlackung die Reduktion erst durch die glühenden Kohlen herbeigeführt, was mit Rücksicht auf die Ökonomie des Prozesses nicht erwünscht ist. Wenn schon unter normalen Verhältnissen die Reinigung der Gichtgase von Staub beträchtliche Arbeit verursachen kann, so ist das bei der Verhüttung von viel Erzklein, wo die Pressung des Windes höher ist als sonst, in erhöhtem Maße der Fall.

Die *Ziegelung der Erze* kann unter Verwendung geeigneter Bindemittel geschehen, doch haben sich diese Verfahren im allgemeinen nicht bewährt. Eine Ausnahme davon macht nur der Vorgang, bei dem Kalk und feiner Quarzsand als Bindemittel verwendet wird. Beide Stoffe treten dann unter Bildung eines Kalziumhydrosilikates zusammen, ähnlich wie bei der Fabrikation der „Kalksandsteinziegel“, und diese Erzbriketts halten auch im Ofen sehr fest. Am besten eignen sich solche Erze zur Ziegelung,

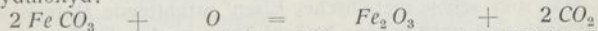
die große Neigung zum Sintern besitzen und deren Sinter- und Schmelztemperaturen weit auseinanderliegen. Das feuchte Erz wird in Pressen geformt und dann in entsprechend gebauten Öfen gesintert, Preßlinge, hergestellt unter Verwendung von gelöschtem Kalk und Quarzsand, werden zunächst in Härtekesseln der Einwirkung von gespanntem Wasserdampf ausgesetzt, wobei die Bildung des Kalziumhydroxilikats erfolgt.

Bevor die Erze dem Hochofen übergeben werden, werden sie häufig einer vorbereitenden Operation unterworfen, die man als „Rösten“ bezeichnet. Das Rösten hat den Zweck, Wasser und Kohlensäure bzw. Schwefel zu entfernen, allerdings besitzt es heute lange nicht mehr die Bedeutung wie früher, weil die Methoden zur Verarbeitung des Roheisens selbst wesentlich verbessert wurden. Wichtigkeit besitzt heute nur noch das „oxydierende Rösten“, wodurch sich z. B. das Oxydul des Spateisensteines in das leichter zu reduzierende Oxyduloxyd umwandeln läßt, auch wird gleichzeitig der Schwefel eingesprengter Sulfide entfernt.

Wird Spateisenstein unter Luftabschluß erhitzt, so verwandelt sich das Eisenkarbonat in das sogenannte „Glühoxyduloxyd“ Fe_6O_7 , der Vorgang verläuft nach der folgenden Gleichung:



Eisenkarbonat Glühoxyduloxyd Kohlensäure Kohlenoxyd.
Wird jedoch der Luft der Zutritt gestattet, so entsteht Eisenoxyduloxyd:



Eisenkarbonat Sauerstoff Eisenoxyduloxyd Kohlensäure.
Sulfide, wie Schwefelkies und Kupferkies, gehen bei Luftabschluß nur in schwefelärmere Sulfide über, bei Luftzutritt dagegen wird aller Schwefel in Form von schwefeliger Säure entfernt und es hinterbleibt Eisenoxyduloxyd:

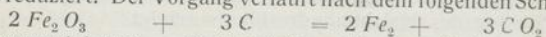


Schwefelkies Sauerstoff Eisenoxyduloxyd schwefelige Säure.
Das Rösten der Erze geschieht entweder in Haufen oder in Öfen, die Haufenröstung ist nur dort am Platze, wo die Erze den Brennstoff selbst enthalten, wie die Kohleneisensteine.

Die Erze werden, ehe sie dem Hochofen übergeben werden, meist mit *Zuschlägen* gemengt, deren Aufgabe es ist, mit der Gangart eine leichtflüssige Schlacke zu bilden, die das reduzierte Metall vor Oxydation zu schützen hat. Da die meisten Erze saurer Natur sind und auch die Aschen der Brennstoffe sich ebenso

verhalten, so werden in der Regel basische Zuschläge, wie Kalkstein, Dolomit oder Eisenkalk verwendet. Nur dort, wo ausnahmsweise in Erzen der Kalk überwiegt, muß man zu sauren Zuschlägen, wie Silikaten, Sandstein, Tonschiefer etc. greifen.

Um aus den Erzen das Eisen abzuschneiden, werden sie durch Kohle reduziert. Der Vorgang verläuft nach dem folgenden Schema:



Eisenoxyduloxyd Kohlenstoff Eisen Kohlensäure.

Der Prozeß wird in den *Hochöfen* durchgeführt, gewaltige, oft gegen 30 m hohe Schachtöfen, die von oben abwechselnd mit Erz und Kohle beschickt werden. In den unteren Teil des Ofens wird komprimierte und vorerhitzte Luft eingeblassen, um eine entsprechend hohe Temperatur zu erzielen.

Zunächst entsteht durch die vollständige Verbrennung des Kohlenstoffes Kohlensäure. In Berührung mit glühender Kohle gibt sie an diese Sauerstoff ab und es entsteht Kohlenoxydgas, welches nun wieder das Bestreben hat, Sauerstoff aufzunehmen. Trifft das Kohlenoxydgas mit dem Erz zusammen, so entzieht es diesem Sauerstoff und reduziert es zu schwammigem Eisen, das in den noch ungeschmolzenen erdigen Beimengungen, die später die Schlacke bilden, verteilt bleibt. Dieser Vorgang spielt sich in einer verhältnismäßig kälteren und höher gelegenen Partie des Ofens ab, deren Temperatur, je nach der Beschaffenheit der Erze, zwischen 600 und 900° liegt.

Das nun schon metallische Eisen enthaltende Material gelangt nach und nach in eine heißere Zone, in der die Temperatur schon rund 1000° beträgt. Hier sättigt sich das fein verteilte Eisen mit Kohlenstoff, endlich schmilzt es im unteren, heißesten Teile des Ofens, in den der Gebläsewind eintritt, zusammen. Aber auch die erdigen Bestandteile des Erzes, die Schlacke, schmilzt und sie umhüllt nun das Eisen und schützt es vor Oxydation durch die Gebläseluft.

Der Innenraum der *Hochöfen* besitzt im großen und ganzen die Gestalt zweier spitzer, mit ihren Grundflächen zusammenstoßender Kegel (Abb. 28), der untere, zylindrisch geformte Teil heißt das *Gestell*. In dieses Gestell münden über dem Boden die Windzuführungsröhren oder *Formen e*. Legt man durch diese Röhren eine horizontale Ebene, die „*Formebene*“, so teilt sie das Gestell in das Untergestell oder den *Eisenkasten* und in das *Obergestell*. Im Eisenkasten sammelt sich das flüssige Roheisen und

die Schlacke an, im Obergestell verbrennt das Feuerungsmaterial und findet der Schmelzprozeß statt.

Der auf dem Gestell aufsitzende Kegel *b* wird die „Rast“ genannt. Die breiteste Stelle des Hochofens bildet den Kohlen-sack *d*, wo die Rast und der eigentliche Schacht *c* zusammenstoßen. Der oberste Teil, der zunächst in einen stumpfen Kegel und schließlich in einen Zylinder übergeht, heißt die „Gicht“.

Die alten Hochofen waren oben offen und die abziehenden Gase, die sogenannten „Gichtgase“, entweichen, wobei das Kohlenoxyd verbrannte. Von dieser Verschwendung an Brennmaterial ist man schon lange abgekommen, man verschloß die Gichtöffnung durch besondere Vorrichtungen, die das Auffangen der Gichtgase gestatten. Diese repräsentieren fast zwei Fünftel des angewendeten Brennmaterials und werden zur Ausnützung weiter geleitet.

Diesem Zwecke dienen die Gasfänge mit dem Fülltrichter *f* und dem Kegel *k*. Wird der Fülltrichter gesenkt, so wird um den Kegelrand herum ein Spalt frei, durch den die Beschickung des Hochofens herabzugleiten vermag. Die Gase strömen durch das Rohr *h* in die Leitung *i* ab.

Der unterste Teil des Gestelles, der Herdraum, ist durch die Herdplatte abgeschlossen. Bei den älteren Hochofen fließt die im Herdraume auf dem geschmolzenen Eisen sich ansammelnde Schlacke kontinuierlich über den den Herd nach vorne begrenzenden „Wallstein“ ab. Gegenwärtig wendet man an Stelle dieser Öfen „mit offener Brust“ allgemein solche mit „geschlossener

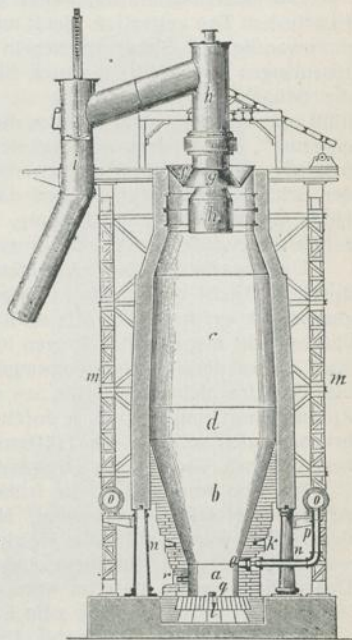


Abb. 28. Hochofen, Durchschnitt.

Brust“ an, hier fließt die Schlacke durch ein in das Mauerwerk eingelassenes Bronzerohr, welches doppelwandig ist und durch Wasser gekühlt wird, ab. Dadurch werden verschiedene Vorteile erreicht, besonders hält sich der Herd wärmer und frei von Ansätzen.

Das Gestell der älteren Öfen wurde aus Sandstein oder aus feuerfestem Ton gefertigt. Jetzt mauert man die Gestelle ziemlich dünnwandig aus Schamotteziegeln auf, armiert sie mit starken Eisenringen und kühlt sie durch fließendes Wasser ab. Um auch die Schachtwände durch die sie umspülende Luft zu kühlen, hüllt man sie nicht mehr in einen dicken Mauerkörper, das „Rauchgemäuer“, ein, sondern man legt sie frei und macht sie so dünn als möglich. Durch das Wegfallen des Rauchgemäuers verlor aber der Schacht seine Stütze gegen das Auseinanderfallen durch die Hitze und den Druck der Füllung. Man versteift ihn daher durch zahlreiche eiserne Bänder und umgibt ihn mit einem Blechmantel.

Das *Beschicken* eines Hochofens geschieht in der Weise, daß durch die Gicht abwechselnd Chargen von Erz und Brennmaterial eingestürzt werden. Das Erz muß jedoch derart beschaffen sein, daß es nicht nur eine den Prozeß lohnende Menge Eisen, sondern auch die zu dessen Schutz unumgänglich nötige Schlacke liefert. Hat das Erz nicht von Natur aus eine solche Beschaffenheit und Zusammensetzung, so muß sie durch verschiedene Zusätze künstlich hervorgerufen werden, der Hüttenmann bezeichnet diesen schon besprochenen Vorgang als „*Gattieren*“ oder „*Möllern*“.

Als Brennmaterial wurde früher zum Hochofenbetriebe ausschließlich Holzkohle verwendet. Mit der stetigen Wertsteigerung des Holzes wurde auch die Holzkohle immer teurer und man war daher bestrebt, für diese einen passenden Ersatz zu finden. Das nächstliegende Material wäre natürlich die Steinkohle, doch ist diese nur ausnahmsweise zum Betriebe der Hochöfen tauglich.

Ein vortrefflich geeignetes Produkt sind jedoch die Koks, und von dem Augenblicke an, wo man die Koks ganz allgemein im Hochofenbetriebe anzuwenden begann, erfuhr die Roheisenproduktion einen bedeutenden Aufschwung. Da Koks bedeutend härter sind als Holzkohle, konnte man auch die Hochöfen höher und größer anlegen und dadurch wurde auch die Leistung wesentlich gesteigert.

Außer dem Erze, den Zuschlägen, welche in die Schlacke eintreten und dem Brennmaterial spielt im Hochofenbetriebe auch die Luft oder richtiger der Sauerstoff eine große Rolle. Die

Luft, der „Wind“ genannt, muß in den Ofen gepreßt, „geblasen“ werden, dies geschieht durch besondere Vorrichtungen, die *Gebläse*. Dies sind meist doppelt wirkende Luftpumpen, in deren Zylinder der hin- und hergehende Kolben abwechselnd auf der einen Seite Luft einsaugt, während er sie auf der anderen Seite zunächst zusammenpreßt und schließlich in die Rohre drückt, welche sie dem Ofen zuführen. Nur unter starkem Drucke stehend ist der „Wind“ befähigt, den bedeutenden Widerstand zu überwinden, den ihm die den Ofen füllenden Massen entgegensetzen.

Die Leistungsfähigkeit eines Hochofens wird bedeutend gesteigert, wenn man den eintretenden Wind vorher erhitzt, so daß er nicht erst durch die aus dem Brennmaterial im Ofen entwickelte Wärme auf die erforderliche Temperatur gebracht zu werden braucht und dabei natürlich dem Hochofen Wärme entzieht. Man erreicht dies durch besondere Vorrichtungen, die „Wind-Erhitzer“. Hier bespült die Gebläseluft Systeme von Wänden aus feuerfesten Steinen, die glühend gemacht werden.

Das Prinzip dieser Vorrichtungen veranschaulicht der *Cowper'sche Winderhitzer* (Abb. 29). Er besteht aus einem hohen Blechzylinder, der durch eine Kuppel geschlossen wird und im Inneren zwei Abteilungen besitzt. Die kleinere bildet den Verbrennungsschacht *a*, die andere, größere ist bis unter die Kuppel durch zahlreiche dünne Wände in schornsteinartige Rohre *b* geteilt. Unten ruhen die Röhren, deren oft viele Hunderte vor-

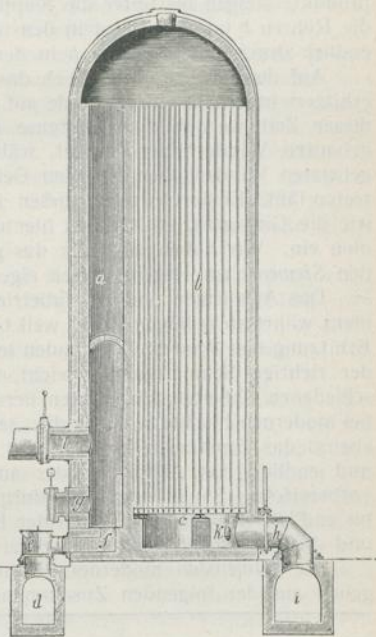
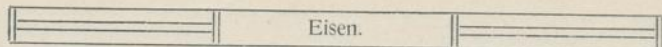


Abb. 29. Cowper'scher Winderhitzer.



handen sind, auf einem eisernen Roste *c* oder kleinen steinernen Bögen auf.

Zur Erwärmung dieser Vorrichtung dienen gewöhnlich die Gichtgase. Sie treten durch den Kanal *d*, den Ventilkasten *e* und die Schlitz *f* in den Verbrennungsschacht *a* ein, vereinigen sich bei *g* mit Luft und verbrennen dann. Die heißen Verbrennungsprodukte steigen bis unter die Kuppel empor, senken sich durch die Röhren *b* und den Rost in den untersten Raum und strömen endlich durch das Knierohr *h* in den Schornsteinkanal *i* ab.

Auf diese Weise erhitzt sich das Innere eines solchen Winderhitzers innerhalb einer Stunde auf 900 bis 1000°. Nach Ablauf dieser Zeit werden die Gichtgase nach einem zweiten, gleich gebauten Winderhitzer geleitet, während man nun in dem angeheizten Winderhitzer den vom Gebläse kommenden Wind eintreten läßt. Er durchstreicht diesen in der umgekehrten Richtung wie die Gichtgase, erhitzt sich hier und tritt dann in den Hochofen ein. Wir haben also hier das gleiche Prinzip vor uns, das den *Siemenschen* Regeneratoren eigen ist.

Das Anwärmen und die Inbetriebsetzung eines neuen Hochofens währt stets längere Zeit, weil bei zu rascher und plötzlicher Erhitzung das Mauerwerk Schaden leiden würde. Ist aber einmal der richtige Schmelzgang erreicht, so vollziehen sich die verschiedenen Arbeiten, das Heben der Beschickung zur Gicht, das bei modernen Hochöfen durch die „*selbsttätige Begichtung*“ erfolgt, ebenso das Einstürzen in die Gicht, das Ablassen der Schlacke und endlich das Abstechen des angesammelten Eisens in die vorbereiteten Sand- oder Eisenformen in regelmäßiger Weise, bis endlich Gebrechen am Ofen der Kampagne ein Ende bereiten und das „Ausschmelzen“ bedingen.

Die *Dimension* moderner Hochöfen und ihre *Tagesleistung* gehen aus der folgenden Zusammenstellung nach *Heike* hervor.

Werk	Ofen- höhe	Durchm. des Gestelles	Durchm. des Kohlen- sackes	Durchm. der Gicht	Tages- leistung Tonnen
Rheinische Stahlwerke Gewerkschaft „Deutscher Kaiser“	29	4000	6200	4000	350
Stahlwerk Hösch	25	4500	7000	4800	350
Maxhütte	23	3200	6500	4026	230
	24	3800	6800	5000	120

Die chemischen Vorgänge, die sich im Hochofen abspielen, haben wir schon erörtert, doch sei bemerkt, daß sie in Wirklichkeit viel verwickelterer Natur sind, als sie geschildert wurden. Denn es treten nicht nur die Eisenoxyde und Kohlenstoff in Reaktion, sondern z. B. auch zum Teile der Stickstoff, derart, daß die Gichtgase auch Zyan enthalten, dann das Silizium, wobei sich, wenn im Zuschlage Flußspat, d. i. Flurkalzium enthalten ist, Fluorsilizium bildet und ebenfalls entweicht.

Während des Betriebes trennen sich im Hochofen in der Verbrennungszone die sehr dünnflüssig gewordene Schlacke und das geschmolzene Roheisen, dieses sinkt in den Sumpf hinab und man läßt es sich dort ansammeln, bis eine genügende Menge für den Abstich vorhanden ist. Wird dieser vorgenommen, so tritt das Eisen bei grauem Roheisen als eigenartig orangerot leuchtende Masse hervor, die ruhig in die Formen fließt; weißes Roheisen ist grell weißleuchtend und wirft fortwährend einen Sprühregen von weißen Funken aus.

Im Hochofenbetriebe wird immer auf die Erzeugung einer bestimmten Sorte Roheisen hingearbeitet. Je nachdem man graues oder weißes Roheisen oder „halbiertes Roheisen“, d. i. ein Gemenge beider Sorten erzielen will, muß der Betrieb in verschiedener Weise geführt werden.

Graues Roheisen wird im Hochofen durch Einhaltung einer hohen Temperatur im Schmelzraume gewonnen, indem man das Verhältnis zwischen Erz und Brennstoff in der Weise wählt, daß dieser in reichlicher Menge vorhanden ist und durch Zufuhr von viel Gebläseluft lebhaft verbrennt. Der Gang des Ofens muß langsam geführt werden, damit alles Eisen reduziert wird, bevor es in die unteren, heißen Teile des Ofens gelangt und sich reichlich Silizium reduzieren und Graphit bilden kann. Je nachdem man das zu erhaltende graue Roheisen direkt zum Gießen oder später zur Darstellung von Bessemer- oder Thomaseisen verwenden will, wird der Gang des Ofens auch mit besonderen Abänderungen geführt, die von der Beschaffenheit des Brennstoffes und der Beschickung abhängen. Durch rasche Abkühlung oder wiederholtes Umschmelzen kann das graue Roheisen in weißes übergehen.

Das graue Roheisen besitzt eine eigentümliche graue Farbe, namentlich wenn dafür Sorge getragen wird, daß es nach dem Gusse langsam erstarrt; es ist weich genug, um sich auf verschiedene Weise bearbeiten zu lassen. Man kann es feilen, bohren,

sägen, hobeln, doch ist es nicht in solcher Weise dehnbar, um mit dem Hammer bearbeitet werden zu können.

Weißes Roheisen dient ganz besonders zur Fabrikation von Stahl und Stabeisen. Um es darzustellen, wird die Temperatur im Schmelzraume minder hoch gehalten, als dies bei der Darstellung von grauem Roheisen geschehen muß, auch werden besonders reine und leichtflüssige Erze verarbeitet. Der Brennstoff, den man zum Niederschmelzen der Erze benützt, muß nach Möglichkeit frei von Schwefel und Phosphor sein und leicht verbrennen. Diese Bedingungen würden wohl am besten durch Holzkohle erfüllt und tatsächlich lieferten jene Eisenwerke, die Holzkohle verwendeten, ein Roheisen von ganz ausgezeichneter Beschaffenheit.

Vom weißen Roheisen werden mehrere Unterarten unterschieden. Die wichtigste ist das *Spiegeleisen*, das eine silberweiße Farbe, die in das Stahlgraue oder Zinnweiße übergehen kann, besitzt. Es schillert auf der Bruchfläche und besitzt stark kristallinische, blätterig-strahlige Beschaffenheit. Seine Härte und Spröde ist sehr bedeutend, mit dem Hammer läßt es sich leicht zerschlagen, wobei es einen hellen Klang gibt. Je nach dem größeren Gehalte an Kohlenstoff und kleinen Mengen Silizium ändert sich die Beschaffenheit des weißen Roheisens in bezug auf Farbe und kristallinische Beschaffenheit sehr beträchtlich. In der Regel enthält das weiße Roheisen zwischen 3% Kohlenstoff (sogenannter „Weichfloß“), 4% Kohlenstoff (blumige, strahlige Flossen) und 5% Kohlenstoff, außerdem noch bis zu 0.5% Silizium (Spiegeleisen). Der Gehalt eines guten Roheisens an Phosphor und Schwefel muß immer sehr gering sein.

Zwischen den beiden Roheisensorten, die man als graues und weißes Roheisen bezeichnet, liegen alle möglichen Übergänge, die durch die chemische Beschaffenheit des Roheisens bedingt werden und die sich auch in den physikalischen Eigenschaften ausdrücken. Man spricht dann von „*halbiertem Roheisen*“.

Das weiße Roheisen besitzt sehr große Härte, die grauem Roheisen durch rasche Abkühlung erteilt werden kann. Man benützt dieses Verhalten, um Gegenständen, die aus grauem Roheisen gegossen wurden, an der Oberfläche eine größere Härte zu erteilen. Man erreicht dies im wesentlichen dadurch, daß man zum Gießen Eisenformen verwendet, in denen sich der Guß rasch abkühlt.

Das graue Roheisen wird in großen Mengen zur Herstellung gegossener Waren verwendet. Nur in seltenen Fällen findet das Gießen unmittelbar vom Hochofen weg statt, meist schmilzt man für die Zwecke der Eisengießerei Roheisen von entsprechender Beschaffenheit in besonderen Öfen, den „Kupolöfen“, nieder und führt dann erst den Guß aus. Wenn es sich darum handelt, Hartguß oder schmiedbaren Guß herzustellen, so verwendet man zum Umschmelzen gewöhnlich halbiertes Roheisen oder man setzt dem grauen Roheisen eine entsprechende Menge Schmiedeeisen oder Stahl zu, wodurch eine Verminderung des Kohlenstoffes der Masse eintritt und dadurch, wie wir später sehen werden, eine Veränderung der Eigenschaften eintritt. Ein für den Guß besonders geeignetes Eisen enthält im Mittel

3 bis 3·5% Graphit
2% und mehr Silizium
0·5% Phosphor
0·06% Schwefel
0·75% Mangan.

Die angegebenen Mengen für Phosphor und Schwefel sind als Maximalgrenzen anzusehen.

Graues Roheisen, auch langsam erkaltetes, läßt sich nur ziemlich schwierig bearbeiten. Um es in einem solchen Zustande zu erhalten, daß es sich leicht mit beliebigen Werkzeugen bearbeiten läßt, wendet man das als „Anlassen“ oder „Adouzieren“ bekannte Verfahren an. Es wird in der Weise durchgeführt, daß man die weich zu machenden Gegenstände unter Luftabschluß zum Glühen erhitzt und sehr langsam erkalten läßt. Dann wandelt es sich an der Oberfläche wieder in graues Roheisen um.

Sehr wichtig für die Metalltechnik ist die als „Tempern“ bekannte Behandlung des Gußeisens, weil dadurch das Roheisen eine solche Beschaffenheit erhält, daß es sich schmieden läßt. Der Temper- oder Weich-Eisenguß beruht auf einer teilweisen Entkohlung des Eisens und wird ausgeführt, indem man die aus Gußeisen bestehenden Gegenstände mit pulverförmigen Körpern umhüllt, die in der Hitze Sauerstoff abzugeben vermögen und sie so durch längere Zeit einer hohen Temperatur aussetzt. Solche Körper sind hauptsächlich Eisenoxyde, z. B. gemahlener Roteisenstein oder gerösteter Braun- und Spateisenstein, die man noch mit Eisenhammerschlag mischt. Auch Zinkoxyd kann zum Tempern verwendet werden, wobei es seinen Sauerstoff an den Kohlenstoff abgibt und das Zink sich verflüchtigt. Das

getemperte Gußeisen besitzt zwar alle Eigenschaften, die es haben muß, um mit Werkzeugen bearbeitet zu werden und läßt sich auch bis zu einem gewissen Grade schmieden; es unterscheidet sich aber von dem eigentlichen Schmiedeeisen durch viel geringere Festigkeit und Zähigkeit und daher bleibt seine Anwendung immer nur auf gewisse Fälle beschränkt.

Es wurde schon wiederholt darauf verwiesen, daß reines Eisen seine Eigenschaften, besonders seiner Schwerschmelzbarkeit wegen, für die Zwecke der Technik unbrauchbar ist. Die verschiedenen Arten des technisch nutzbaren Eisens, wie Gußeisen, Schmiedeeisen, Stahl usf. sind stets Legierungen des Eisens mit anderen Stoffen, unter denen der Kohlenstoff die Hauptrolle spielt. Je nachdem mehr oder weniger Kohlenstoff vorhanden ist, ändern sich die Eigenschaften des Eisens in hohem Grade, und auf Grund des Kohlenstoffgehaltes sowie der Form, in der er vorhanden ist, läßt sich das technisch verwertbare, kohlenstoffhaltige Eisen folgendermaßen einteilen:

I. Nicht schmiedebares Eisen (Roheisen).

Leichter schmelzbar, beim Erhitzen auf eine gewisse Temperatur plötzlich schmelzend. Gehalt an Kohlenstoff zwischen 2·3 und 5%.

A. Graues Roheisen.

Kohlenstoff als Graphit vorhanden.

Kohlenstoff	3·5—4%
Schmelzpunkt:	1100—1300°
Spezifisches Gewicht: dunkelgraues	6·635—7·275
lichtgraues	6·915—7·572

Anwendung: Gußeisen.

B. Weißes Roheisen.

Kohlenstoff als „Härtungskohle“ vorhanden.

Kohlenstoff	2·3—5%
Schmelzpunkt	1050—1200°
Spezifisches Gewicht	7·056—7·889

Härter und spröder als graues Roheisen. Wird nur auf Schmiedeeisen verarbeitet und nicht zum Gießen verwendet.

1. Spiegeleisen.

Kohlenstoffgehalt 4—5%.
Mangangehalt 6—20%.

2. Weißstrahl- und gewöhnliches Weißeisen.

Kohlenstoffgehalt 3—4%.
Mangangehalt 1—5%.

C. Ferromangan.

Ohne wesentlichen Graphitgehalt. Kohlenstoffhaltige Eisen-Manganlegierungen mit 30 bis 80% Mangan und bis zu 6·6% Kohlenstoff.

II. Schmiedebares Eisen (Schmiedeeisen und Stahl).

Schwieriger schmelzbar, beim Erhitzen allmählich weicher werdend. Kohlenstoffgehalt zwischen 0·04 und 2·3%.

A. Schmiedeeisen.

Nicht deutlich härtbar.

Kohlenstoffgehalt	0·04—0·6%
Schmelzpunkt	1800—2250° C
Spezifisches Gewicht: bei Stäben	7·352—7·912
bei Draht	7·794—8·100

1. Schweiß Eisen.

Aus teiligem Zustand erhalten; Schlackenhältig. (Renn-, Stückofen-, Puddel- und packetiertes Eisen.)

2. Flußeisen.

Aus flüssigem Zustand erhalten; schlackenfrei. (Bessemer-, Thomas-, Flammofen- oder Siemens-, Martin-, Pernoteisen und anderes.)

B. Stahl.

Härtbar.

Kohlenstoffgehalt	0·6—2·3%
Schmelzpunkt	1300—1800° C
Spezifisches Gewicht:	
bei Schweißstahl in Stäben	7·826—8·082
bei Flußstahl	7·400—7·825

1. Schweißstahl.

Aus teiligem Zustand erhalten; schlackenhältig. (Renn-, Herdfrisch-, Puddel-, Zement- und Gerbstahl.)

2. Flußstahl.

Aus flüssigem Zustand erhalten; schlackenfrei. (Bessemer-, Flammofen- oder Siemens-, Martin-, Kohlenstahl, Gußstahl, d. h. umgeschmolzener Tiegelzementstahl und anderer.)

Eisen, dessen Kohlenstoffgehalt zwischen 1·6 und 2·3% liegt, wird in der Technik nicht verwendet. Diese Einteilung trifft zwar heute nicht mehr ganz zu, weil eben die Methoden zur weiteren Verarbeitung des Roheisens bedeutend verbessert wurden, doch vermag sie immerhin einen klaren Überblick über die verschiedenen

Eisensorten und ihre chemischen Unterschiede zu geben. Diese chemischen Unterschiede bedingen natürlich auch das physikalische Verhalten des Eisens, und auf die Unterschiede zwischen Guß- und Schmiedeeisen haben wir schon wiederholt hingewiesen. Sie kommen jedoch auch in den Schmelzpunkten zum Ausdruck, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Eisen, chemisch rein, schmilzt bei	1800° C
Schmiedeeisen, feinstes, schmilzt bei	1500—1600° C
Gußstahl, schmilzt bei	1300—1400° C
Roheisen, graues, schmilzt bei	1100—1200° C
Roheisen, weißes, schmilzt bei	1050—1100° C
Spiegeleisen, schmilzt bei	1055° C

Außer dem Kohlenstoffe nehmen auch noch andere Elemente, besonders Schwefel, Phosphor, Mangan und Silizium, auf die Eigenschaften des Eisens einen weitgehenden Einfluß. Den des Schwefels und Phosphors haben wir schon früher besprochen, hinsichtlich des *Siliziumgehaltes* sei bemerkt, daß, je höher er ist, desto mehr Kohlenstoff beim Erkalten des Eisens in Form von Graphit abgeschieden wird; dadurch wird das Eisen auch ärmer an gebundenem Kohlenstoff.

Das *Mangan* beeinflußt hauptsächlich die Feinheit des Eisens und zwar nach der Richtung, daß ein zu hoher Mangangehalt nachteilig wirkt. Andererseits verleiht ein mittlerer Gehalt, etwa 1·25 bis 1·5%, dem Eisen günstige Eigenschaften, er schützt beim Umschmelzen das Silizium vor dem Verbrennen, weil das Mangan leichter und schneller verbrennt; ein siliziumarmes Eisen ist spröde und hart.

Um aus dem Roheisen schmiedbares Eisen darzustellen, muß ihm ein Teil des Kohlenstoffes entzogen werden. Die Verfahren, die man zu diesem Zwecke anwendet, haben besonders im Laufe der letzten Jahre und Jahrzehnte so gewaltige Verbesserungen erfahren, daß man geradezu von einer Umwälzung auf dem Gebiete der Darstellung des Schmiedeeisens sprechen muß. Die alte *Rennarbeit* und auch das *Frischen* besitzen heute kaum mehr als geschichtliche Bedeutung und auch der *Puddelprozeß* dürfte nicht allzulange mehr benützt werden. Dagegen wurden die Verfahren zur Massendarstellung nach dem *Bessemer-* und *Thomasprozeß* sowie durch den *Martinprozeß* im Herdofen ausgestaltet, auch die hervorragende Qualitätsverbesserung des Eisens durch das Schmelzen im *Tiegelofen* und im *elektrischen Ofen* ist zu er-

wähnen. Wir werden uns daher vorzugsweise mit der Erörterung dieser modernen Verfahren befassen.

Beim *Herdfrischen* wurde das Roheisen in einer mit Holzkohle gefüllten Herdgrube niedergeschmolzen, wobei die erforderliche Temperatur durch Einblasen von Luft erzeugt wurde. Schon in dem Augenblicke, wo das geschmolzene Eisen den Gebläsewind passiert, wird ein Teil des Kohlenstoffes verbrannt. Die Entkohlung wird aber meist auf der Sohle des Herdes durch starke eisenhaltige Schlacke vollendet, die durch Aufbringen von Hammerschlag oder von reinem Eisenerz gebildet wurde. Dadurch wurde das Eisen hart und unschmelzbar. Dann wurde der Eisenklumpen herausgehoben und unter den Hammer gebracht, wo durch vorsichtige Schläge zunächst die Schlacke ausgetrieben und dann durch kräftigere Schläge der Klumpen in Frischeisen verwandelt wurde. Da man zur Herstellung des Frischeisens meist nur sehr reines Roheisen anwendete und Holzkohle als Brennmaterial verwendete, erhielt man ein vorzügliches zähes Produkt, das bei nicht vollständiger Entkohlung einen trefflichen Stahl lieferte.

Das *Frischeisen* war naturgemäß teuer und man konnte es auch nicht in jenen Mengen liefern, die benötigt wurden. Deshalb bedeutete der von *Cord* im Jahre 1784 erfundene *Puddelprozeß* einen wesentlichen Fortschritt, weil er es ermöglichte, große Mengen Schmiedeeisen auf billige Weise zu erzeugen. Der Name dieses Verfahrens ist von dem englischen Worte „puddle“, zu deutsch Umrühren oder Mengen, abgeleitet und sehr gut gewählt, denn tatsächlich besteht das Wesentliche des Puddelprozesses darin, daß man das Roheisen mit Hilfe mächtiger Steinkohlenflammen, die in einer besonderen Abteilung des Herdes erzeugt werden, einschmilzt und es dann mittels starker Rührstangen mit einer eisenreichen Schlacke, der Garschlacke, so lange mengt, bis die Entkohlung den gewünschten Grad erreichte.

Das *Puddeln* wird in der folgenden Weise durchgeführt. In den auf hohe Temperatur erhitzten Ofen, in dem vom letzten Prozesse noch eine gewisse Menge Schlacke verblieben ist, werden etwa 300 kg Roheisen eingesetzt und bei geschlossener Türe unter lebhaftem Feuer zum Schmelzen gebracht. Dabei findet eine teilweise Oxydation des Eisens statt, gleichzeitig verbrennt das im Roheisen enthaltene Silizium zu Kieselsäure. Nun legt sich auch die Schlacke auf das schmelzende Eisen und dadurch würde der Sauerstoff abgesperrt werden, der Puddler muß daher mit

dem Rührhaken die geschmolzene Masse in Bewegung erhalten. Es verbrennt nun auch das Mangan und ein Teil des Eisens, endlich kommt der Kohlenstoff an die Reihe, man erkennt dies an den blauen Flammen von verbrennendem Kohlenoxyd, die aus der Schlacke züngeln.

Die Temperatur steigt nun immer höher, die Masse wallt wie kochend und die Schlacke beginnt durch die Arbeitstüre abzufließen. Die Entkohlung schreitet rasch vorwärts und endlich tritt der Moment ein, wo das Eisen zu erstarren beginnt und damit findet die Möglichkeit, umzurühren, ihr Ende. Weil aber die Entkohlung noch nicht ganz durchgeführt ist, wird nun das „Aufbrechen“ oder „Umsetzen“ vorgenommen. Der Puddler zerbricht mit einer starken Brechstange die Klumpen, was mehrmals wiederholt wird. Dann wird schließlich jedes Stück im Herde solange hin und her gerollt, bis es annähernd Kugelgestalt angenommen hat, diese Eisenklumpen werden „Luppen“ genannt. Die Luppen werden dann noch unter dem Hammer bearbeitet, um die Schlacke auszuquetschen und sie zu homogenisieren.

Da das Puddeln eine höchst anstrengende Arbeit ist, ging man zur Verwendung mechanischer Vorrichtungen, wie der rotierenden Puddelöfen, über, die allerdings wesentlich mehr, aber nicht immer auch bessere Arbeit leisteten. — Wie erwähnt, besitzt heute auch der Puddelprozeß lange nicht mehr jene Bedeutung wie früher.

Das wertvollste und heute wichtigste Glied der Eisensorten ist unstreitig der *Stahl*, der härter ist und etwas mehr Kohlenstoff enthält als das Schmiedeeisen, und weniger als das Roheisen. Während die Stahlsorten mit geringem Kohlenstoffgehalte in bezug auf ihre Schmiede- und Schweißbarkeit noch dem Schmiedeeisen ähnlich sind, entbehren die kohlenstoffreichen der Schweißbarkeit, sind aber leichter zu schmelzen.

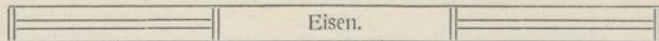
Guter Stahl darf keine schädlichen Beimengungen, wie Schwefel oder Phosphor, enthalten, da er sonst rotbrüchig oder kaltbrüchig wird. Wird diese Bedingung erfüllt, so kann man guten Stahl entweder aus dem Erze selbst oder durch Reduktion und schwache Kohlung (Rennstahl) oder aus Roheisen durch Entziehung des überschüssigen Kohlenstoffes (Frischstahl, Puddelstahl, Bessemerstahl) oder aus dem Stabeisen durch Zufuhr von Kohlenstoff herstellen. Wird bei diesem Verfahren das Stabeisen nicht geschmolzen, sondern nimmt es den Kohlenstoff aus

pulverförmiger Kohle auf, in welcher es längere Zeit glühend erhalten wird, so erhält man den vorzüglichen *Zementstahl*.

Das wichtigste Verfahren zur Stahlerzeugung im großen ist heute unstreitig der *Bessemer-* bzw. der *Thomasprozeß*, der aus dem Jahre 1856 stammt. *Bessemer* hatte sich vorgenommen, geschmolzenes Schmiedeeisen „ohne Brennmaterialverbrauch“ zu erzeugen. Zu diesem Zwecke trieb er durch geschmolzenes Roheisen einen kräftigen Luftstrom, der durch zahlreiche Düsen in der ganzen Masse verteilt wurde. Dabei verbrannte das Silizium, der Kohlenstoff und ein Teil des Eisens unter so bedeutender Wärmeentwicklung, daß das hinterbleibende reine Schmiedeeisen dünnflüssig einschmolz, was bis dahin im großen nie gelang. Allerdings entsprach das erste erhaltene Produkt durchaus nicht den Anforderungen, das Eisen war grobkörnig kristallinisch und zerbrach sehr leicht, das Eisen war „verbrannt“.

Erst als *Bessemer* nur das reinste, siliziumreichste Roheisen anwendete und durch die geschmolzene Masse nur solange Luft preßte, daß noch etwas Kohlenstoff zurückblieb, oder indem er das fertige Eisen durch Zugabe von Spiegeleisen wieder mit Kohlenstoff bereicherte, erhielt er das so wichtige Bessemermetall. Da es nach Belieben gekohlt werden kann, ist es gestattet, ebensogut von „Bessemereseisen“, wie von „Bessemerstahl“ zu sprechen. Eine Bessemeranlage erfordert einen gewaltigen und komplizierten Apparat, weil es sich hier darum handelt, bedeutende Mengen geschmolzenen Eisens rasch und sicher zu bewegen.

Der *Bessemerapparat* besteht aus der „*Birne*“ oder dem „*Konverter*“ (Abb. 30 *a* und *b*), dem Gerüste, welches sie trägt und dem Gebläse. Die Konverter sind aus zwei Stücken zusammengesetzt. Das untere, *M*, ist ein beckenförmiges Gefäß aus Gußeisen, das die Düsen, durch die die Luft einströmt, enthält, diese werden von dem Windkasten umschlossen. Im Inneren ist dieses Stück mit feuerfestem Tone ausgekleidet, durch hydraulische Pressung wird es durch den Kolben *C* an den unteren Rand der Retorte *A* angepreßt. Um einen festen Verschuß zu erzielen, sind die Eisenringe *a* und *b* vorhanden, welche durch die Bolzen *c* unter Anwendung eines geeigneten Kittes fest aneinander gedrückt werden. Die Rädchen *k* sind nach allen Seiten frei beweglich und haben den Zweck, den Boden der Retorte, der am meisten mitgenommen wird, leicht ab- und zuzuführen und auszuwechseln zu können. An der einen Seite des Windkastens befindet sich das Rohr *D*, an das sich das Windrohr anschließt.



Die Birne selbst wird aus starkem Kesselblech gefertigt und im Inneren mit feuerfestem Material ausgekleidet. Sie hängt an zwei Zapfen, um welche sie durch das Zahnrad *H* oder mittels einer mechanisch angetriebenen Schnecke um wenigstens drei Viertel eines Kreises gedreht werden kann. Dies ist nötig, um sie füllen und entleeren zu können.

Zunächst wird die Birne horizontal gestellt und durch eine Rinne mit der Abstichöffnung des Hochofens oder des Kupolofens verbunden. Man läßt nun das geschmolzene Roheisen in den Konverter fließen, in den man eventuell schon vorher die Zuschläge gebracht hat, gleichzeitig beginnt das Gebläse zu arbeiten, und

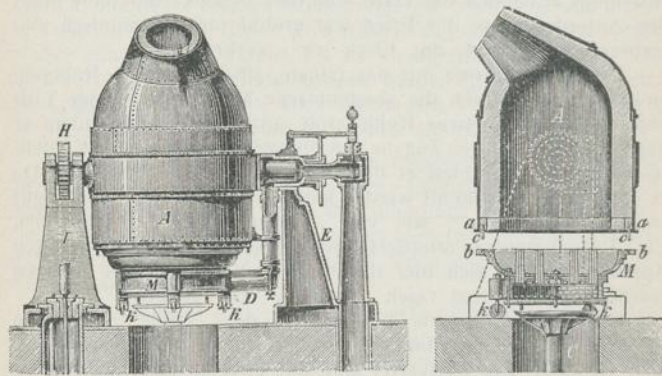


Abb. 30. Bessemerapparat, *a* Ansicht, *b* Durchschnitt.

sobald der Wind die nötige Spannung erreicht hat, richtet man die Birne plötzlich auf. Jetzt beginnt — da im Winde eine reichliche Menge Sauerstoff zugeführt wird — der Kohlenstoff des Roheisens zu verbrennen und die dadurch erzeugte Hitze, 1800 bis 2000° genügt, um die Eisenmasse während der Dauer des Prozesses geschmolzen zu erhalten, es ist mithin kein Brennmaterial nötig. Nach etwa 10 bis 45 Minuten, mitunter noch früher, ist der Kohlenstoff verbrannt und die gegenwärtig etwa 15 bis 20 Minuten betragende Blasedauer beendet. Nach dem Abgießen der Schlacke gibt man noch Ferromangan oder Spiegeleisen hinzu, um das sich beim Blasen bildende Eisenoxydul zu zerlegen. Darauf

wird der geschmolzene Inhalt der Birne durch Kippen derselben in einen Gießwagen entleert und die Birne ist zur Aufnahme einer neuen Charge bereit. Eine Bessemerbirne faßt 25 bis 30.000 kg Eisen.

Während des Blasens sind verschiedene Stadien zu unterscheiden, die sich durch die Färbung und das Aussehen der dem Birnenhalse entströmenden Flamme kennzeichnen. Zunächst verbrennt unter starker Wärmeentwicklung Kohlenstoff, Silizium und Mangan und es entsteht eine kieselsäurereiche Schlacke, welche die Kieselsäure der Tonbekleidung der Birne entnimmt. Wenn diese erste Periode beendet ist, zeigt sich am Hals der Birne eine gespitzte, orangegelbe Flamme mit blauen Streifen und blauem Saume. Sodann tritt die Kochperiode ein, indem die eisenoxydhaltige Schlacke den Kohlenstoff des gefeinten Eisens unter Aufwallen und Bildung von Kohlenoxyd oxydiert. Dabei werden Schlacken- und Eisenteilchen aus dem Halse der Birne geworfen und eine stark leuchtende, stoßweise flackernde, mit Teilchen brennenden Eisens untermischte Flamme tritt auf, welche immer reichlichere Sternchen und Funken brennenden Eisens entwickelt und schließlich erlischt.

Zur Beurteilung des Fortganges des Prozesses dient die Beobachtung der Flammenfärbung, eventuell unter Verwendung eines Spektroskopes. Mit Beginn der Verbrennung des Kohlenstoffes treten nämlich im Gesichtsfelde des Spektroskopes mehrere Gruppen helleuchtender, grüner, vom verbrennenden Mangan herrührende Linien auf, deren Verschwinden mit der Beendigung der Entkohlung zusammenfällt.

In seiner ursprünglichen Form gestattete es der Bessemerprozeß aber nicht, aus jedem Roheisen einen guten Stahl zu erzeugen. Er eignete sich nur zur Verarbeitung sehr phosphorarmer Erze, weil der Phosphor nach diesem „sauren“ Verfahren nicht in die Schlacke übergeht. Er verbrennt zwar zu Phosphorsäure, diese wird aber immer wieder von Eisen reduziert und gelangt nicht zur Abscheidung.

Diesem Übelstande wurde durch die Erfindung von *Thomas* und *Gilchrist*, durch den „basischen“ oder „Thomasprozeß“ abgeholfen. Während nämlich *Bessemer* den Konverter mit kieselsäurereichen, sauren Materialien auskleidete, wendeten *Thomas* und *Gilchrist* ein basisches Futter, das aus Magnesit oder Dolomit hergestellt wird, an. Ferner wird jeder Charge noch eine angemessene Menge gebrannter Kalk zugegeben und der Erfolg ist,

daß nun die entstehende Phosphorsäure nicht frei bleibt, sondern in die Schlacke wandert und sich hier mit Kalk verbindet. Die Schlacke ist daher reich an Phosphorsäure und wird unter dem Namen „*Thomasschlacke*“ in ungemein fein gemahlenem Zustande als Düngemittel verwendet.

Die Erzeugung von Flußeisen ist auch auf dem Wege möglich, daß Gußeisen und Schmiedeeisen in passendem Verhältnisse zusammenschmolzen werden. Die Schwierigkeit der Durchführung dieses Prozesses bestand lange Zeit in der Erzeugung der nötigen hohen Temperatur, erst durch das schon besprochene *Siemenssche* Verfahren der Regenerativfeuerung wurden diesem „*Martinprozesse*“ die Wege geebnet.

Der *Martinprozeß* wird besonders häufig zur Verarbeitung von Alteisen verwendet, das man zusammen mit Gußeisen, das aus einem Kupolofen kommt, auf einem Herde mit basischer Sohle und unter Kalkzuschlag einschmilzt. Eine Verbesserung bedeutete das Verfahren von *Bertrand* und *Thiel*, wodurch die Erzeugung gesteigert und die Abscheidung des Phosphors beschleunigt wurde. Bei diesem Verfahren werden zwei Öfen verwendet, die nacheinander in Wirksamkeit treten, der eine besorgt das Vor- der andere das Fertigfrischen. Der Frischvorgang wird so geregelt, daß im ersten Ofen das Silizium nahezu vollständig, der Phosphor bis auf 0.2% und der Kohlenstoff bis auf etwa 2.5% verbrennt. Die Schlacke des ersten Ofens enthält bis zu 20% Phosphorsäure und wird wie Thomasschlacke verwendet.

Die *Tiegelschmelzerei* dient lediglich dazu, die Qualität des Stahles zu verbessern und wird nur dann verwendet, wenn an die Eigenschaften des Stahles besondere Ansprüche gestellt werden, die einen die vermehrte Arbeit lohnenden Preis rechtfertigen, wie z. B. für Werkzeugstahl, Federstahl, Kanonenstahl etc. Das Umschmelzen geschieht in Tiegeln, die aus Schamotte (gebranntem Ton) unter Zusatz von frischem Ton und Graphit angefertigt werden, worauf man sie sehr langsam in erwärmten Räumen trocknet. Die Erhitzung der Tiegel geschieht in kleinen Schachtöfen, die, ebenso wie die Martinöfen, mit Wärmespeichern versehen sind.

Das Wesentliche des Tiegelschmelzens besteht darin, daß das Eisen in dichtgeschlossenen Tiegeln geschmolzen wird und daher nicht der nachteiligen Einwirkung der Feuergase ausgesetzt ist. Weitgehende chemische Veränderungen sind beim Tiegelschmelzen ausgeschlossen, die Zusammensetzung des Einsatzmaterials muß

daher schon im wesentlichen der des fertigen Materiales entsprechen. Man benutzt nur ausgezeichnete, besonders schwefel- und phosphorfrie Rohmaterialien, durch entsprechende Zusätze kann man die Eigenschaften des Eisens ziemlich stark beeinflussen, so daß man weicheren und härteren Stahl jeder Zusammensetzung, Nickel-, Vanadium- und andere Spezialstähle erzeugen kann.

Die Kosten des Umschmelzens und der Tiegelherstellung sowie die Umständlichkeit des Gießens stehen der allerdings sehr guten Qualität des Tiegelstahls gegenüber. Ob die Tiegelschmelzerei neben dem elektrischen Stahlschmelzen, das zurzeit doch noch in den Anfängen steckt, mit Erfolg bestehen können, werden — nach Heike l. c. — schon die nächsten Jahrzehnte lehren.

Die *elektrothermische Erzeugung des Stahles* beruht auf der Umsetzung elektrischer Energie in Wärmewirkung in Verbindung mit metallurgischem Verfahren in besonders konstruierten Öfen, die zum Teil nach dem Vorbilde der in der Karbidindustrie und für die Herstellung von Eisenlegierungen verwendeten Öfen entstanden sind.

Die Elektrostahl-Erzeugungsverfahren haben große Fortschritte gemacht und sind schon lange aus dem Versuchsstadium herausgetreten. Durch sie sollen hauptsächlich die durch den Bessemer-, Thomas- und Martinprozeß gewonnenen Stahlsorten veredelt werden, so daß diese Verfahren mit dem Tiegelverfahren in scharfen Wettbewerb treten. Der in Elektrostahlöfen erzeugte hochwertige Stahl wird für Heeres- und Marinezwecke schon vielfach verwendet, auch als Konstruktionsmaterial für Automobilteile, für Dynamo- und Feinbleche, nahtlose Röhre und überall dort, wo an das Material höchste Anforderungen gestellt werden.

Der elektrische Strom wird nur für Wärmeerzeugung gebraucht, ist also lediglich eine Energiequelle und hat weder einen physikalischen noch einen chemischen Einfluß auf den zu erzeugenden Stahl. Die Temperatur, die in Elektrostahlöfen entsteht, ist weitaus höher als die in den gewöhnlichen mechanisch-metallurgischen Öfen, wodurch es möglich ist, eine hochbasische und eine weitgehende Reinigung des Stahls bewirkende Schlacke auf der Oberfläche desselben flüssig zu erhalten. Der Umstand, daß aus unreinem Ausgangsmaterial Stähle von bester Qualität gewonnen werden können, verleiht den Elektrostahlöfen ihre gegenwärtig so hohe Bedeutung.

Die bestehenden Bauarten von Elektrostahlöfen unterscheiden sich durch die Art und Weise, wie in ihnen die Elektrizität in Wärme umgesetzt wird. Die zurzeit in der Praxis verwendeten Öfen sind entweder Lichtbogenöfen, bei denen der Schmelzvorgang durch die Hitze des Lichtbogens erreicht wird, oder Induktionsöfen, bei denen die Schmelzung durch den thermischen Effekt des im Schmelzgut durch Induktion erzeugten elektrischen Stromes hervorgebracht wird.

Erstere Öfen sind die verbreitetsten, und ihr Hauptvertreter ist der Ofen von *Héroult* (Abb. 31). Er gleicht einem kippbaren

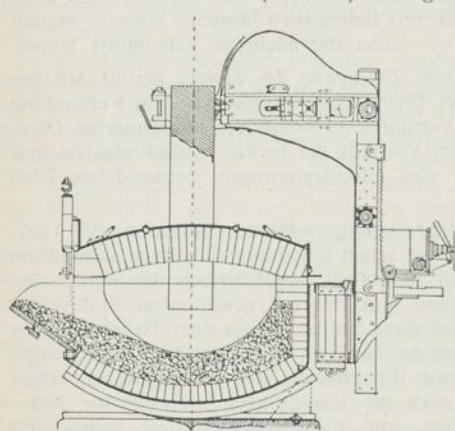


Abb. 31. Elektrostahlöfen von Héroult.

ohne Brennköpfe und ohne Kammern und besteht aus einer Blechaußenhaut, die mit feuerfesten Steinen oder Dolomit innen ausgekleidet ist. Der Boden ist abgerundet und besitzt außen zwei gleichfalls gebogene Schienen, die in einem Steinsockel verlagertem U-Eisen laufen. Der gewölbte Deckel ist in einem schmiedeeisernen Rahmen eingemauert und abnehmbar. Der ganze Ofen kann durch einen Preßwasserzylinder gekippt werden. Die durch das Gewölbe hindurchgeführten Elektroden werden von Auslegerarmen getragen, deren Stellung durch zwei Elektromotoren verändert werden kann. Selbsttätig wird bewirkt, daß sich die Elektroden 45 Millimeter über dem Bad einstellen. Hiedurch wird der Übergang von Kohlenstoff in das letztere tunlichst vermieden. Der Vorgang für die Stahlerzeugung im Héroultöfen ist kurz folgender: Der aus einem Martinofen entnommene Einsatz wird ohne die Schlacke in den elektrischen Ofen eingegossen und dort mit einer oxydierenden Schlacke bedeckt. Hierauf wird der

Strom angestellt. Nach 30 bis 40 Minuten wird die Schlacke vorsichtig abgezogen, das Bad mit einer gewissen Menge Kohlenstoff bedeckt und auf demselben eine neue Schichte oxydfreier Schlacke aufgebracht. Durch letztere wird das Bad vollständig dem Einfluß der Luft entzogen. Unter Einwirkung des Lichtbogens auf die Schlacke bildet sich Kalziumkarbid, da auch Kalk unter den Flußmitteln mit dem Einsatz in den Ofen gegeben worden ist. Ist die Schlacke weiß geworden, so wird noch eine feste Mischung von Eisen und Kohlenstoff zugesetzt, nach deren Auflösung im Bad zur Erzielung der gewünschten Zusammensetzung des Endproduktes der nötige Rest von Mangan und Ferrosilizium eingebracht und endlich abgestochen.

Die große Hitze des Lichtbogens ist der Grund, warum eine weitgehende Reinigung und Desoxydation des Materials im Héroult-Ofen möglich ist. Der Stahl befindet sich in lebhafter Bewegung, so daß alle seine Teile mit der reinigenden Schlacke in Berührung kommen. Dieselbe ist bei der hohen Temperatur besonders aktiv, so daß die Reinigung rasch vor sich geht. Die hohe Temperatur scheint auch energisch auf eine gute Legierung des Stahls mit dem in ihm gewünschten Fremdkörpern hinzuwirken.

Der spezifische Stromverbrauch in Héroultöfen ist bei flüssigem Einsatz geringer als bei festem Einsatz und ferner auch kleiner, wenn der Ofen größer ist. In Öfen mit 1, 2, 3, 5 und 10 Tonnen festem Einsatz ist der mittlere Stromverbrauch für eine Tonne etwa 1040, 900, 800, 750 und 680 Kilowattstunden, dagegen in Öfen mit flüssigem Einsatz 340, 280, 240, 210 und 150 Kilowattstunden. Der Elektrodenverbrauch ist im Mittel bei kaltem Einsatz 10 bis 12 kg, bei flüssigem Einsatz $2\frac{1}{2}$ bis 3 kg per Tonne Einsatz.

Vom Héroult-Ofen unterscheidet sich der ebenfalls in die Gruppe der Lichtbogenöfen gehörende *Girodofen*, dessen Heimat Frankreich ist, dadurch, als nur der eine Pol der Stromquelle an eine oder mehrere Elektroden geschlossen wird, während der zweite Pol an wassergekühlten Stahlkörpern im Ofenfutter liegt. Es entsteht somit nur ein Lichtbogen. Während der Strom beim Héroult-Ofen mehr an der Oberfläche in horizontaler Richtung fließt, verläuft er im Girodofen in senkrechter Richtung durch das Bad, also gleichmäßiger durch die ganze Beschickung, dieselbe überall erhitzend. Das Bad erreicht in kleinen Öfen eine Höhe von 25 bis 30, in großen Öfen eine Höhe bis 75 cm. Im Betrieb wird das Schmelzgut durch Zusatz von Erzen solange gereinigt,

bis ganz reines Eisen von 0.05% Kohlenstoff erreicht ist, bzw. erreicht werden soll. Darauf wird Phosphor durch kalkhaltige Schlacken völlig entfernt. Nach hierauf vorgenommener Desoxydation wird die für das Enderzeugnis gewünschte Zusammensetzung gegeben und im letzten Teil des Verfahrens das Bad entschwefelt.

Bei Herstellung von 1 Tonne hochwertigen Stahls aus gewöhnlichem Schrot stellt sich in kleinen Öfen der Stromverbrauch auf 800 bis 900 Kilowattstunden, bei Herstellung der gleichen Menge Stahls aus dem gleichen Einsatz, wie er für das Tiegelverfahren genommen wird, auf 650 bis 750 Kilowattstunden, bei Herstellung von 1 Tonne Stahl aus reinem dem Martinofen entnommenen Einsatz endlich auf 250 bis 350 Kilowattstunden. Der Elektrodenverbrauch im Girodofen ist unter gleichen Verhältnissen etwas mehr als die Hälfte desjenigen im Héroultofen.

Der älteste für die Zwecke der Eisenindustrie verwendete elektrische Ofen ist der *Stassanoofen*, der schon im Jahre 1898 im königlichen Arsenal in Turin mit vollem Erfolg zur Erzeugung von Artilleriematerial diente. Dieser Ofen ist auch ein Lichtbogenofen, in dessen Schmelzraum die Elektroden hineinragen und in dem die Strahlungshitze des Lichtbogens zur Durchführung der metallurgischen Vorgänge herangezogen wird. Der Ofen dreht sich um eine schwach geneigte Achse, so daß alle Teile der Beschickung der Einwirkung des Lichtbogens ausgesetzt sind. Betrieben wird der Ofen mit Drehstrom. Bei einer Erzeugung von 2400 kg Stahl aus Roheisen soll der spezifische Kraftverbrauch nur 140 Kilowatt, der Elektrodenverbrauch nur 5 kg für die Tonne Stahl betragen. Die Stromspannung ist 80 Volt.

Ein neuerer Lichtbogenofen ist der *Kellersche Ofen*, dessen Herdbodenflächen zahlreiche Polstücke haben, und zwar in Form von Eisenstäben mit 25 bis 30 mm Durchmesser, die in einer metallischen Platte sitzen. Der Zwischenraum zwischen den Stäben ist mit Stampfmasse aus Magnesit ausgefüllt. Dadurch wird eine gleichmäßige Verteilung des Stromes über die ganze Herdfläche erreicht. Ein in Deutschland bekanntgewordener Lichtbogenofen ist der von Nathusius, der im Prinzip die Héroult'sche Oberflächenheizung mit der Girod'schen Heizung des Metallbades von innen verbindet.

Ganz unabhängig von den Lichtbogenöfen sind die *Induktionsöfen* entstanden. Wohl ließ sich schon 1887 *Ferranti* in England ein Patent auf einen Ofen geben, doch kam er nicht über Ver-

suche hinaus. Erst der Schwede *Kjellin* und der Amerikaner *Colby* erzielten mit ihren Versuchen um die letzte Jahrhundertwende einen praktischen Erfolg.

Beim *Kjellinofen* bildet der ringförmige Schmelzraum die einzige kurzgeschlossene sekundäre Wicklung eines Wechselstromtransformators. Im Mittel der Rinne ist ein aus weichen Eisenblechen zusammengefalzter Eisenkern vorhanden, der die Primärspule mit den vielen dünnen Windungen trägt. Wird durch letztere ein stark gespannter Strom geschickt, so wird der Eisenkern magnetisch und in der Rinne wird ein starker Strom von niedriger Spannung induziert, dessen thermischer Effekt für die Durchführung des metallurgischen Verfahrens benützt wird.

Mit den fortschreitenden Erfolgen auf dem Gebiete der Elektrostahlerzeugung konnte der Kjellinsche Ofen nicht mehr standhalten, obwohl man sich lange genug mit der Verringerung der Periodenzahl zu helfen gewußt hat. Den erhöhten Anforderungen entsprechend, entstand der *Röchling-Rodenhauser Ofen*. Derselbe besitzt zwei Eisenkerne mit je einer Primärschule. Das Bad hat die Form einer liegenden Acht, indem um die Spulen zwei durch Induktion geheizte, verhältnismäßig schmale Rinnen angeordnet sind, die in der Mitte zu einer größeren Arbeitsfläche zusammenlaufen. Die Kerne tragen außerdem noch eine besondere Niederspannungswicklung, die an Stahlgußplatten im Ofenfutter angeschlossen ist. Ist der Ofen gut angeheizt, so wird das Futter vor den Polplatten als Leiter zweiter Klasse leitend, so daß noch eine unmittelbare Widerstandserhitzung im Mittelherd eintritt. Eine Verbesserung des oben betrachteten Ofens ist der *Frickofen*. Außerdem gibt es noch eine Reihe weiterer Ofensysteme, deren Verbreitung bisher aber noch keine große ist.

Induktionsöfen stehen in Verwendung im Rheinland und im Saargebiet. Bei *Fr. Krupp* ist ein Frickofen von zehn Tonnen Fassungsvermögen in Betrieb. Die zweitgrößte Elektrostahlanlage befindet sich auf den Röchlingschen Eisen- und Stahlwerken in Völklingen, bestehend aus einem Röchling-Rodenhauser-Ofen von sieben Tonnen und drei ebensolchen Öfen von je zwei Tonnen. Von Interesse sind die folgenden Daten. Im Jahre 1911 wurde an Elektrostahl erzeugt in Deutschland 66.654, in den Vereinigten Staaten 29.105, in Österreich 22.867 und in Frankreich 13.850 Tonnen.

Ersetzt man den Kohlenstoff des Eisens durch andere Elemente, so gelangt man zu einer Reihe wichtiger *Legierungen*,

die in vielen Beziehungen wertvoller sind. Diese Zusätze erhöhen, ebenso wie der Kohlenstoff, die Festigkeit des Eisens, verhindern aber die Entstehung eines kristallinen, leicht spaltbaren Gefüges. Man nennt diese *Eisenlegierungen* auch bezeichnend „*Edelstähle*“, die wichtigsten unter ihnen und ihre wichtigsten Eigenschaften sind nach einer zusammenfassenden Darstellung von C. Duisberg (Z. f. angew. Chem., 1913) die folgenden:

Nickelstahl. Die Legierungsfähigkeit des Nickels mit Eisen ist eine altbekannte Sache. Schon zur Zeit *Bessemers* hat man in Großbritannien versucht, Geschütze aus Stahl mit 2% Nickel zu verfertigen. Die Versuche mißlangen, weil das Nickel jener Zeit nicht rein, sondern durch Kupfer, Arsen und Schwefel verunreinigt war. Deshalb ließen sich die Eisenlegierungen daraus nicht schmieden. Erst das *reine* Nickel, wie es uns heute zur Verfügung steht, führte 30 Jahre später zu durchschlagenden Erfolgen.

Ähnliche Wirkungen, wie durch Nickel, erzielte man, und zwar auch erst, nachdem es gelungen war, *Chrom*, *Silizium* und *Mangan* frei von Verunreinigungen darzustellen, durch Legierung des Eisens mit diesen Elementen entweder allein oder in Verbindung mit Nickel.

Die Hauptaufgabe bei allen Stahllegierungen ist die Bildung eines amorphen, sehnigen Gefüges. Dies erreicht man nicht nur durch Verdrängung des Kohlenstoffes in mehr oder weniger großen Mengen, sondern vor allem auch durch bestimmte thermische Behandlungen und wahrscheinlich dadurch auch bedingte chemische Veränderungen, indem man die Stahlerzeugnisse aus hohen Temperaturen plötzlich abkühlt und dann wieder erwärmt und auf bestimmte niedrigere Temperaturen hält.

Während der Kohlenstoffstahl auch im geschmiedeten Zustande immer noch kristallinische Struktur mit sichtbaren Spaltflächen der Kristalle aufweist, zeigt der Nickelstahlbruch ein dem Schweißstahl sehr ähnliches amorphes Gefüge, wobei nicht unerwähnt bleiben soll, daß die Nickel- und Chromnickelstähle in der Festigkeit das Schweißstahl um das Zwei- bis Dreifache übertreffen.

Abgesehen von diesen den Konstruktionsstählen zugute kommenden Verbesserungen haben sich diese Legierungen des Eisens noch eine ganze Reihe neuer Verwendungsgebiete erschlossen.

Wir erwähnen nur kurz die für den Schiffbau, die Elektrotechnik, sowie für Ventile und Ventilspindeln wichtigen Legierungen des Stahls mit viel Nickel, und zwar mit 23% und darüber, die unmagnetisch und widerstandsfähig gegen die Einflüsse der Atmosphären sind, die 30% Nickel enthaltenden Stähle, die sich durch hohen elektrischen Widerstand auszeichnen, die 45%igen Nickelstähle, deren Ausdehnungskoeffizient $\frac{1}{20}$ desjenigen des gewöhnlichen Stahls beträgt und, was für die Optik wichtig ist, nicht größer, als derjenige des Glases ist.

Chrom-, Wolfram- und Molybdänstähle. Neu und besonders für Chemiker interessant ist, daß man den billigeren, unlegierten Flußeisenblechen und Profileisen eine erhöhte, dreimal so große Widerstandsfähigkeit gegen die zerstörenden Einwirkungen der Säuren geben kann, wenn man die Struktur ausschließlich mittels thermischer Behandlung beeinflusst. Nimmt man Legierungen des Eisens mit Chrom, Wolfram, Molybdän und Aluminium in bestimmten Verhältnissen und behandelt sie dann thermisch, so steigt die Widerstandsfähigkeit gegen Säuren auf das Fünffache.

Als vorzügliches Material, das heißer Natronlauge zu widerstehen vermag, hat sich 5%iges *Nickelflußeisen* erwiesen.

Überraschende Eigenschaften zeigen Stahllegierungen mit sehr hohem Chromgehalt (mehr als 10%) und geringem Molybdänzusatz (2 bis 5%), wie sie nach den Patenten von *Borchers* und *Monnartz* in Aachen von der Firma *Fried. Krupp* in Form von bearbeitbaren Guß- und Schmiedestücken hergestellt und von den Mannesmannröhrenwerken in Remscheid zu Röhren ausgewalzt werden. Diese Legierungen, wenn sie 60% Chrom, 35% Eisen und 2 bis 3% Molybdän enthalten, sind nicht nur in verdünnter Salz- und Schwefelsäure, sondern auch in verdünnter Salpetersäure, selbst wenn ihr Alkalichlorid zugefügt wird, unlöslich, ja sie widerstehen sogar siedendem Königswasser.

Werkzeugstähle. Daß diese Legierungen des Eisens mit den Metallen Chrom, Wolfram und Molybdän als Werkzeugstähle in Form der von den Amerikanern *Taylor* und *White* mit Hilfe eines eigenartigen Härteverfahrens erzeugten Schnelldrehstähle von größter Wichtigkeit sind, sei auch hier besonders hervorgehoben.

Vanadin Stahl. Die neuesten Fortschritte auf diesem Gebiete, das sich der wachsenden Festigkeit der Konstruktionsstähle an-

passen muß, sind unter Verwendung des mehr und mehr Anwendung findenden Vanadiums gemacht worden. Dieses Metall ist leider noch sehr teuer, und es gehört zu den Problemen, die dem Chemiker zu lösen obliegen, es billiger zu machen. Gelingt es, den Preis wesentlich herunter zu bringen, so wird ihm von den Metallurgen eine große Zukunft prophezeit, da die Einwirkung des Vanadiums auf das Gefüge eine unverkennbare ist.

Wichtig sind aber auch die Legierungen des Eisens mit Chrom, Wolfram und Vanadium, welche bei hohen Temperaturen von 400 bis 500° noch eine große Festigkeit besitzen. Sie werden von den Ingenieuren benötigt beim Dampfturbinenbau und bei dem in neuerer Zeit so beliebten Prägen oder Spritzen von Metallgegenständen in rotglühendem Zustande, von den Chemikern überall da, wo chemische Reaktionen bei hoher Temperatur und hohem Druck zu vollziehen sind, wie z. B. bei der synthetischen Darstellung des Ammoniaks nach *Haber*.

Ganz neu und von großem Wert ist eine für den Tresor- und Geldschrankbau bestimmte, unter Patentschutz gestellte Stahllegierung der Firma Fried. Krupp. Sie ist nicht nur undurchbohrbar und unzertrümmerbar, sondern wird auch von autogenen Schneidbrennern nicht durchschmolzen.

Manganstahl. Von den Legierungen des Eisens mit dem Mangan kommt hauptsächlich der von *Robert Hadfield* zuerst dargestellte Mangan- oder Hartstahl, in Form von gegen Verschleiß äußerst widerstandsfähigen Gußstücken, für den Zerkleinerungsmaschinenbau und für den Geleisbau bei elektrischen Straßenbahnen zur Anwendung. Infolge seiner großen Härte ist dieser Stahl nicht bearbeitbar, aber trotzdem in kaltem Zustande deformierbar und dadurch sehr gesichert gegen Brüche. Er hat deshalb auch für alle Zweige der chemischen Industrie, wo, wie fast überall, Mahlwerke benötigt werden, größtes Interesse.

Siliziumstahl. Endlich seien noch die Legierungen des Eisens mit dem Mangan und Silizium erwähnt, die bei einem Gehalt von 1·5 bis 2·5% Silizium und einem höheren Kohlenstoffgehalt vorzügliche Werkzeugstähle und Stahl für hoch beanspruchte Federn liefern. Diese Eisenlegierungen mit viel Silizium haben sich als sehr widerstandsfähig gegen Säuren erwiesen und kommen neuerdings für diesen Zweck mehr und mehr in Aufnahme, obgleich sie leicht porös und überaus spröde sind.

Wichtiger dagegen ist die ganz kohlenstoffarme Siliziumlegierung mit etwa 4% Silizium. Zu ihr hat ebenfalls *Robert Hadfield* die erste Anregung gegeben, während die Firma *Krupp* in Verbindung mit *Capito Klein*, einem rheinischen Feinblechwalzwerk, dieses Material wesentlich verbessert und der Elektrotechnik zugeführt hat, wo es in Form von 0.35 mm dicken Blechen in großen Massen — der jährliche Verbrauch in Deutschland beziffert sich gegenwärtig schon auf 8000 t — beim Bau von Dynamos, Wechselstrommotoren und Transformatoren verwendet wird. Dieses Material hat nämlich nur einen halb so großen Wattverlust wie gewöhnliches Eisen, bei einem vier- bis fünfmal so hohem elektrischen Widerstande, wodurch die schädlichen Wirbelströme auf ein Minimum herabgedrückt werden. Dadurch ist der Bau von Transformatoren erheblich verbilligt worden, da das Verhältnis von Eisen und Kupfer ein wesentlich günstigeres ist. Die Herstellung dieser kohlenstoffarmen Siliziumeisenerlegierungen ebenso wie diejenigen der ganz kohlenstoffarmen Chromnickelstähle war erst möglich, nachdem Silizium und Chrom mittels elektrischer Schmelzverfahren kohlenstofffrei hergestellt werden konnten.

Elektrolyteisen. Dem kohlenarmen Siliziumstahl in seinen elektrischen Eigenschaften überlegen ist das von *Franz Fischer* in Charlottenburg hergestellte Idealmetall für Elektromagnete, das reine Elektrolyteisen, das von den Langbein-Pfannhauser-Werken in Leipzig fabrikmäßig erzeugt wird. Man konnte es früher nicht frei von Wasserstoff machen, weshalb es hart und spröde war und sich nicht verarbeiten ließ. Erst dadurch, daß man die Elektrolyse unter Anwendung einer mit hygroskopischen Salzen, wie Chlorkalzium versetzten Eisensalzlösung bei Temperaturen von 100 bis 120° vollzieht, wird es wasserstofffrei. Seine Härte sinkt dann weit unter die des Silbers und Goldes und ist nicht viel größer als die des Aluminiums. Es besitzt die wertvolle Eigenschaft, schneller als gewöhnliches kohlenstoff- oder siliziumhaltiges Eisen magnetisch zu werden, aber auch wiederum schneller den Magnetismus zu verlieren. Dadurch wird die Leistungsfähigkeit der Elektromotoren um ein erhebliches gesteigert.

Einen Überblick über die gewaltigen Mengen Roheisen, die jährlich erzeugt werden, gibt die folgende Zusammenstellung, aus der auch hervorgeht, wie bedeutend sich die Eisenproduktion innerhalb verhältnismäßig kurzen Zeiträumen steigerte.

Mangan.

Die Roheisenproduktion der Welt betrug in metrischen Tonnen:

	1900	1905	1908
Deutsches Reich mit Luxemburg	8,521.000	10,875.000	11,813.511
Vereinigte Staaten	14,011.000	23,361.000	16,190.994
Großbritannien	9,103.000	9,762.000	9,438.477
Rußland	2,934.000	2,715.000	2,748.000
Frankreich	2,714.000	3,077.000	3,391.150
Österreich-Ungarn	1,495.000	1,584.000	1,390.000
Belgien	1,019.000	1,311.000	1,206.440
Schweden	527.000	539.000	563.300
Spanien	294.000	383.000	375.000
Kanada	87.612	475.491	572.123
Italien	23.990	143.000	113.000
Zusammen	41,729.602	54,225.491	47,801.995

Zum Vergleiche sei auch die *Erzeugung an Flußeisen* gegenübergestellt. Sie betrug in metrischen Tonnen:

	1900	1905	1908
Deutsches Reich mit Luxemburg	6,645.869	10,066.553	10,722.212
Vereinigte Staaten	10,382.669	20,354.291	14,119.989
Großbritannien	5,130.800	5,983.691	5,380.700
Rußland	1,830.260	1,650.000	2,341.000
Frankreich	1,565.164	2,110.000	2,727.617
Österreich-Ungarn	1,145.654	1,188.000	1,120.000
Belgien	655.199	1,023.500	1,065.500
Schweden	300.536	358.100	427.100
Spanien	144.355	237.864	239.500
Kanada	23.954	403.449	598.183
Italien	115.887	117.300	110.000
Zusammen	28,050.346	43,492.748	39,851.801

12. Mangan.

Das Mangan kommt an manchen Orten in ziemlich bedeutenden Mengen in der Natur vor und besonders *Hartmanganerz* und *Weichmanganerz* oder *Brannstein* sind die wichtigsten Mineralien, die Mangan in bedeutenderen Mengen enthalten. In chemischer Hinsicht besitzt das Mangan sehr große Ähnlichkeit mit dem

Eisen und deshalb ist es auch ein fast ständiger Begleiter dieses Metalles. Mangan ist rötlich weiß, ziemlich spröde und so hart, daß es Glas zu ritzen vermag, es schmilzt bei 1245°. Das im Handel vorkommende Mangan, das etwa 99% ig ist, schmilzt nach *Stadler* schon bei 1207°. Reines Mangan findet bisher in der Technik noch keine Anwendung, dagegen spielt es als Bestandteil vieler Legierungen eine hochwichtige Rolle, weil es ihnen wertvolle Eigenschaften zu verleihen vermag.

Das Mangan wird entweder nach dem *Goldschmidtschen* Verfahren durch Reduktion mittels Aluminium aus seinen Oxyden oder auf elektrochemischem Wege gewonnen. Nach dem ersten Verfahren wird kohlefreies Mangan erhalten, das sich an der Luft viel besser hält und im allgemeinen widerstandsfähiger ist, als das durch Reduktion mit Kohle dargestellte, das meist 6 bis 8% Kohlenstoff enthält und an der Luft rasch zerbröckelt.

Wie erwähnt, dient Mangan vorzugsweise als Zusatz zu Legierungen. So wird durch einen verhältnismäßig geringen Mangangehalt die Festigkeit, Dichte und Walzfähigkeit von Messing, Rotguß und Bronze wesentlich erhöht, man führt das Mangan in die Legierungen meist in Form einer 30% igen Mangan-Kupferlegierung ein. Auch Aluminium wird durch einen Mangangehalt günstig beeinflusst, es liefert bei einem Mangangehalte von 3% einer eisenfreien, 30% igen Mangan-Kupferlegierung dichtere Güsse, ist fester und läßt sich auch leichter bearbeiten. Wichtig ist endlich die ansehnliche Widerstandsfähigkeit, die Mangan-Kupferlegierungen mit einem Mangangehalte von 5% gegen Feuer besitzen, solche Legierungen werden daher zu Stehbolzen für Feuerbüchsen der Lokomotiven verwendet.

13. Nickel und Kobalt.

Nickel und Kobalt sind zwei untereinander sehr nahe verwandte Metalle, die ebenfalls zur Eisengruppe gehören und auch mit diesem Metalle viele Ähnlichkeit besitzen. Während das Kobalt gegenwärtig eigentlich nur selten verwendet wird und vielmehr als im metallischen Zustande in Form von Verbindungen, die meist sehr schöne blaue bis rote Farben zeigen, benützt wird — die bekannte „*Smalte*“ ist z. B. ein durch Kobalt tiefblau gefärbtes Glas —, besitzt das Nickel hohe technische Bedeutung. Es wird sowohl in reinem Zustande zur Herstellung schützender Überzüge auf anderen Metallen und zur Anfertigung von Metallgegenständen

selbst, so z. B. von Kochgeschirren, als auch in Form hochwertiger Legierungen verwendet. Dazu kommt noch die wertvolle Eigenschaft, daß es ebenfalls zu jenen Metallen gehört, die oft, schon in geringen Mengen anderen zugesetzt, deren Eigenschaften sehr günstig beeinflussen. Der Nickelstahl ist ein Beispiel dieser Art.

Das Nickel kommt in der Natur immer nur in Verbindungen vor und besonders einige Mineralien besitzen für die Darstellung dieses Metalles besondere Bedeutung. Am häufigsten findet sich das Nickel mit Arsen verbunden im sogenannten *Kupfernichel* vor, der 43% Nickel enthält, und im *Nickelglanz* in Verbindung mit Eisen und Schwefel, mit über 21% Nickel. Andere wichtige Nickelerze sind ferner das *Antimonnickel*, der *Antimonnickelglanz* und der *Garnierit*, dieser ist ein wasserhaltiges Magnesiasilikat mit wechselnden Mengen Nickeloxydulsilikat, das etwa im Durchschnitte 8% Nickel enthält. Alle diese Mineralien enthalten stets geringe Mengen Kobalt, die wichtigsten Kobalterze sind der *Kobaltglanz*, eine Verbindung von Kobalt mit Schwefel und Arsen und der *Speiskobalt*, der aus Kobaltarsen besteht. Kobaltglanz enthält über 35, Speiskobalt über 28% Kobalt.

Das *Nickel* ist ein silberweißes, sehr hartes Metall, das an der trockenen Luft vollkommen unverändert bleibt und durch Polieren hohen Glanz annimmt. Da es sich ferner sehr leicht durch den elektrischen Strom aus seinen Verbindungen in Form eines gleichmäßigen und dichten Überzuges auf anderen Metallen niederschlagen läßt, wird es im ausgedehntesten Maße verwendet, um andere Metalle, besonders Eisen, mit einem schützenden und schönen, haltbaren Überzuge zu versehen. Das spezifische Gewicht des geschmolzenen Nickels ist größer als das des Eisens und beträgt 8.63; das Metall ist stark magnetisch und kann so wie Stahl durch Bestreichen mit einem Magnete dauernd magnetisch gemacht werden.

Außer zum Vernickeln wird das Nickel auch zur Darstellung vieler technisch hochwertiger Legierungen verwendet. Die wichtigsten dieser Nickellegierungen sind das Argentan, Neusilber, Chinasilber, Similor usw.

Das reine *Kobaltmetall* ist ebenfalls luftbeständig, schwer schmelzbar und magnetisch, besitzt jedoch nicht die rein weiße Farbe des Nickels, sondern ist rötlich-gelb. Seinen chemischen Eigenschaften nach stimmt das Kobalt vielfach mit dem Eisen, noch mehr aber mit dem Nickel überein. Ähnlich wie das Eisen fast immer von Mangan begleitet wird, finden wir auch das Kobalt

als ständigen Begleiter des Nickels in vielen Mineralien. Für sich allein wird das Kobalt, wenn auch verhältnismäßig selten, nur zur Darstellung von Metallüberzügen auf galvanischem Wege und als Zusatz bei Legierungen nur ausnahmsweise verwendet. Desto größer ist seine Verwendung in der Farbenindustrie, und die aus den Kobalterzen dargestellten Farben werden besonders ihrer Feuerbeständigkeit wegen vielfach in der Glas- und Porzellanmalerei benützt.

Die Darstellung von Nickel und Kobalt erfolgt sowohl auf trockenem, als auch auf nassem Wege. Für die Prozesse der ersten Art eignen sich besonders die reichen Erze, während die ärmeren und schwer zu verhüttenden Vorkommen besser durch nasse Prozesse aufgearbeitet werden. Diese bieten auch den Vorteil, daß gleich sehr reines Nickel, wie es für viele Zwecke, besonders für die Nickelstahldarstellung nötig ist, gewonnen wird. Der Abscheidung des Nickels geht meist ein Konzentrations-schmelzen voraus, wobei man als Konzentrationsmittel bei Erzen, die das Nickel als Schwefelmetall enthalten, Schwefeleisen, bei Arsenerzen das Arsen verwendet. Das Produkt wird im ersten Falle als „Stein“, im zweiten als „Speise“ bezeichnet. Diese nickelhaltigen Produkte werden dann auf nassem oder trockenem Wege weiter verarbeitet.

Als Beispiel für die Verarbeitung sei der Arbeitsvorgang, der nach Fischer auf der Isabellenhütte zu Dillenburg eingehalten wird, besprochen. Zunächst wird der nickelhaltige Schwefel- und Kupferkies, der im Durchschnitte 75% Nickel enthält, in überwölbten Röststadeln geröstet, zerschlagen und im Krummofen mit Koks auf Rohstein verschmolzen. Der Rohstein wird geröstet und dann in demselben Ofen mit Schlacken-zusätzen auf Konzentrationsstein verschmolzen. Um den Eisengehalt zu vermindern, aber doch noch soviel Schwefel darin zu lassen, daß der Stein genügend spröde bleibt, um sich leicht zerkleinern zu lassen, wird er im Herde verblasen, wodurch der Raffinationsstein entsteht, aus dem dann auf nassem Wege Nickel oder eine Nickellegierung dargestellt wird. Die Anreicherung des Nickels in den drei Steinen veranschaulicht die folgende Zusammenstellung:

	Rohstein	Konzentrationsstein	Raffinationsstein
Nickel	19	24	35
Kupfer	13	39	43
Eisen	35	12	2
Schwefel	33	25	20

Auch der Bessemerprozeß wird sehr häufig zum Zwecke der Erzielung eines reichen Steines mit rund 77% Nickel angewendet.

Zur *Nickelausscheidung auf nassem Wege* werden die Erze oder die nickelhaltigen Hüttenprodukte, wie Steine oder Speisen, zunächst geröstet, um das Eisen in Eisenoxyd umzuwandeln und Nickel, Kobalt und Kupfer in Sulfate überzuführen und in Wasser löslich zu machen. Aus der Lösung wird dann das Nickel als Oxyd oder Sulfid gefällt und der Niederschlag weiter verarbeitet.

Das Nickel besitzt die interessante Eigenschaft, sich auch mit gasförmigem Kohlenoxyd zu einer eigentümlichen Verbindung, dem *Nickel-Kohlenoxyd* $Ni(Co)_4$ zu vereinigen, was zur Darstellung von sehr reinem besonders kupferfreien Nickel nach dem Verfahren von *Mond* und *Langer* führte. Die Prinzipien dieses Verfahrens sind nach *F. Fischer*, Handbuch der chemischen Technologie folgende. Das in nickelhaltigen Erzen enthaltene Nickel wird zunächst durch Rösten in Oxyd übergeführt, das dann zu fein verteiltem Metall reduziert werden muß, um seine Vereinigung mit Kohlenoxyd zu ermöglichen. Da die Temperatur, bei der die Reduktion ausgeführt werden muß, bedeutend höher, zwischen 300 und 400°, liegt als jene, bei der die Behandlung mit Kohlenoxyd zu geschehen hat, so muß das Material nach der Reduktion zum Zwecke der Einhaltung eines regelmäßigen, ungestörten Betriebes auf 50 bis 60° abgekühlt werden, ehe es der Einwirkung des Kohlenoxydes ausgesetzt werden kann.

Die Reduktion des Nickeloxides wird durch Generator- oder Wassergas bewirkt, sie beginnt etwa bei 300° und vollzieht sich bei 350° mit mäßiger Schnelligkeit. Das bei dieser Temperatur reduzierte Nickel vereinigt sich dann bei 50 bis 60° sehr leicht und fast vollständig mit Kohlenoxyd, zu Nickel-Kohlenoxyd, das flüchtig ist. Da diese Verbindung jedoch bei Temperaturen über 60° schon wieder zu zerfallen beginnt, muß die angegebene Temperatur sehr genau eingehalten werden.

Um schließlich aus den nickelkarbonylhaltigen Gasen das Nickel in Form von Kugeln oder rundlichen Massen abzuscheiden, werden die Gase über metallisches Nickel, das in Form von kleinem Schrot in granuliertem Zustande angewendet wird, geleitet, während das Metall auf die zur Zersetzung des Nickelkarbonyls nötige Temperatur, etwa auf 200° erhitzt wird. Das aus dem Karbonyl ausgeschiedene Nickel überzieht das vorhandene Schrot, dessen Durchmesser dabei beständig zunimmt. Natürlich wird

der Prozeß so geführt, daß das abgespaltene Kohlenoxyd wieder verwendet wird.

In neuerer Zeit haben auch die *Verfahren* zur Abscheidung des Nickels auf *elektrolytischem Wege*, wie begreiflich, hohe Bedeutung gewonnen. *C. Cito* geht z. B. zur Aufarbeitung kanadischer Erze, die etwa 31% Nickel neben 21% Silber, 12.5% Arsen und 3.5% Eisen enthalten, aber frei von Kupfer und Blei sind, folgendermaßen vor. Er schmilzt das rohe Erz mit Kupfer zusammen und unterwirft die so entstandene Legierung der Elektrolyse. Erz und Legierung besitzen die folgende Zusammensetzung:

	Kanadisches Erz	Kupferlegierung
Nickel und Kobalt. . .	31.0%	27.5%
Silber.	21.2%	18.8%
Arsen.	12.5%	10.7%
Schwefel.	1.0%	1.2%
Eisen.	3.5%	0.5%
Kupfer.	—	19.5%
Unlöslicher Rückstand .	9.6%	—

Das Kupfer spielt hier die Rolle eines Konzentrationsmittels. Bei der elektrolytischen Weiterverarbeitung der direkt zu Anoden gegossenen Legierung wird mit einem auf ungefähr 60° erwärmten Elektrolyt gearbeitet, der im Liter 10 g Kupfer und 5 g freie Schwefelsäure enthält. Das Kupfer schlägt sich hierbei auf den aus reinem Kupfer bestehenden Kathodenblechen vollkommen rein, mit einem Kupfergehalte von 99.98%, und immer arsen- und silberfrei nieder. Der Silbergehalt der Anoden geht vollständig in den Schlamm und ihr gesamter Gehalt an Nickel und Kobalt in den Elektrolyt, während vom Arsen gleichfalls der größte Teil im Elektrolyt und nur ein kleiner Teil im Schlamm zu finden ist.

Die weitere Verarbeitung des Elektrolyten, der außer seinem Gehalt an Kupfer und freier Schwefelsäure noch 55 g Nickel und Kobalt und 30 g Arsen im Liter enthält, gestaltet sich nach *Lange* (Dammers Chemische Technologie der Neuzeit) folgendermaßen: Unter Verwendung unlöslicher Anoden und aus dünnem Bleiblech bestehender Kathoden wird das Kupfer bis auf einen Rest von 2 g in 1 Liter mit einer Stromdichte von 150 bis 200 Ampere auf 1 m² bei einer Temperatur von 80 bis 90° C genügend rein ausgefällt, um bei der Hauptelektrolyse als Kathodenbleche dienen zu können. Der Rest wird nebst einem kleinen Teile des Arsens in der Kälte mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, worauf

Nickel und Kobalt.

die Hauptmenge des Arsens mit demselben Fällungsmittel in der Wärme als reines Schwefelarsen niedergeschlagen wird. Während die erste Fällung als kupferhaltiger Zuschlag beim Schmelzen des Erzes dient, wird die zweite direkt verkauft. Nach der Abscheidung des Kupfers und Arsens werden Kobalt und Nickel aus der zurückbleibenden Lauge nach einem elektrolytischen oder chemischen Verfahren gewonnen. Den gesamten Arbeitsvorgang veranschaulicht am besten der folgende Stammbaum:

Rohes kanadisches Erz					
Silber	Arsen	Nickel u. Kobalt		Blei	Kupfer
21 %	12·5%	31 %		—	—
Geschmolzen im Flammofen mit Kupfer und Zuschlägen					
Schlacke			Legierung (Anoden)		
Silber	Arsen	Nick. u. Kob.	Silber	Arsen	Nick. u. Kob.
0·1%	Spur	0·5%	18·3%	10·75%	27·5%
	Kupfer			Kupfer	
	0·5%			19·6%	
Elektrolyse					
Kathoden		Elektrolyt			Schlamm
Kupfer	Silber	Kupfer	Arsen	Nick. u. Kob.	Silber
99·98%	—	10 g	30 g	55 g pro 1 l	66·6%
Trennung durch den elektrischen Strom					
Auf Bleikathoden			Mutterlauge I		
Kupferbleche für Kathoden		Kupfer	Arsen	Nickel u. Kobalt	
		2 g	30 g	55 g pro 1 l	
Fällung mit Schwefelwasserstoff i. d. Kälte					
Niederschlag I			Mutterlauge II		
Kupfer	Arsen	Arsen		Nickel u. Kobalt	
54%	11%				
Fällung mit Schwefelwasserstoff in der Hitze					
Niederschlag II			Mutterlauge III		
Schwefelarsen			Nickel u. Kobalt		
Trennung durch chemische oder elektrolytische Fällung.					

Chrom, Wolfram und Molybdän.

Nach den statistischen Zusammenstellungen der Metallgesellschaft und der Metallurgischen Gesellschaft A.-G. Frankfurt a. M. betrug die *Gesamtproduktion an Nickel* in den Jahren 1890 bis 1909 in metrischen Tonnen:

Jahr	Tonnen:
1890	2484
1895	4388
1900	7600
1902	8700
1904	12.000
1905	12.500
1906	14.300
1907	14.100
1908	12.800
1909	16.100

Das wichtigste über den *Nickelstahl* und seine wertvollen Eigenschaften wurde schon an früherer Stelle, im Abschnitte über Eisen, gesagt. Ein Konkurrent scheint ihm im *Monelmetall* zu erwachsen, einer Legierung aus Nickel und Kupfer, die 70 bis 75% Nickel enthält. Diese silberweiße, leicht politurfähige und gegen Korrosion äußerst widerstandsfähige Legierung übertrifft hinsichtlich der Zugfestigkeit den Nickelstahl um rund 25% und hinsichtlich der Elastizität sogar um 50%. Sie ist auch vom hüttenmännischen Standpunkte wichtig, weil sie, ohne eine Scheidung von Nickel und Kupfer durchzuführen, unmittelbar durch Schmelzen und Frischen aus einem höchstens 1.5% Eisen enthaltenden Rotnickelkies-Sande dargestellt werden kann.

14. Chrom, Wolfram und Molybdän.

Die Chromgruppe umfaßt die Metalle Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran, von denen jedoch nur die ersten drei technische Bedeutung besitzen. Die Metalle dieser Gruppe waren ursprünglich nur sehr schwierig und in kleinen Mengen darzustellen, weshalb sie früher in der Metalltechnik keine Anwendung fanden. Dagegen wurden manche ihrer Verbindungen, die sich zum Teile durch lebhaftere Färbungen auszeichnen — der Name „Chrom“ stammt von dem griechischen Worte chroma, das Farbe bedeutet — häufig verwendet. Eine Ausnahme machte nur das Wolfram, dessen günstiger Einfluß auf die Eigenschaften des Stahles (Wolframstahl) schon lange bekannt ist.

Gegenwärtig bereitet die Darstellung dieser Metalle, von denen außer Wolfram und Chrom auch Molybdän zur Herstellung von Stahllegierungen benützt werden, keine Schwierigkeiten mehr. Man gewinnt sie entweder durch Schmelzelektrolyse oder aus ihren Oxyden nach dem *Goldschmidtschen* Verfahren, wobei man sie durch verbrennendes Aluminium reduziert. Zur Darstellung der Eisenlegierungen verwendet man jedoch nicht die reinen Metalle, sondern hochprozentige Legierungen derselben mit Eisen, wie Ferrochrom, Ferromolybdän, Ferrowolfram, die entweder nach dem *Goldschmidtschen* Verfahren oder durch direkte Reduktion der Erze im elektrischen Ofen gewonnen werden.

Das wichtigste chromhaltige Mineral ist der *Chrom Eisenstein*, der auch das Ausgangsmaterial für die Darstellung des Chroms und seiner Verbindungen bildet. Chrommetall ist ein hellgraues, kristallinisches Pulver, das bei 2000° zu einem glänzenden, hellgrauen, sehr harten Metall zusammenschmilzt. Kohlenstoffhaltiges Chrom schmilzt bei 1600 bis 1800° und ist chemischen Einwirkungen gegenüber viel widerstandsfähiger als das reine Metall.

Zur *Darstellung* des Chroms nach dem *Goldschmidtschen* Verfahren werden 100 kg reines Chromoxyd mit 3 bis 4 kg Chromsäure innig gemengt und 34 bis 35 kg Aluminiumgries hinzugegeben. Die in der ganzen Masse verteilten Chromsäureteilchen begünstigen das Fortschreiten der Reaktion, die sich dann gleichmäßig auf die ganze Masse erstreckt. Als Nebenprodukt wird hier, wie bei allen aluminothermischen Verfahren, geschmolzene Tonerde, Korund gewonnen. Man kann diese Schlacke auf Aluminium verarbeiten, das dann geringe Mengen Chrom enthält und zweckmäßig wieder zur Reduktion von Chromoxyd benützt wird, oder sie nach der Zerkleinerung als Schleifmittel benützen. Dazu eignet sie sich ganz besonders, weil ihr die geringen Beimengungen von Chrom und Chromsilizium eine ganz außerordentliche Härte erteilen, manche Stücke werden nicht einmal vom Diamant geritzt. Durch das beigemengte Chrom ist die Schlacke rot gefärbt, auch finden sich in ihr stets kleine Nester nadelförmiger Rubine, des bekannten Edelsteines, der aus Tonerde besteht, die durch geringe Mengen Chrom rot gefärbt ist.

Das *Wolfram* gehört zu den in der Natur nur spärlich vorkommenden Metallen; es findet sich hauptsächlich mit Eisen und Sauerstoff verbunden im *Wolframerze* und als wolframsaurer Kalk im *Tungsteine* vor. Es ist in vieler Hinsicht dem Chrom

ähnlich, sehr hart und besitzt ein bedeutendes spezifisches Gewicht, das 17.4 beträgt. Man gewinnt es entweder durch Schmelzelektrolyse oder nach dem *Goldschmidtschen* Verfahren. *Ferrowolfram* wird durch Niederschmelzen von wolframhaltigem Bohnerz mit Kohle im elektrischen Ofen dargestellt. Es verbindet sich mit Stahl in jedem Verhältnisse, oxydiert sich, im Gegensatz zu reinem Wolfram, an der Luft nicht und ist natürlich billiger als dieses.

Wichtig ist die Verwendung des Wolframs zur Herstellung von *Metallfadenglühlampen*, die als Wolframlampen, Osram-Siriuslampen usw. in den Verkehr kommen. Sie zeichnen sich sowohl durch große Haltbarkeit wie auch durch geringen Stromverbrauch aus.

Das *Molybdän* findet sich im *Molybdänglanz* in Verbindung mit Schwefel und im *Molybdänbleispat*. Es ist ein sehr hartes, weißes, glänzendes Metall, dessen spezifisches Gewicht 9.01 beträgt und das bei 1800 bis 2000° schmilzt. Es wird nach dem älteren Verfahren durch Reduktion von Molybdänsäure mit Kohle, gegenwärtig aber ausschließlich nach *Goldschmidt* oder im elektrischen Ofen dargestellt. Molybdän wird ebenfalls, und zwar meist gemeinsam mit Chrom, zur Herstellung von Stahllegierungen angewendet, man stellt zu diesem Zwecke ein *Ferromolybdän* mit etwa 80% Molybdän her.

15. Zinn.

Zur Zinngruppe gehören außer dem Zinn noch die Metalle Titan, Germanium, Zirkon und Thorium, doch besitzt nur das Zinn und neben diesem noch das Titan besondere technische Bedeutung.

Das Zinn kommt in der Natur im gediegenen Zustande nicht vor, läßt sich aber leicht aus dem Zinnsteine, der an manchen Orten in reichlichen Mengen gefunden wird, darstellen. Reines Zinn besitzt eine silberweiße Farbe und oxydiert sich an feuchter Luft nur sehr langsam und beinahe unmerklich, an trockener Luft behält es seinen Metallglanz vollständig bei. Seine Härte ist gering, auch seine Festigkeit ist nicht sehr bedeutend, es läßt sich daher nicht zu dünnen Drähten ausziehen. Dagegen ist die Dehnbarkeit des Zinnes sehr groß und es kann zu ganz dünnen Platten (Folien) ausgewalzt werden.

Das Zinn ist ein stark kristallinisches Metall; biegt man eine Zinnstange hin und her, so vernimmt man ein eigentümliches Geräusch, das als „*Zinngeschrei*“ bezeichnet wird und durch das Aneinanderreiben der Kristalle entsteht. Sein spezifisches Gewicht beträgt 7.3, es schmilzt bei 232° und verdampft selbst bei Weißglut nur sehr wenig. Zinn läßt sich schmelzen, ohne merklich oxydiert zu werden, überzieht sich aber bei stärkerem Erhitzen mit einer Oxydschichte. Auf genügend hohe Temperatur erhitzt, verbrennt es, genügenden Luftzutritt vorausgesetzt, zu Zinnasche.

Seine hervorragende technische Bedeutung verdankt das Zinn einerseits seiner weitgehenden Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einwirkungen, andererseits seiner Eigenschaft, mit anderen Metallen höchst wertvolle Legierungen zu bilden. Da es sich an der Luft kaum oxydiert, benützt man es zur Herstellung schützender Überzüge auf anderen Metallen, z. B. Eisen (Weißblech). Weil es ferner von den meisten organischen Säuren nicht angegriffen wird, dient es zum Überziehen anderer, weniger widerstandsfähiger Metalle, wie Kupfer und Blei.

Das reine Zinn ist für die meisten technischen Zwecke zu weich, man legiert es daher mit anderen Metallen. Es besitzt die merkwürdige Eigenschaft, obwohl selbst sehr weich, doch Legierungen große Festigkeit zu verleihen. So zeichnet sich die wichtigste zinnhaltige Legierung, die Bronze, durch große Festigkeit und Zähigkeit aus.

Für die *Gewinnung des Zinns* besitzt eigentlich nur ein einziges Erz, der *Zinnstein* oder *Kassiterit*, Bedeutung. Er besteht aus Zinnoxid und enthält 78.6% Zinn. Häufig kommt Zinnstein auch in fein verteiltem Zustande als *Zinnsand* und *Zinnseifen* vor.

Die Abscheidung des Zinns aus dem Zinnsteine geschieht vorwiegend auf trockenem Wege durch Reduktion in Schachtöfen, doch muß dabei auf das besondere Verhalten des Zinns Rücksicht genommen werden. Da es sich erst bei hohen Temperaturen reduzieren läßt, wird es durch die gleichzeitig oder schon früher reduzierbaren anderen Metalle in seinen Erzen verunreinigt. Im geschmolzenen Zustande ist es leicht oxydierbar und endlich neigt es sehr zur Verschlackung, weil seine Oxyde sowohl basischen, wie sauren Charakter besitzen. Man muß daher trachten, ein nach Möglichkeit reines Erz zu verarbeiten, das durch mechanische Aufbereitung, meist aber auch durch Rösten und Ausziehen mit Säuren usw. gewonnen wird.

Die Reduktion der Zinnerze geschieht in Schacht- oder Flammöfen, wobei Steinkohle oder seltener Holzkohle als Reduktionsmittel verwendet wird. Das erschmolzene Rohzinn wird dann noch weiter der Raffinierung unterzogen, wobei man es nochmals schmilzt und „polt“, d. h. mit einer Holzstange umrührt. Die auftretenden Zersetzungsprodukte des Holzes wirken desoxydierend. Auch nasse und elektrolytische Verfahren sind zur Zinnengewinnung empfohlen worden, haben jedoch allem Anscheine nach bis heute nicht die älteren Methoden zu verdrängen vermocht.

Eine bedeutende Menge des Zinns wird dazu verwendet, andere Metalle mit einer schützenden Decke zu überziehen, um sie vor nachteiligen Veränderungen zu bewahren. Besonders gilt dies von Eisenblech, und die Darstellung des sogenannten „Weißbleches“ ist ein Industriezweig, der alljährlich sehr bedeutende Mengen Zinn verbraucht.

Die Herstellung von Weißblech wird hinsichtlich der erzielbaren Schönheit und Gleichförmigkeit des Zinnüberzuges wesentlich von der Qualität des verwendeten Eisenbleches beeinflusst. Man benützt am zweckmäßigsten solches Blech, das aus Roheisen dargestellt wurde, welches mit Holzkohle erblasen ist, weil auf solchem reinen Eisen der Zinnüberzug erfahrungsgemäß leichter und gleichförmiger haftet als auf Eisenblech, das aus minder reinem Eisen dargestellt wurde.

Die Mengen Zinn, die zum Überziehen des Eisens nötig sind, wechseln je nach der Stärke des Überzuges zwischen 4 und 5% des Eisengewichtes. In der Regel wendet man nur kleine Blechtafeln von 30 bis 40 cm Länge und 20 bis 30 cm Breite zum Verzinnen an, kann aber bei entsprechender Einrichtung der zum Verzinnen nötigen Apparate auch sehr große Tafeln mit Zinn überziehen. In der Weißblechfabrikation arbeitet man hauptsächlich nach drei Methoden, die man als das englische, das deutsche und das mechanische Verzinnungsverfahren bezeichnet.

Die Schwarzbleche, gewöhnliche Eisenbleche, wie sie von den Walzwerken abgegeben werden, besitzen durchaus keine reine Oberfläche, sondern sind mit Oxyd, Staub und Fett bedeckt. Weil nun das Zinn nur auf der reinen, metallischen Fläche haftet, müssen die Bleche vorher einer Behandlung unterzogen werden, um das Oxyd und alle fremden Körper zu entfernen. Dies geschieht auf chemischem Wege durch das sogenannte „Beizen“

mit Säuren, dem in manchen Fällen dann auch noch eine mechanische Behandlung folgt.

Als *Beizmittel* wendet man für Eisen allgemein verdünnte Schwefelsäure an, welche die Oxydschichte rasch auflöst. Flüssigkeiten, die Essigsäure und Milchsäure enthalten, erweisen sich ebenfalls als vortreffliche Beizmittel für Eisen, und man verwendet daher auch Kleie, die mit Wasser angerührt durch mehrere Tage gestanden hat und in saure Gärung übergegangen ist, zu diesem Zwecke.

Im allgemeinen pflegt man derart zu arbeiten, daß das zur Herstellung von Weißblech geeignete, reine und zähe Walzblech zunächst in einer auf 80° C erwärmten Beize, bestehend aus

- 1 Teil Schwefelsäure,
- 2 Teilen Wasser

hin- und herbewegt wird, wozu man es in Körbe aus Messing oder Kupfer packt. Diese Körbe werden an einer geeigneten Vorrichtung aufgehängt, die es gestattet, sie in Schwingungen zu versetzen. Nach Ablauf von 8 bis 10 Minuten werden dann die Körbe ausgehoben, in einen mit Wasser gefüllten Trog gesenkt, worauf man die Bleche auf Ketten ohne Ende zum Zwecke des Trocknens durch einen geheizten Kanal führt. Nun gelangen sie, gegen die oxydierende Einwirkung der Luft geschützt, in Glühkästen, in denen sie im Flammofen etwa 8 Stunden lang auf 1000° erhitzt werden. Man läßt sie langsam erkalten, passiert sie durch polierte Walzen, glüht sie abermals in Kästen 6 Stunden lang bei 800°, wodurch sie weich werden, und beizt sie schließlich mit verdünnter Säure bei einer Temperatur von etwa 60° fertig. Damit sich die nun völlig blanke Oberfläche nicht vor dem eigentlichen Verzinnen wieder oxydiert oder durch Schmutz nachteilig verändert, bewahrt man die Bleche schließlich unter Wasser auf.

Das Abbeizen mit Schwefelsäure verursacht ziemlich erhebliche Kosten und daher wendet man vielfach auch ein mechanisches Verfahren an, um vor der eigentlichen Beize die Oberfläche der Bleche gründlich zu reinigen. Dieses Verfahren besteht darin, daß man die Bleche zunächst der Wirkung eines Sandstrahlgebläses aussetzt.

Ein *Sandstrahlgebläse* besitzt der Hauptsache nach die folgende Einrichtung: Aus einem hochgestellten Vorratsbehälter fällt feiner, scharfkantiger Quarzsand in einem gleichmäßigen Strahle herab und begegnet einem Strom von Luft, der unter einem

Drucke von einigen Atmosphären steht. Der Sand wird nunmehr in der Richtung des Luftstromes fortgeführt und mit großer Heftigkeit gegen den zu reinigenden Gegenstand geschleudert. Wenn man z. B. den Sand gegen eine Glastafel wirken läßt, so greifen sie die scharfen Kanten des Sandes so stark an, daß die Oberfläche der Tafel zunächst matt wird. Läßt man den Strahl auf einen Punkt wirken, so wird schließlich die Glastafel an dieser Stelle durchbohrt. In der Glastechnik wird heute das Sandstrahlgebläse vielfach als Ersatz für das teure Schleifen und Ätzen verwendet.

Um die mit einer Oxydschichte überzogenen Eisenbleche durch Sandgebläse zu reinigen, muß man dem Gebläse eine solche Einrichtung geben, daß der Sand durch einen schmalen Spalt ausgeworfen wird, der aber so breit sein muß, wie die zu bearbeitende Blechtafel. Dieser Öffnung gegenüber wird eine Vorrichtung gebracht, die aus zwei Bändern ohne Ende besteht, welche mit einer gewissen Geschwindigkeit bewegt werden und mit Trägern versehen sind, auf die die zu reinigenden Bleche gestellt werden, während eine Vorrichtung die Bänder fortbewegt. Man erteilt ihnen eine solche Geschwindigkeit, daß das unter der Einwirkung des Sandstrahles stehende Blech ganz blank gescheuert wird und das mattgraue Aussehen des reinen Eisens zeigt. Wenn man ein derart behandeltes Blech durch ein Vergrößerungsglas betrachtet, so sieht man, daß es von unzähligen Rissen durchfurcht ist und eine rauhe Beschaffenheit angenommen hat, ein Umstand, der das Anhaften des geschmolzenen Zinns beim Verzinnen sehr begünstigt. Man braucht ein durch das Sandgebläse blank gemachtes Blech dann nur mehr ganz leicht mit verdünnter Schwefelsäure zu beizen, um es vollständig rein zu erhalten, wie es für die Verzinnung unbedingt nötig ist.

Das *Verzinnen* nach dem *englischen Verfahren* geschieht in einem Apparate, der aus sechs nebeneinander in passender Weise aufgestellten Kesseln besteht, deren jeder mit einer besonderen Feuerung versehen ist, weil die Temperaturen in den einzelnen Kesseln verschieden sein müssen. Der erste Kessel ist mit geschmolzenem Talg gefüllt und wird so stark angeheizt, daß sich der Talg eben zu zersetzen beginnt. Um die sehr unangenehm riechenden Dämpfe abzuführen, wird dieser Kessel mit einer Blechhaube bedeckt, von der ein Abzugsrohr ins Freie führt. Der vordere Teil der Kesselhaube ist mit einer vertikal stehenden Fläche versehen, an der sich mittels Gegengewichten eine dicht

anschließende Tür nach auf- und abwärts verschieben läßt, die nur geöffnet wird, wenn dies die Arbeit erfordert.

Dieser erste Kessel, der sogenannte „*Vortopf*“ (tinmans pot) dient dazu, die Bleche von der anhaftenden Feuchtigkeit zu befreien, gleichmäßig anzuwärmen und auf der ganzen Oberfläche mit einer dünnen Fettschichte zu überziehen. In diesem Kessel werden die Bleche, und zwar je 300 bis 400 auf einmal, in den geschmolzenen Talg getaucht und solange darin belassen, bis sie vollständig trocken wurden und mit einer gleichmäßigen Talgschichte überdeckt sind.

Der zweite Kessel, der „*Zinntopf*“ oder Zinnkessel (tin-pot), ist mit geschmolzenem Zinn gefüllt, das, um es vor Oxydation zu bewahren, mit einer Fettschichte bedeckt wird. Hier beginnt das eigentliche Verzinnen, es muß sich auf der Oberfläche der Bleche eine gleichförmige und zusammenhängende Zinnschichte, richtiger zunächst eine Zinn-Eisenlegierung, bilden, dies hängt in hohem Grade davon ab, daß das geschmolzene Zinn die richtige Temperatur besitzt. Ist die Temperatur zu nieder, so haftet das Zinn nicht, ist sie zu hoch, so entsteht nur ein dünner Zinnüberzug.

Hat sich im Zinnkessel ein Überzug von genügender Stärke gebildet, so bringt man die Bleche in den folgenden Kessel, den *zweiten Zinnkessel* (dipping-pot oder wash-pot). Er unterscheidet sich von dem vorhergehenden dadurch, daß er mit zwei ungleich großen Abteilungen versehen ist. Die Bleche werden aus dem ersten Kessel in die größere Abteilung des zweiten gebracht und solange darin belassen, bis sich auf ihrer Oberfläche ein dicker und hauptsächlich gleichmäßiger Zinnüberzug gebildet hat.

Sodann werden die Bleche einzeln aus dem Kessel gehoben, auf eine ebene, horizontale Platte gelegt und mit einem in Fett getauchten Hanfballen abgerieben, um das überschüssige Zinn abzustreifen. Dann kommt jedes Blech noch für kurze Zeit in die zweite, kleinere Abteilung des Kessels, um alle noch vorhandenen Unregelmäßigkeiten auszugleichen. Hier wird die Verzinnung beendet, in dieser Abteilung des Kessels wird stets ganz reines Zinn in Vorrat gehalten und erneuert, sobald es bis zu einem gewissen Grade mit Eisen legiert ist.

Würde man die Bleche jetzt der Luft aussetzen, so würde der Zinnüberzug rascher erkalten als der innere Eisenkern, dadurch würde die Oberfläche des Metalles ein ungleichmäßiges, gewelltes Aussehen erhalten. Daher muß dafür gesorgt werden, daß die

Abkühlung der ganzen Platte mit der nötigen Gleichförmigkeit erfolgt, um sowohl dem Zinn, als auch dem Eisen Gelegenheit zu geben, sich gleichmäßig zusammenzuziehen.

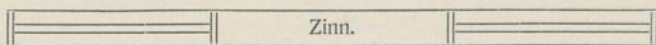
Zu diesem Zwecke überträgt man die Bleche in einen Kessel, der wieder mit Talg oder dem billigeren Palmöl gefüllt ist und „Fettpf“ (grease-pot) genannt wird. Das geschmolzene Fett muß stets bei solcher Temperatur erhalten werden, daß alles überschüssige Zinn abfließt und gleichzeitig langsam die Abkühlung erfolgt. Hier verbleiben die Bleche etwa 10 Minuten, längeres Verweilen hätte die zu weitgehende Schwächung der Zinnschichte zur Folge. Da das Zinn bei 235° schmilzt, regelt man die Temperatur des Fettes im Fettpf so, daß sie nicht wesentlich höher als der Schmelzpunkt des reinen Zinns liegt.

Aus dem Fettpf gelangen die Bleche in den „Kalkessel“ (cold-pot), der ebenfalls mit Talg oder Palmöl gefüllt ist, aber eine viel tiefere Temperatur besitzt, als der vorhergehende. Die Anwendung dieses Kessels hat den Zweck, durch Umhüllen der Bleche mit einem so schlechten Wärmeleiter, wie es das Fett ist, die Abkühlung langsam und gleichförmig vorstatten gehen zu lassen.

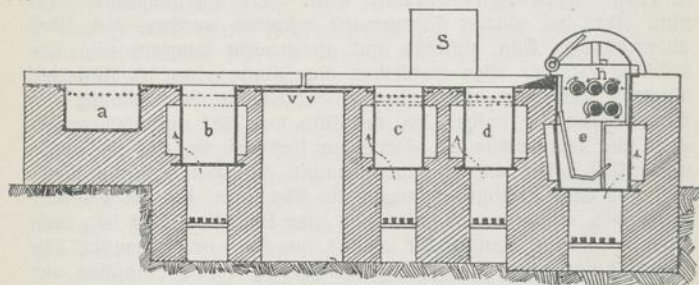
Die verzinnnten Bleche sind nur fertig, da sich aber an dem Rande, mit dem sie auf den Böden der beiden letzten Kessel ruhten, durch das abgeschmolzene Zinn ein kleiner Wulst bildete, bringt man sie in den „Saumkessel“ (list-pot), der ganz flach und 6 bis 7 mm hoch mit geschmolzenem Zinn gefüllt ist. Man stellt die verzinnnten Bleche mit der den Wulst tragenden Kante in das geschmolzene Zinn, läßt sie darin stehen, bis der Wulst geschmolzen ist und schlägt leicht auf die obere Kante des Bleches, worauf man es aushebt. Schließlich werden die Bleche mit Lappen und einem Gemisch aus geschlämmter Kreide und Kleie, dann noch mit weichem Flanell abgerieben und endlich verpackt.

Das deutsche Verfahren zeichnet sich vor dem englischen vor allem durch größere Einfachheit aus. Man verwendet weniger Bäder, erzielt aber bei sorgsamer Arbeit ein Weißblech, das ebenso gut und schön ist, wie das nach dem englischen Verfahren dargestellte.

Der *Verzinnherd*, der zur Aufnahme der verschiedenen Kessel dient, besitzt die aus Abb. 32 a und b ersichtliche Form. In dem mit gußeisernen Platten belegten Mauerwerke sind fünf gußeiserne Kessel a, b, c, d und e derart eingemauert, daß sich unter b, c, d und e besondere in die Esse S mündende Röstfeuerungen befinden.

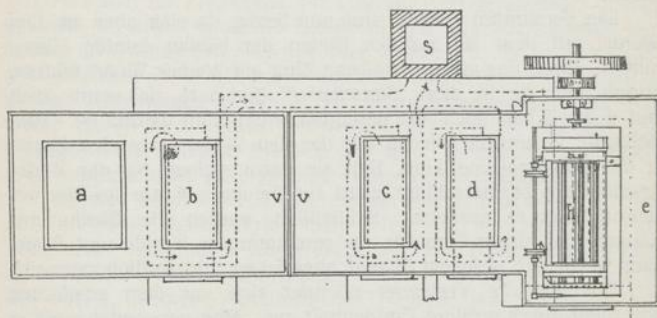


Dies hat den Zweck, jeden dieser Kessel unabhängig von dem anderen auf die erforderliche Temperatur anheizen zu können. Der Kessel *a*, der „Fettkessel“ ist mit Palmfett, das auf 100° erwärmt wird, angefüllt. Im Kessel *b*, dem „Grobkessel“, sowie in *c*, dem „Bürstkessel“ und *d*, dem „Durchführkessel“ befindet sich



Längsschnitt

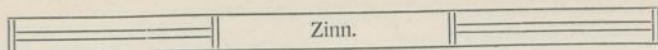
Abb. 32 a. Verzinnherd.



Grundriss

Abb. 32 b. Verzinnherd.

geschmolzenes Zinn, das zum Schutze gegen Oxydation mit Palmfett überschichtet ist. Im Kessel *e*, dem „Walzkessel“, befindet sich ebenfalls wieder Fett, ferner sind hier fünf Walzen vorhanden und derart angeordnet, daß das erste Walzenpaar die Bleche nach abwärts führt, während sie durch die letzten



drei Walzen aus dem Kessel herausgezogen werden. Man erhitzt das Zinn im Kessel *b* auf 300 bis 400°, in *c* auf etwa 275°, in *d* auf etwa 250° und das Fett in *e* auf 230 bis 240°.

Bei diesem *mechanischen Verzinnungsverfahren* werden die gebeizten und geglühten Bleche einzeln aus dem Wasser, worin sie aufbewahrt wurden, genommen und naß in den Fettkessel *a* gebracht, bis sich hier 200 Stück angesammelt haben. Haben sie hier ungefähr 10 Minuten verweilt, so bringt man sie nach dem Grobkessel *b* und nach weiteren 10 Minuten nach dem Bürstkessel *c*, und zwar überträgt man die Bleche stets in Partien von 20 bis 30 Stück. Haben die Bleche 10 Minuten im Bürstkessel verweilt, so hebt man 20 Bleche heraus, legt sie auf die Eisenplatte *v*, faßt sie einzeln mit einer Zange an und bearbeitet sie gründlich auf beiden Seiten mit einer langen, in Fett getauchten Bürste. Nun werden sie einzeln in den Durchführkessel getaucht und ebenfalls einzeln dem ersten Walzenpaare der von den Zahnradern *s* angetriebenen Walzen *h* übergeben. Dadurch werden die Bleche in dem Fett untergetaucht, das überschüssige Zinn schmilzt ab und nun werden sie von der Hebevorrichtung *e* gehoben und einem polierten Walzenpaare übergeben, wodurch sie hohen Glanz erhalten. Zur Reinigung von Fett werden sie dann noch auf einem Tische mit Wollappen, Kleie und Kreide gründlich gereinigt und schließlich sortiert und verpackt.

Bei der Verarbeitung des Weißbleches ergibt sich eine große Menge von Abfällen, die nicht mehr weiter verwendet werden können, jedoch so bedeutend sind, daß die Gewinnung des darauf haftenden Zinns rentiert. Auch viele verzinnte Gegenstände, die nach einmaligem Gebrauche nicht mehr weiter verwendbar sind, wie vor allem die Konservenbüchsen, repräsentieren durch ihren Zinngehalt einen beträchtlichen Wert. Man pflegt daher die *Weißblechabfälle* durch besondere Verfahren zu entzinnen, wobei das Zinn teils als Metall, teils in Form technisch wichtiger Verbindungen gewonnen wird. Obwohl nun diese Zinnmengen, um deren Wiedergewinnung es sich hier handelt, einen ansehnlichen Wert besitzen, so müssen doch die Methoden, die man zu ihrer Gewinnung anwendet, so billig als möglich und einfach sein, damit diese Arbeit gewinnbringend ist. Anstatt das Zinn als Metall abzuschneiden, kann man es auch in Form von Chlorzinn, als „Zinnsalz“, gewinnen, das in bedeutenden Mengen in der Färberei und im Zeugdrucke verwendet wird. Demnach können wir die Verfahren zur *Entzinnung der Weißblechabfälle*

in solche einteilen, bei denen man das Zinn als Metall gewinnt, und in solche, bei denen Verbindungen wie Zinnsalz oder aber zinnsaures Natron dargestellt werden.

Der einfachste Weg, das Zinn als Metall zu gewinnen, besteht darin, daß man die Weißblechabfälle in einer Zentrifuge über den Schmelzpunkt des Zinns erhitzt. Setzt man dann die Zentrifuge in rasche Umdrehung, so wird das geschmolzene Zinn abgeschleudert und kann gesammelt werden. Das Verfahren leidet jedoch an dem Übelstande, daß es einerseits nicht möglich ist, alles Zinn zu gewinnen und daran, daß man nicht reines Zinn, sondern eine stark eisenhaltige Zinnlegierung erhält, die erst weiter verarbeitet und gereinigt werden muß.

Bei der Verarbeitung der Weißblechabfälle auf nassem Wege kann man so arbeiten, daß man entweder das Zinn oder das Eisen löst. Um metallisches Zinn, und zwar fast chemisch rein, zu gewinnen, füllt man einen Holzbottich mit Weißblechabfällen, übergießt sie mit verdünnter Salzsäure und läßt den Bottich eine Zeitlang ruhig stehen. Es löst sich das Zinn in der Salzsäure auf, und zwar so lange Zinn im Überschusse vorhanden ist, nur Zinn und kein Eisen. Die Flüssigkeit wird nach beendeter Einwirkung durch einen nahe am Boden des Bottichs angebrachten Hahn abgezogen, filtriert und nun werden Zinkbleche eingesenkt. Es spielt sich nun ein elektrochemischer Vorgang ab, bei dem Zink gelöst wird, während gleichzeitig eine äquivalente Menge Zinn in Form einer schwammigen Masse ausfällt, die man sammelt und unter Talg schmilzt. Die hinterbleibende Lösung von Zinkchlorid kann eingedampft und kristallisieren gelassen werden, die Eisenstücke werden an Eisenwerke abgegeben.

Will man das Eisen lösen, so bringt man die Weißblechabfälle in einen Kessel aus Blei, übergießt sie mit konzentrierter Schwefelsäure und erwärmt bis 100°. Das Eisen löst sich und das hinterbleibende Zinn scheidet sich am Boden des Kessels aus. Wendet man verdünnte Schwefelsäure und Salpetersäure gleichzeitig an, so wird auch das Zinn gelöst und kann durch Eisenstücke, die man in die Lösung bringt, gefällt werden.

Um das Zinn in Form von Verbindungen, also entweder als *Zinnchlorid* oder als *zinnsaures Natrium* zu gewinnen, können verschiedene Methoden angewendet werden. Behandelt man z. B. Bleiglätte (Bleioxyd) mit Ätznatronlauge, so löst sich Bleioxyd auf. Erhitzt man die Weißblechabfälle in dieser Lösung,

so bildet sich zinnsaures Natrium, das gelöst bleibt, während sich metallisches Blei abscheidet. Bringt man die Abfälle in einen Bottich, füllt diesen mit Natronlauge, welche man nach einer halben Stunde abläßt und nach einer halben Stunde wieder aufgießt, so kann man durch die Einwirkung von Ätznatron und Luft die Oxydation des Zinns zu Zinnoxid oder Zinnsäure bewirken und die Auflösung veranlassen. Nach einiger Zeit ist das Eisenblech ganz frei von Zinn und die Natronlauge ist in eine Lösung von zinnsaurem Natrium übergegangen.

Ein anderes neues und besonders für den Großbetrieb geeignetes Verfahren zur *Entzinnung von Weißblechabfällen* stammt von *Th. Goldschmidt* (D. R.-P. Nr. 176.456) her; er behandelt sie mit verdünntem Chlorgas unter Druck. Dazu werden die Weißblechabfälle zu festen Paketen von 50 bis 60 kg so fest zusammengepreßt, wie dies für die spätere Verwendung der entzinnnten Bleche als Rohmaterial für Martinöfen wünschenswert und üblich ist. Man erzielt dadurch den weiteren Vorteil, daß man die entzinnnten Blechpakete gleich in jener Form aus der Vorrichtung gewinnt, in der sie später in den Stahlwerken Verwendung finden. Wenn die Behandlung mit Chlorgas unter steigendem Druck von gewöhnlichem Atmosphärendruck angefangen unter einem gewissen Vakuum beginnend, zu Ende geführt ist, hat sich das flüssige Zinnchlorid unten im Behälter angesammelt und kann zum Schlusse oder vorher von Zeit zu Zeit entfernt werden. Es hat sich gezeigt, daß die Dämpfe am schnellsten und vollkommensten dadurch entfernt werden, daß man sie mit Hilfe einer Luftpumpe aus dem geschlossenen Behälter absaugt, indem man zunächst ein möglichst hohes Vakuum im Behälter erzeugt und darauf Luft eintreten läßt, womöglich unter Vermeidung einer wesentlichen Druckerhöhung im Behälter. Die Pumpe arbeitet dabei natürlich weiter und entfernt die Gasreste, während fortdauernd entsprechend Luft oder ein anderes indifferentes, selbstverständlich trockenes Gas unter Aufrechterhaltung des Vakuums nachströmt. Man kann auch den Behälter durch einströmende indifferente Gase unter Druck setzen, einen Teil derselben beladen mit den Zinnchloriddämpfen entweichen lassen, von neuem indifferente Gase zuführen usf. Für das Aufnahmegefäß wird selbstverständlich ein Baustoff gewählt, der von Chlor und wasserfreiem Chlorzinn nicht angegriffen wird. Hierzu kann ein geeigneter Sandstein, am besten aber ein eisernes Gefäß verwendet werden.

In dieses Gefäß wird das Blech unter maschinellem Druck entweder nach und nach, gegebenenfalls schichtenweise, eingepreßt oder es wird in geeigneten Körben, in denen das Blech vorher mechanisch eingepreßt worden ist, in den Behälter geführt. Doch hat es sich am zweckmäßigsten erwiesen, das Weißblech gleich in Paketen zu pressen, wie sie nach der Entzinnung von den Stahlwerken verwendet werden können. Zur Durchführung dieses Verfahrens dient der folgende Apparat (Abb. 33).

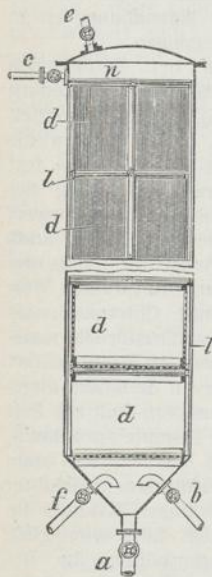


Abb. 33. Apparat zur Entzinnung von Weißblechabfällen nach Goldschmidt.

Nachdem der Behälter gefüllt ist, wird Chlorgas von oben durch die Leitung *e* eingeführt. Dieses Chlorgas steht unter einem bestimmten Überdruck, beispielsweise $\frac{3}{4}$ Atmosphären und verbreitet sich zuerst in dem oberen Raume *n* über dem Paket *d*, verdünnt sich dort und wirkt in dieser Verdünnung auf die Pakete ein. In diesem verdünnten Luft-Chlorgasgemisch wird nun das Chlor beständig von dem Zinn auf den Weißblechabfällen aufgeschluckt; es entstehen unter Ausbreitung der Reaktion über den ganzen Inhalt des Behälters stets verdünnte Chlorluftgemische, denen wieder das Chlor vom Zinn entzogen wird, worauf wieder eine Anreicherung durch neu zuströmendes und sich mischendes Chlorgas stattfindet.

Nach einer gewissen Zeit hat der Vorgang sein Ende erreicht und nun wird durch eine Luftpumpe das verbleibende Gemisch von Zinnchloriddämpfen, Chlor und Luft aus dem Apparate abgezogen, während nach Erreichung eines gewissen Vakuums durch die Leitung entsprechend Luft Zutritt, wobei aber immer ein gewisses Vakuum aufrechterhalten werden muß. Naturgemäß kann man auch abwechselnd arbeiten, indem man zuerst ein Vakuum erzeugt, dann die Leitung abschließt und nun Luft eintreten läßt, die bis tief in die innersten Spalten eindringen und sich dort mit den Chlorzinnresten mischen wird, wonach eine neuerliche Absaugung stattfindet. Die Chlorzinnreste und die

dabei ebenfalls mitentfernten Reste von Chlor werden in den nächsten Behälter übergeführt, hier wiederholen sich die gleichen Einrichtungen und Vorgänge. Das Rohr *f* dient gegebenenfalls dazu, den Behälter gleich unter Vakuum zu setzen. Nachdem auf diese Weise ein von Chlor und Zinnchlorid möglichst freies Eisenblech erzielt ist, wird der Behälter geöffnet und man entfernt die Eisenpakete. Diese werden gewaschen und zwar am besten in Wasser und einem darauffolgenden Bade von Alkalilauge, um dadurch ein Erzeugnis mit schöner, mattgrauer Oberfläche zu erhalten, das nicht rostet.

Wie erwähnt, hinterbleibt, nachdem das Zinn von den Blechabfällen weggelöst wurde, das Eisen vollständig blank. Wenn man diese Stücke von ganz blankem und feuchtem Eisen an der Luft liegen läßt, so tritt die Oxydation des Metalles so schnell ein, daß genügend Wärme entwickelt wird, um die Masse zum Glühen zu bringen. Man muß daher das Eisen, sofern man es nicht sofort weiterverarbeiten kann, mit Wasser bedecken, um das Eintreten der Oxydation zu verhüten.

Die jährlich zur Entzinnung gelangende Menge der Weißblechabfälle ist sehr bedeutend. Sie beträgt etwa 160.000 *t*, wovon etwa 75.000 *t* auf Deutschland entfallen, und rund 50.000 *t* nach dem eben besprochenen Goldschmidtschen Verfahren entzint werden. Diese 160.000 *t* repräsentieren etwa 3000 bis 5500 *t* Zinn, die zum größten Teile zu Zinnverbindungen verarbeitet werden.

16. Antimon und Wismut.

Die Antimongruppe enthält die Metalle Vanadium, Antimon, Wismut, Tantal und Niob. Technische Bedeutung besitzen vor allem Antimon und Wismut, doch auch Vanadium und Tantal werden, wenn auch in verhältnismäßig geringen Mengen, für bestimmte Zwecke verbraucht. So dient z. B. das Tantal zur Herstellung der Metallfäden für Glühlampen.

Das *Vanadium* ist zwar ziemlich verbreitet, kommt jedoch nur in einigen seltenen Mineralien in größerer Menge vor, das wichtigste ist der Mottramit, eine Verbindung von Vanadium mit Blei, Kupfer und Sauerstoff. Vanadium ist ein hellgraues, silberglänzendes Metall, das nach dem *Goldschmidtschen* Verfahren gewonnen werden kann. Man benützt es zur Erhöhung der Härte des Stahles, auch sind Legierungen mit Kupfer und Antimon hergestellt worden.

Das *Antimon* kommt in der Natur sowohl gediegen, als in Verbindung mit anderen Körpern vor. Das Schwefelantimon, welches als sogenannter „*Grauspießglanz*“ in der Gestalt langer, nadelförmiger Kristalle auftritt, ist jenes Mineral, aus dem die größten Mengen Antimon hergestellt werden. Das Antimon besitzt eine bläulich-weiße Farbe und behält an der Luft seinen Glanz bei, das spezifische Gewicht beträgt 6.72.

Antimon schmilzt bei 425° und ist bei Weißglühhitze flüchtig. Im geschmolzenen Zustande entzündet es sich bei Luftzutritt und verbrennt unter Entwicklung weißer Dämpfe zu Antimonoxyd. Das Metall ist so spröde, daß es sich im Mörser in das feinste Pulver verwandeln läßt, es kann daher im reinen Zustande nicht verwendet werden. Seine Eignung zur Darstellung wertvoller Legierungen ist jedoch sehr groß, weil es die Eigenschaft besitzt, schon in geringer Menge anderen Metallen beigemischt, ihre Härte bedeutend zu erhöhen.

Antimon wird sowohl auf trockenem, wie auf nassem (elektrolytischem) Wege gewonnen. Zum Auflösen der Erze verwendet man Sulfide und Polysulfide der Alkalien, die Anoden bestehen aus Blei, die Kathoden, an denen sich das Antimon abscheidet, aus Eisen.

Außer zur Herstellung von Legierungen mit weicheren Metallen, wie Blei und Zinn, so z. B. zur Herstellung von Buchdruckerlettern, Achsenlagern etc., wird es auch in Form eines feinen Pulvers unter dem Namen „*Eisenschwarz*“ zum Bronzieren von Gips verwendet. Schwefelantimon dient in der Feuerwerkerei zur Herstellung von Weißfeuern, als Anstrichfarbe, in der Töpferei zur Anfertigung von Glasuren. Als Medikamente werden heute Antimonverbindungen (Brechweinstein) nur mehr höchst selten verwendet.

Auch das *Wismut* gehört zu den minder häufigen Metallen und kommt in der Natur sowohl gediegen, als in einigen Mineralien vor. Es besitzt eine eigentümliche, ins Rötliche spielende Farbe, bildet sehr schöne, würfelförmige Kristalle und läuft an der Luft in den Farben des Regenbogens an. Die Härte des Wismuts ist gering, dagegen seine Sprödigkeit sehr groß, es läßt sich im Mörser pulvern. Der Schmelzpunkt des Wismuts liegt bei 269°, bei Weißglut siedet es. Das spezifische Gewicht beträgt 9.79.

Wegen seiner Sprödigkeit und der Eigenschaft, beim Erstarren stark kristallinisch zu werden, läßt sich das reine Wismut nicht zu industriellen Zwecken verwenden. Desto wichtiger ist

seine Benützung zur Darstellung verschiedener Legierungen, die sich besonders durch den tief liegenden Schmelzpunkt auszeichnen.

Wismut wird sowohl auf trockenem, wie auf nassem Wege gewonnen. Das Wismut wird dann noch raffiniert, doch enthält auch das gereinigte Metall in der Regel noch Blei, Silber, Kupfer, Eisen und Arsen als Verunreinigungen.

Die wichtigste Anwendung des Wismuts besteht in der Darstellung von Legierungen, doch spielen auch Wismutverbindungen eine große Rolle. Basisches Wismutnitrat wird als Schminke verwendet und dient auch zur Herstellung von Glasuren.

17. Gold.

Die Goldgruppe umfaßt die Metalle Gold, Platin und die diesem nah verwandten „Platinmetalle“ Iridium, Osmium, Palladium und Rhodium. Technische Bedeutung besitzen außer Gold und Platin nur Iridium und Osmium. Alle in die Goldgruppe gehörenden Metalle zeichnen sich durch ein sehr bedeutendes spezifisches Gewicht aus, sie sind die dichtesten Körper, die wir überhaupt kennen. Das charakteristische Merkmal der Metalle der Goldgruppe ist ihre ungemein geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff. Man kann diese Metalle, die zumeist gediegen vorkommen, an der Luft schmelzen und den höchsten Temperaturen aussetzen, ohne eine Vereinigung mit Sauerstoff herbeizuführen. Selbst ihre Verbindungen mit Sauerstoff, die man nach gewissen Verfahren herstellen kann, sind nur so lose zusammengefügt, daß sie sich unter Abgabe von Sauerstoff und Abscheidung des reinen Metalles beim Erhitzen wieder zersetzen. Ihrer Seltenheit wegen besitzen diese Metalle einen hohen Wert, sie sind die „Edelmetalle“ im eigentlichen Sinne des Wortes. Während früher ganz allgemein das Gold den größten Wert besaß, ist es in den letzten Jahren darin vom Platin übertroffen worden, das heute wesentlich teurer ist, als das Gold.

Gold kommt in der Natur fast immer gediegen vor und dürfte schon deshalb zu jenen Metallen gehören, die den Menschen schon sehr lange bekannt sind. Es besitzt eine lebhaft gelbe Farbe, starken, an der Luft unverändert bleibenden Metallglanz und das spezifische Gewicht 19.3. Es ist das dehnbarste aller Metalle und kann zu ungemein dünnen Drähten ausgezogen werden. Durch Schlagen läßt es sich in die dünnsten Blättchen verwandeln, denn seine Härte ist sehr gering. Es übertrifft nach

dieser Richtung das Blei nur wenig und Gegenstände, die man aus reinem Golde verfertigt, würden sich deshalb sehr rasch abnutzen. Es wird daher fast niemals im reinen Zustande, sondern stets mit anderen Metallen, besonders mit Silber und Kupfer legiert, verwendet. Das Gold schmilzt erst bei 1072°; in der Hitze, die sich mit Hilfe des elektrischen Stromes hervorbringen läßt, verflüchtigt sich das Gold mit Leichtigkeit.

Wie erwähnt, kommt die Hauptmenge des Goldes in gediegenem Zustande vor. Doch darf der Begriff „gediegenes Gold“ nicht mit „reines Gold“ identifiziert werden. Zwar ist manches gediegene Gold tatsächlich nahezu rein, doch gehören diese Fälle zu den Ausnahmen. In der Regel ist das Gold, wie es in der Natur vorkommt, in wechselnden Mengen mit anderen Metallen, besonders mit Silber, Kupfer, Quecksilber, Platin und geringen Mengen platinähnlicher Metalle verunreinigt.

Am häufigsten wird das Gold als sogenanntes „Wasch- oder Seifengold“ gefunden. Dies sind Ablagerungen von Gerölle und Gesteinstrümmern, wie sie das fließende Wasser bewirkt, in denen größere oder kleinere Goldstücke, von großen, unregelmäßig geformten Klumpen, den „Nuggets“ bis herab zu feinem Pulver, dem Goldstaube, vorkommen.

Die Gewinnung des Goldes erfolgt auf verschiedene Weise. Das ursprüngliche Werkzeug der Goldsucher war nichts weiter als eine flache Holzschüssel, die mit dem goldführenden Sande gefüllt wurde. Dann schwenkte man sie unter Wasser so lange hin und her, bis alle leichteren Bestandteile weggeschwemmt waren und nur die schweren Goldkörner zurückblieben. Später verbesserte man die Geräte und konstruierte lange, geneigte, mit Sieben versehene Rinnen, in denen der goldführende Sand durch fließendes Wasser einem Schlämmprozesse unterzogen wurde. Der „hydraulische Abbau“, wobei anstatt mit Hacke und Schaufel das angeschwemmte Terrain durch die Gewalt kräftiger Wasserstrahlen abgebaut wurde, bedeutete einen weiteren Fortschritt, und heute ist in den Golddistrikten die Handarbeit so weit als möglich durch Maschinenkraft ersetzt und man wendete sich auch chemischen Verfahren zu, um selbst sehr goldarmen Materialien das Gold zu entziehen.

Die chemischen Verfahren, die man zur Goldgewinnung benützt, beruhen darauf, das Gold durch geeignete Mittel zu lösen und dann aus der Lösung wieder abzuscheiden. Wohl das älteste Verfahren dieser Art ist die *Amalgamation*. Quecksilber besitzt nämlich

in hohem Maße die Eigenschaft, Gold schon bei gewöhnlicher Temperatur zu lösen. Das zerkleinerte goldführende Material wurde in rotierende Fässer gebracht, mit Quecksilber versetzt und nun in Bewegung erhalten. Jetzt erfolgt die Behandlung mit Quecksilber teils in den Pochtrögen, teils auf den Amalgamationstischen. Das entstehende Goldamalgam ist eine schmutzige, mit Sand und anderen Stoffen verunreinigte bröckelige Masse, die man neuerdings mit viel Quecksilber behandelt, um die spezifisch leichteren Verunreinigungen zu entfernen. Durch Abpressen wird schließlich das überschüssige Quecksilber entfernt, und das silbergraue, plastische *Goldamalgam*, das etwa 65%

Quecksilber und 35% Gold enthält, wird dann in Retorten der Destillation unterworfen. Abb. 34 zeigt einen solchen Ofen zur Destillation des Goldamalgams, das überdestillierende Quecksilber wird verdichtet und neuerdings verwendet. In den Retorten hinterbleibt das Gold als schwammige, unansehnliche

Masse, die nun noch in Graphittiegeln unter Zusatz von Borax geschmolzen und schließlich in Barren gegossen wird.

Das durch den Amalgamationsprozeß gewonnene Gold besitzt nach Schäfer (Dammers Technologie der Neuzeit) einen Feingehalt von 850 bis 870/1000. Der Rest besteht aus Silber, etwa 14%, mit dem das Gold im Gestein legiert ist, geringen Mengen Kupfer und Eisen, mitunter auch Spuren von Kobalt und Nickel, wie aus den folgenden Analysen hervorgeht.

	Goldenhuis Estate Mine	New Gooch Mine
Gold	86·58%	87·06%
Silber	12·54%	10·43%
Kupfer	0·86%	2·35%

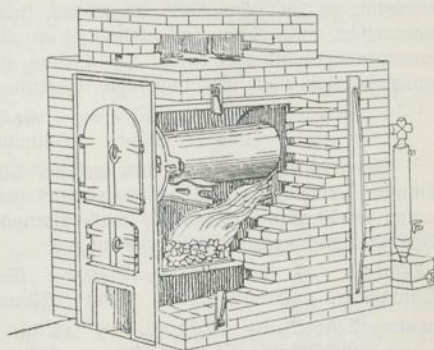


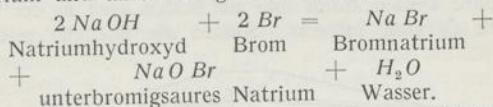
Abb. 34. Ofen zur Destillation des Goldamalgams.

Diese Bromverbindungen werden im Laufe des Prozesses durch Absorption des durch Chlor aus der Goldbromidlösung ausgetriebenen Broms und Auffangen in Lösungen von Alkalihydrat rückgebildet.

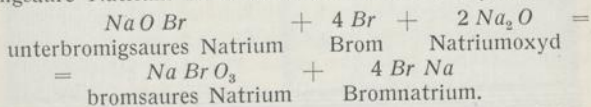
Läßt man auf das Goldbromid Chlor einwirken, so verdrängt es das Brom und es entsteht Goldchlorid:



Wird das Brom von Alkalihydrat absorbiert, so entsteht zunächst Bromnatrium und unterbromigsaures Natron:

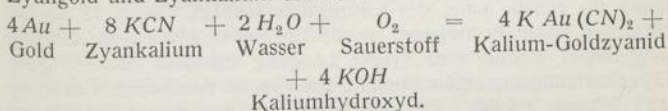


Wirkt auf diese Lösung weiter freies Brom ein, so wird das unterbromigsaure Natrium zu bromsaurem Natrium oxydiert:

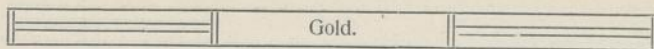


Aus dieser Lösung kann durch Einwirkung von Schwefelsäure wieder Brom in Freiheit gesetzt werden.

Das wichtigste Verfahren zur Gewinnung des Goldes auf unserem Wege ist jedoch die *Zyanidlaugerei*, die sich besonders für die Betriebe allergrößten Stiles eignet. Vornehmlich waren es in Transvaal die bei der Verwendung der reinen Amalgamation als wertlos auf die Halden und in die Wasserkanäle gestürzten Pochrückstände und Schliche, die dem zuerst im Jahre 1890 von der *Mc. Arthur-Forrest Co.* angewendeten Extraktionsverfahren unterworfen wurden. Das Wesentliche dieses Verfahrens besteht darin, daß schon verhältnismäßig sehr verdünnte Zyanalkiumlösungen das Gold zu lösen vermögen, wobei ein Doppelsalz von Zyanalkium und Zyanalkium entsteht:



Wie aus dieser Gleichung hervorgeht, spielt auch freier Sauerstoff eine wichtige Rolle, und alle Verbesserungen, die dieser Prozeß



erfuhr, laufen darauf hinaus, das Laugegut in intensive Berührung mit Luft zu bringen.

Das zu extrahierende Rohmaterial muß genügend verkleinert sein, ehe es der Extraktion unterworfen wird. Diese geschieht am „Rand“ in eisernen Laugebottichen (Abb. 35, Konstruktion der Firma *Humboldt* in Kalk bei Köln), die je nach der Größe der Anlage 100 bis 400 Tonnen des Laugegutes aufzunehmen vermögen. Die Bottiche besitzen einen aus Kokosmatten gebildeten Filterboden, unter dem die zum Ablassen der goldhaltigen Lauge bestimmten Röhren angebracht sind. Die entgoldeten Rückstände werden durch eine am Boden oder an der Seite angebrachte Öffnung entfernt. Sobald die Bottiche gefüllt sind,

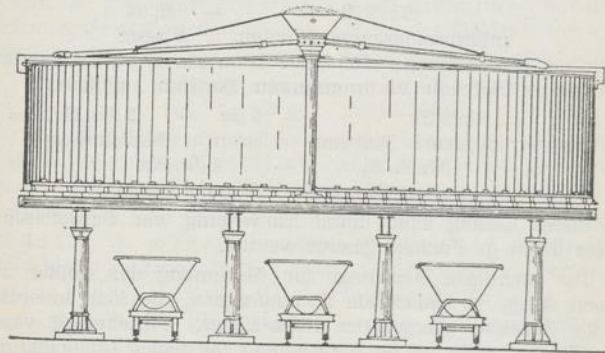
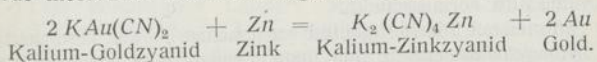


Abb. 35. Laugebottich für die Zyanidlaugerei.

wird zur Neutralisierung etwa vorhandener Säuren oder saurer Salze eine Waschung mit alkalischem Wasser vorgenommen, sofern das Laugegut nicht schon vorher durch Kalkzusatz alkalisch gemacht wurde. Sobald dies geschehen, wird soviel einer 0·05 bis 0·2% igen Zyankaliumlösung aufgegeben, daß ihr Gewicht etwa die Hälfte jenes des Laugegutes beträgt. Nach 12 bis 18 Stunden wird die langsam durch die Sande filtrierende Lösung abgelassen, worauf eine zweite Laugung mit 0·02 bis 0·1% iger Zyankaliumlösung und schließlich eine ein- bis zweimalige Waschung mit Wasser erfolgt. Der Verbrauch an Kaliumzyanid beträgt zwischen 0·25 und 1 kg für die Tonne Laugegut. Die ganze Laugerei währt 4 bis 6 Tage, je nach der Durchlässigkeit des Materiales.

Wo Wassermangel herrscht, wird an Stelle des Auswaschens mit Wasser die Trennung der Schlammasse von der Goldlösung in Filterpressen besorgt. Aus den Laugen muß nun das Gold gefällt werden, ein Vorgang, der allerdings nicht so glatt verläuft, wie es wünschenswert wäre. Denn aus den zur Verarbeitung gelangenden, sehr verdünnten Lösungen fällt weder Zink, noch der elektrische Strom alles Gold aus. Die Fällung durch Zink würde theoretisch nach dem folgenden Schema verlaufen:



1 Gewichtsteil Zink würde mithin zur Ausfällung von 6 Teilen Gold hinreichen, tatsächlich ist jedoch der Zinkverbrauch 40 bis 80 mal so hoch, weil verschiedene Zinkverbindungen entstehen, die nicht zur Wirkung gelangen.

Bei der *elektrolytischen Fällung* nach *Siemens & Halske* wird das Gold aus der Zyankaliumlösung durch den elektrischen Strom ausgefällt, wozu ein verhältnismäßig schwacher Strom genügt und es gleichgültig ist, ob die Lauge verdünnt oder konzentriert, neutral, alkalisch oder sauer ist. Als Kathodenmaterial verwendet man Blei, als Anoden Eisen oder Bleisuperoxyd.

Auch andere Verfahren zur Ausfällung des Goldes und Silbers sind versucht worden, so empfahl z. B. *Molloy* die Verwendung von Natriumamalgam, *Moldenhauer* Aluminium, *Martino* Schwefelwasserstoff, der das Gold als Sulfid fällt. Nach Untersuchungen von *Sharwood* scheint aber doch der elektrische Strom die besten Erfolge zu liefern, wie aus den folgenden Ergebnissen seiner Untersuchungen hervorgeht.

Fällungsmethode	Fällung in Prozenten des in der Lauge vorhandenen Goldes	Fällung in Prozenten des in der Lauge vorhandenen Silbers
Sättigung mit Schwefelwasserstoff .	2	97
Behandlung mit Säuren	65	90
Elektrolyse durch 24 Stunden	100	100
Bewegung durch 15 Min. mit Zinkstaub	25	60
Bewegung mit Zinkstaub und Filter- presse	94	97

in der allgemeinen Entwicklung der wirtschaftlichen Lage und des dadurch bedingten höheren Goldbedarfes zu suchen. Die Goldgewinnungsanlagen sind von dem Risiko der Preisschwankungen, wie sie bei anderen Metallen stattfinden können, befreit, da das Gold diesen nicht unterworfen ist.

So ist es denn nicht verwunderlich, daß die Goldproduktion eine ständig steigende Tendenz zeigt. In den Jahren 1500 bis 1848 lieferten die damals für die Golderzeugung hauptsächlich in Frage kommenden Länder: Südamerika, Afrika, Rußland und Ungarn für rund 12.400 Millionen Mark Gold. Von 1849 bis 1889 nach Erschließung der kalifornischen und australischen Goldfelder stieg diese Ziffer bereits auf 19.200 Millionen Mark, und von 1889 bis 1906 nach Öffnung der Transvaalminen wurden insgesamt mit einer Produktion von 16.500 Millionen Mark in Transvaal rund 50.000 Millionen Mark oder 17.600 Meter-Tonnen Gold erzeugt.

Die Erhöhung der Produktion ist zum größten Teile auf die Ausgestaltung der Gewinnungsverfahren, insbesondere der Chlorierung und Zyanidlaugerei, zurückzuführen, da diese modernen Betriebsarten auch die Verarbeitung solcher Erze gestatten, die den früher angewendeten nur schwer zugänglich waren. Diese Verfahren haben auch eine relative Verminderung der Gesteinskosten zur Folge, wenngleich dieselben je nach der Art des Gesteins und der besonderen lokalen Bedingungen sehr verschieden sind.

Während in Alaska in einzelnen Fällen die Arbeitskosten für 1 t Erz nur 0.90 Mark betragen, in Amerika im Mittel zu 2 Mark angenommen werden können, schwanken sie in Transvaal zwischen 18 und 65 Mark.

Die Feingoldproduktion aller golderzeugenden Länder zusammen betrug in den Jahren 1905 und 1906 600.573 kg im Werte von 2.068,638.000 Francs.

18. Platin und Platinmetalle.

Das Platin kommt in der Natur nur gediegen in Gestalt von Körnern und unregelmäßigen Stücken vor. Doch ist es in diesem Zustande nicht rein, denn die Massen des natürlich vorkommenden Platins bestehen zwar der Hauptsache nach aus diesem Metalle, enthalten aber außerdem noch eine Reihe anderer Metalle. Meistens findet man als Beimengungen gewisse, dem Platin durch ihre Eigenschaften ähnliche Metalle, wie Rhodium,

Palladium, Iridium, Ruthenium, wohl auch Gold, Silber und Eisen.

Das Platin besitzt eine grauweiße Farbe, die der gewisser Stahlsorten ähnlich ist, das spezifische Gewicht beträgt 21·5 und übertrifft mithin noch das des Goldes. Früher galt das Platin als unschmelzbares Metall, jetzt kann man beliebige Mengen im elektrischen Ofen mit Leichtigkeit schmelzen. Das geschmolzene Platin gerät bei genügender Steigerung der Temperatur schließlich ins Kochen und verdampft. Platin zeichnet sich durch eine sehr bedeutende chemische Indifferenz aus und wird gleich dem Golde nur von einem Gemisch aus Salpetersäure und Salzsäure, die freies Chlor enthält, gelöst, ein solches Gemisch heißt „Königswasser“, weil es das Gold, den König der Metalle, zu lösen vermag. Wegen seiner Indifferenz und verhältnismäßig großen Härte wird das Platin besonders zur Anfertigung chemischer Geräte verwendet, seit es teurer wurde als das Gold, vielfach auch zu Schmuckgegenständen.

In mancher Beziehung besitzt das Platin eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Eisen, es läßt sich wie dieses schweißen und verbindet sich mit Kohlenstoff auch leicht zu *Kohlenstoffplatin*, das bei weitem niedriger Temperatur schmilzt, als das Platin selbst.

Die wichtigsten Fundorte des Platins befinden sich im Ural, doch auch in Kalifornien, Brasilien und Australien wurde es gefunden. Die sogenannten *Platinerze* sind, wie erwähnt, Gemenge von Platin mit Palladium, Rhodium, Iridium, Osmium, Ruthenium, Eisen, Kupfer und Blei, sie enthalten außerdem gewöhnlich noch Körner von Osmium-Iridium, Gold, Chromeisen, Titaneisen, Spinell, Zirkon und Quarz. Wie wechselnd ihre Zusammensetzung ist, zeigen die folgenden Analysen:

	Ural	Kolumbien	Choco	Borneo	Kalifornien
Platin	86·50	84·30	86·16	71·87	57·75
Rhodium	1·15	3·46	2·16	—	2·45
Iridium	—	1·46	1·09	7·92	3·10
Palladium	1·10	1·06	0·35	1·28	0·25
Osmium-Iridium	1·14	—	1·91	8·43	27·65
Osmium	—	1·03	0·97	0·48	0·81
Kupfer	0·45	0·74	0·40	0·43	0·20
Eisen	8·32	5·31	8·03	8·40	7·70
Kalk	—	0·12	—		
Quarz	—	0·60	—		

Die Verarbeitung des platinhaltigen Sandes, der im Ural in 1000 kg etwa 4·3 g Platin enthält, geschieht zunächst durch Verwaschen, um das Rohmaterial anzureichern. Durch Behandlung mit Quecksilber wird dann das Gold extrahiert und es hinterbleibt das Rohplatin, das 75 bis 85% reines Platin neben kleinen Mengen Eisen, Osmium und Iridium, Palladium und Ruthenium enthält. Um aus diesem Metallgemenge das reine Metall abzuscheiden, benutzt man sein Verhalten, sich in Königswasser zu lösen, was nicht bei allen Platinmetallen der Fall ist und mit Chlorammonium ein gut kristallisierendes reines Salz zu liefern. Man behandelt das Rohplatin mit Königswasser, trennt von dem unlöslichen Rückstande und dampft wiederholt mit Salzsäure ein, bis freie Salpetersäure nicht mehr nachweisbar ist. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, vom Unlöslichen getrennt und mit Chlorammonium gefüllt, wobei Ammonium-Platinchlorid entsteht. Dieses wird durch Erhitzen in Platin und Chlorammon zerlegt, da der Salmiak flüchtig ist, hinterbleibt fein verteiltes Platin (Platinschwamm), der schließlich zusammengesmolzen wird.

Anders wird nach dem Verfahren von *Mylius* und *Förster* gearbeitet. Sie bewirken die Trennung der Platinmetalle etc. derart, daß sie das Rohplatin zunächst mit 10 Teilen Blei schmelzen, der Regulus wird dann mit warmer verdünnter Salpetersäure solange behandelt, bis keine Gasentwicklung mehr auftritt. In die Lösung geht fast alles Blei und — neben geringen Mengen Platin, Rhodium und Eisen — alles Palladium und Kupfer. Das hinterbleibende schwarze Metallpulver wird dann mit Königswasser behandelt, wodurch der Rest des Bleies sowie das Platin und das Rhodium vollständig gelöst werden, während Iridium und Ruthenium, sowie etwa vorhandenes Eisen zurückbleiben. Aus der Lösung wird das Blei durch Schwefelsäure als Bleisulfat gefällt, das Platin führt man zunächst in Platinsalmiak über, der, wie oben angegeben, aufgearbeitet wird.

Das Platin ist ungemein hämmer- und dehnbar und läßt sich zu den allerfeinsten Drähten ausziehen. Platin in sehr feiner Verteilung — „Platinschwamm“ oder „Platinmohr“ — besitzt die Eigenschaft, in seinen Poren sehr bedeutende Mengen von Gasen zu verdichten, aus der Luft wird Sauerstoff aufgenommen. Leitet man auf solches, mit Sauerstoff gesättigtes Platinmohr Wasserstoff, so verbindet er sich mit dem Sauerstoff zu Wasser, wobei Wärme frei wird. Dadurch gerät der Platinschwamm ins Glühen und der Wasserstoff entzündet sich; auf dieser Erscheinung beruhte

Silber

wisser

21·5

Platin

en im

olzene

eßlich

e sehr

Golde

e, die

Königs-

ermag.

Härte

Geräte

ch zu

Ähn-

n und

platin,

selbst.

Ural,

de es

menge

nium,

hnlich

eisen,

rtzung

nien

5

5

0

5

5

1

0

0

das alte *Döbereinersche* Platinfeuerzeug. Auf der gleichen Eigenschaft beruht aber auch die Wirkung des Platins als Kontaktsubstanz, z. B. bei der Darstellung der Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren, wovon noch die Rede sein wird.

Da das reine Platin zu weich ist, verwendet man häufig Legierungen mit Iridium; die Legierung, aus der z. B. die zu Paris aufbewahrten Normalmeterstäbe und Kilogrammgewichte gefertigt sind, enthält 90% Platin und 10% Iridium. Die *Heräussche* Legierung für Platintiegel enthält:

Platin	96·90%
Iridium	2·56%
Rhodium	0·20%
Palladium	Spur
Ruthenium	0·02%
Eisen	0·20%

Iridium ist rein weiß und besitzt einen dem polierten Stahle ähnlichen Glanz; wie erwähnt, liefert es mit Platin wertvolle Legierungen.

Osmium bildet ein amorphes Pulver oder bläulich-weiße, violett schimmernde Kristalle. Sein spezifisches Gewicht beträgt 22·47, es ist mithin der schwerste aller bekannten Körper. Es wird als Osmiumsäure zu verschiedenen Zwecken, als Metall nur in Legierung mit Iridium verwendet, auch dient es zur Darstellung der Fäden für Glühlampen.

Als platinerzeugendes Land kommt gegenwärtig eigentlich nur Rußland in Betracht. Die Ausfuhr betrug im Jahre 1908 321 Pud oder 5264 kg.

19. Legierungen.

Legierungen nennt man Gemenge von Metallen, die in der Regel durch Zusammenschmelzen hergestellt werden. Je unähnlicher im allgemeinen die Eigenschaften der miteinander legierten Metalle sind, desto mehr weichen zumeist auch die Eigenschaften der Legierungen von denen der Komponenten ab, während ähnliche Metalle, wie beispielsweise die der Platin- oder Eisengruppe, untereinander Legierungen liefern, die, unabhängig von den Mischungsverhältnissen, stets sehr an die Bestandteile erinnern.

Verschiedene Erscheinungen weisen darauf hin, daß sich mitunter bei der Vereinigung von Metallen auch chemische Vorgänge vollziehen, daß sich also auch chemische Verbindungen

bilden. Das Auftreten einer neuen chemischen Verbindung ist stets auch mit Änderungen der energetischen Verhältnisse verknüpft, was sich zumeist durch Abgabe oder Aufnahme von Wärme äußert. Bildet man beispielsweise durch Zugießen von Salzsäure zu einer Lösung von Ätznatron Chlornatrium, so setzt sich nicht nur das Natrium des Ätznatrons mit dem Chlor der Salzsäure zu Chlornatrium und die Hydroxylgruppe mit dem Säurewasserstoff zu Wasser um, sondern es wird gleichzeitig auch Wärme frei, deren Menge stets in einem bestimmten, unänderlichen Verhältnisse zu den in Reaktion getretenen Mengen steht. Und gießt man z. B. 70 Teile geschmolzenes Kupfer zu 30 Teilen geschmolzenem Zink, so ist dabei eine sehr bedeutende Temperaturerhöhung zu beobachten.

Richtige chemische Verbindungen von Metallen untereinander entstehen mitunter auch in Legierungen und lösen sich dann in dem im Überschusse vorhandenen Metalle auf. Der beste Beweis dafür ist die Tatsache, daß aus manchen geschmolzenen Legierungen Metallverbindungen kristallisieren, so z. B. aus einem Gemenge von Kupfer und Zinn zwei konstante Verbindungen von Kupfer und Zinn, von denen die eine arm, die andere reich an Zinn ist. Viel Blei, mit Silber zusammengeschmolzen, scheidet sich beim Erstarren in reines Blei, das zuerst auskristallisiert, und eine silberreiche Bleilegierung; auf diesem Verhalten beruht das schon erörterte *Pattinsons*che Verfahren zur Gewinnung des Silbers aus silberhaltigem Blei. Auch beim „Saigern“ der Metallgemische, d. i. das Ausschmelzen einer leichter flüssigen Substanz aus einer strenger flüssigen bei einer deren Schmelzpunkt nicht erreichenden Temperatur, z. B. von silberhaltigem Blei aus Kupferlegierungen, von Zinn aus einer Zinn-Eisenlegierung usw. beobachten wir ähnliche Verhältnisse, ein Teil der Metalle bleibt stets miteinander verbunden. Wird eine Legierung eines flüchtigen Metalles mit einem nicht flüchtigen, z. B. von Zink mit Kupfer erhitzt, so verdampft Zink, doch wird stets ein Teil hartnäckig vom Kupfer zurückgehalten. Alle diese Erscheinungen weisen darauf hin, daß die Legierungen nicht bloß Gemische, sondern — bis zu einem gewissen Grade wenigstens und innerhalb bestimmter Verhältnisse — Verbindungen der Metalle sind.

Läßt man Salzlösungen kristallisieren oder gefrieren, so scheidet sich zunächst stets das schwerer lösliche Salz ab, ähnliche Erscheinungen beobachten wir auch bei den Legierungen. Erstartet eine Legierung aus 80% Silber und 20% Kupfer, so scheidet

sich, sobald die Temperatur auf 815° gesunken ist, solange Silber aus, bis der noch flüssige Teil 28% Kupfer enthält, erst dann erstarrt der Rest bei 778° zu einem innigen Gemenge, das man als *eutektische Mischung* (zu deutsch etwa „wohlgebaut“ oder „regelrecht beschaffen“) bezeichnet. Diese Erscheinung kann auch bei anderen Legierungen beobachtet werden, und im festen Zustande sind viele, wenn nicht alle, die nicht selbst dem eutektischen Verhältnisse entsprechen, eutektische Mischungen, in die Ausscheidungen der Metallkomponenten gleichmäßig eingebettet sind.

Daß hier solche oder doch ähnliche Verhältnisse obwalten, geht auch aus Temperaturbeobachtungen an erstarrenden Legierungen hervor. Beobachtet man ein in eine langsamer starrende Legierung eingesenktes Thermometer, so zeigt sich, daß es nicht gleichmäßig, entsprechend der Wärmeabgabe fällt, sondern zeitweilig auf dem gleichen Punkte verharrt, ein Zeichen, daß sich chemische Verbindungen ausscheiden, die einen bestimmten Erstarrungspunkt besitzen.

Die *physikalischen Eigenschaften* der Legierungen sind keineswegs das Mittel jener, welche die Metalle besitzen, aus denen die Legierungen bestehen. Besonders die Farbe, die Härte, Dehnbarkeit, der Schmelzpunkt und die Dichte der Metalle werden bedeutend geändert, wenn man Legierungen darstellt. Die Farbe der Legierungen weicht oft sehr bedeutend von jener ab, welche die zur Darstellung der Legierung verwendeten Metalle zeigen, sie nähert sich in den meisten Fällen jener, die dem Metalle eigen ist, das in überwiegender Menge vorwaltet. Eine aus Kupfer und Silber bestehende Legierung erscheint z. B. um so weißer, je mehr sie Silber enthält und um so röter, je größer ihr Reichtum an Kupfer ist. Wir finden aber auch hinsichtlich dieser Eigenschaften bei manchen Legierungen bedeutende Abweichungen. So zeigt z. B. eine Legierung, welche aus Gold, Silber und Kupfer in bestimmten Mengenverhältnissen angefertigt wurde, eine ins Grüne neigende Färbung, also eine Farbe, die keines der legierten Metalle besitzt.

Gerade in diesen Änderungen des physikalischen Verhaltens der Metalle liegt die hohe technische Bedeutung, welche die Darstellung der Legierungen besitzt. Denn wir sind dadurch imstande, gewissermaßen neue Metalle mit besonders wertvollen Eigenschaften herzustellen, diese Eigenschaften innerhalb bestimmter Grenzen beliebig und nach bestimmten Richtungen zu beein-

flussen und sie für bestimmte Zwecke besonders geeignet zu machen. Endlich bietet die Darstellung von Legierungen auch das Mittel, Metalle, die ihrer Eigenschaften wegen im reinen Zustande überhaupt nicht für technische Zwecke verwendbar wären, doch so zu verändern, daß sie, nun gewissermaßen mit neuen und besseren Eigenschaften begabt, oft hohe Bedeutung erlangen.

Die Legierungen werden gewöhnlich durch direktes Zusammenschmelzen jener Metalle dargestellt, aus denen sie bestehen sollen. Auf den ersten Blick scheint mithin die *Herstellung von Legierungen* ungemein einfach zu sein, doch verhält sich die Sache in Wirklichkeit ganz anders, weil besondere Kunstgriffe oder Vorsichtsmaßregeln eingehalten werden müssen, um tatsächlich eine Legierung mit den gewünschten Eigenschaften und der verlangten Zusammensetzung zu erhalten.

Bei der Darstellung von Legierungen ist immer das schwerer schmelzbare Metall zuerst zu schmelzen und das leichter schmelzbare wird erst eingetragen, wenn das erste schon vollständig geschmolzen ist. Die verschiedenen spezifischen Gewichte der Metalle, die man miteinander vereinigen will, setzen dem Entstehen einer gleichartigen Masse oft sehr bedeutende Hindernisse entgegen und bei manchen Legierungen bilden sich auch leicht bestimmte chemische Verbindungen, und der Rest der Metalle tritt dann zu solchen Legierungen zusammen, deren Entstehung nicht erwünscht ist.

In neuerer Zeit hat die Darstellung der Legierungen ungemein an Ausdehnung gewonnen. Während man früher nur einige wenige Legierungen kannte, ist die Zahl jener, die gegenwärtig in den Industrien verwendet werden, ungemein groß und wir finden sogar mitunter auch seltene Metalle zur Darstellung höchst wichtiger Legierungen im Gebrauche. Eine Anzahl dieser Legierungen, die „Edelstähle“, haben wir schon kennen gelernt. Namentlich waren es die Fortschritte der Mechanik, die die Veranlassung zur Darstellung der verschiedenartigsten Legierungen gaben. Wir brauchen bloß die Lager für Wellen und Achsen in Betracht zu ziehen, um die verschiedenen Anforderungen auf diesem einen Gebiete zu überblicken. Wie ganz anders muß eine Legierung beschaffen sein, die zur Herstellung der Lager für eine Achse zu dienen hat, die sich bei geringer Belastung in der Sekunde nur einmal umdreht und wie ganz anders müssen die Eigenschaften eines Lagermetalles sein, das dazu bestimmt

ist, Achsen zu tragen, die bei sehr hoher Belastung auch eine große Umdrehungsgeschwindigkeit besitzen. Für gewisse Zwecke bedarf man solcher Legierungen, die sich durch große Dehnbarkeit auszeichnen, für andere benötigt man wieder solche, bei denen es vorzugsweise auf bedeutende Härte ankommt. Andere wieder müssen über einen bedeutenden Grad von Elastizität verfügen, andere sich durch einen sehr nieder liegenden Schmelzpunkt und große Dünflüssigkeit auszeichnen.

Gegenwärtig werden zwar fast alle Schwermetalle zur Herstellung von Legierungen verwendet, doch zeichnen sich einige durch ihre besonders häufige Anwendung zur Anfertigung von Metallgemischen aus. Unter den häufiger vorkommenden Metallen sind dies besonders das Kupfer, Zinn, Zink, Blei, Silber und Gold. Ferner haben auch jene Legierungen, die unter Verwendung von Nickel, Aluminium, Magnesium etc. und gewissen seltenen Metallen angefertigt werden, besondere Bedeutung erlangt. Wir wollen nun die wichtigsten Legierungen kurz besprechen.

Kupferlegierungen. Das Kupfer besitzt im reinen Zustande neben gewissen, hervorragend günstigen Eigenschaften auch solche, die es für bestimmte Zwecke minder geeignet machen. So läßt es sich nur schwierig gießen und wird immer blasig, auch wenn man die größte Vorsicht anwendet. Durch Herstellung bestimmter Legierungen lassen sich diese ungünstigen Eigenschaften beheben und man erhält Metalle, die in mancher Hinsicht bei weitem wertvollere Eigenschaften besitzen, als sie dem reinen Kupfer zukommen. Die wichtigsten Kupferlegierungen sind das *Messing* und die *Bronze*, das erste wird durch Legierung des Kupfers mit Zink, die zweite mit Zinn erhalten.

Die Eigenschaften des *Messings* hängen im höchsten Grade von dem Mengenverhältnisse beider Komponenten ab. So besitzt eine Legierung, die bis zu 7% Zink enthält, noch die Farbe des Kupfers oder doch nur einen schwach gelben Stich. Steigert man den Zinkgehalt etwa bis 14%, so wird die Farbe ein angenehmes Rotgelb, bis 16.6% kann man die Farbe als rein gelb bezeichnen und nennt sie wohl auch „Tombakgelb“. Legierungen mit bis zu 30% Zink sind immer gelb, über diesen Gehalt hinaus wird merkwürdigerweise die Farbe aber wieder deutlich und rot und diese Farbe tritt bei gleichen Gewichtsmengen der Metalle am stärksten hervor, doch ist diese Legierung sehr spröde.

Auch die physikalischen Eigenschaften der Kupfer-Zinklegierung werden ganz wesentlich von den Mengenverhältnissen bestimmt. Legierungen, deren Zinkgehalt bis zu 35% beträgt, können nur in der Kälte in Draht und Blech verwandelt werden und der Grad der größten Dehnbarkeit liegt etwa bei einem Gehalte von 15 bis 20% Zink, doch sind diese Legierungen in der Wärme stark brüchig. Legierungen, deren Zinkgehalt zwischen 36 und 40% liegt, lassen sich sowohl in der Kälte wie in der Hitze bearbeiten, bei noch höherem Zinkgehalte nimmt die Dehnbarkeit wieder rasch ab.

Messing kann zwar auch durch Schmelzen von Kupfer mit zinkhaltigen Mineralien dargestellt werden, doch hat man diese Darstellungsweise ganz verlassen und bereitet es immer durch Zusammenschmelzen der reinen Metalle in Öfen besonderer Einrichtung. Eine neuere Kon-

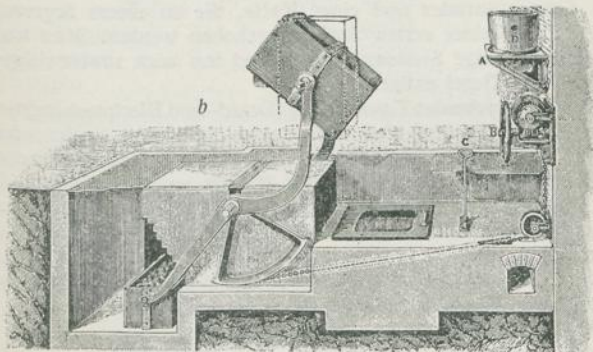
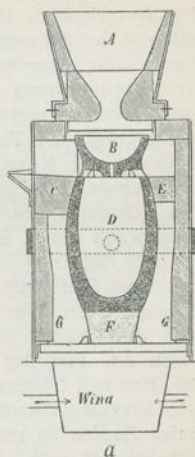


Abb. 36. Piats Tiegelofen. *a* Tiegel, *b* Ofen mit Kippvorrichtung.

struktion ist *Piats* Tiegelofen, der für den Betrieb mit geprüfter Luft eingerichtet ist.

Abb. 36a zeigt die einfachste Einrichtung dieses Ofens. Der Ofen *A* besteht aus einem quadratischen mit Schamotte gefütterten Blechmantel, der Tiegel wird durch zwei feuerfeste Steine im Ofen festgehalten. Der Keilstein *E* sichert die Stellung des Tiegels während des Schmelzprozesses; der Schnabelstein *C* schließt sich durch seine eigentümliche Form sowohl dem Tiegel wie auch der Ausgußöffnung an. Den Boden des Ofens bildet ein von zwei Quereisen getragener Rost, auf dem der Untersatz steht. Dieser trägt den Tiegel; der Raum zwischen Tiegel und Ofenwand ist mit Koks ausgefüllt. Während des Schmelzens steht der Ofen in einer gemauerten Grube auf einem Rahmen, unter dem sich der Aschenfall und der Kanal für den Wind befinden, dieser kann durch Schließung eines Schiebers abgestellt werden.

Soll der Ofen in Betrieb gesetzt werden, so füllt man den Raum zunächst mit kleinen Holzstücken oder Spänen, schüttet glühende Holzkohlen darauf, füllt Koks bis zum Rande des Tiegels nach und wärmt ihn vorsichtig, bei langsam einströmendem Winde an. Hat der Tiegel Kirschrotglut erreicht, so füllt man den Ofen mit frischem Koks und läßt nun den Wind unter stärkerer Pressung zuströmen. Der Ofen ist drehbar und ruht mittels zweier Zapfen in zwei Hebeln, die durch einen Gewichtskasten ausbalanciert sind. Wie Abb. 36b zeigt, kann der Ofen mittels eines Schneckenrades und einer Kette, die an einem Segmente angreift, aus seiner ersten Stellung gehoben werden. Man kann ihm jede beliebige Stellung erteilen und ihn auch soweit neigen, daß sich der Tiegel entleert.

Man unterscheidet *Tafelmessing* (Draht- und Blechmessing) und *Gußmessing*, außerdem aber noch zahlreiche andere Legierungen, die im wesentlichen aus Kupfer und Zink bestehen, daneben aber noch geringe Mengen anderer Metalle enthalten, durch die ihre Eigenschaften beeinflußt werden. Die folgende Zusammenstellung veranschaulicht die Zusammensetzung einiger solcher Legierungen.

	Kupfer	Zink	Zinn	Blei	Eisen	Aluminium
Tafelmessing, Blech	64·60	33·70	0·20	1·40	—	—
Tafelmessing, Draht	70·30	29·30	0·20	0·30	—	—
Stücmessing . . .	71·88	24·42	—	1·09	2·32	—
Gußmessing . . .	63·70	33·50	2·50	0·30	—	—
Gußmessing für						
Feinguß	72·43	22·75	1·87	2·95	—	—
Bristol-Messing . .	75·70	24·30	—	—	—	—

Legierungen.

	Kupfer	Zink	Zinn	Blei	Eisen	Aluminium
Muntz-Metall . . .	60·00	40·00	—	—	—	—
Aich-Metall. . . .	60·20	38·10	—	—	1·60	—
Sterrometall . . .	55·33	41·80	—	—	4·66	—
Deltametall . . .	55·94	41·61	—	0·72	0·87	—
Helmetmetall . . .	72·01	27·02	—	0·07	0·03	—
Aluminium-Messing	63·00	33·66	—	—	—	3·33
Duranametall . . .	64·78	29·50	2·22	—	1·71	1·70

Rotguß oder *Rotmessing* ist ein Messing, dessen Kupfergehalt meist 80% und darüber beträgt, *Weißmessing* zeichnet sich durch einen höheren Zinkgehalt aus, während *goldähnliche Legierungen* wieder reicher an Kupfer sind. Die folgende Zusammenstellung enthält typische Vertreter dieser Gruppen.

	Kupfer	Zink	Zinn	Eisen	Gold
Tombak, deutsches . . .	87·00	13·00	—	—	—
Tombak, französisches . .	80·00	17·00	3·00	—	—
Similor	83·70	9·30	7·00	—	—
Chrysochalk	90·50	7·90	1·60	—	—
Pinchbeak.	93·60	6·40	—	—	—
Oreide (französisches Gold)	86·21	31·52	0·48	0·24	—
Talmigold.	89·88	9·32	1·10	0·30	1·03
Birmingham-Platina . . .	46·50	53·50	—	—	—
Sorels Legierung.	10·00	80·00	—	10·00	—
Knopfmetail	18·00	21·00	—	—	—
Blattgold	27·85	23·15	—	—	—

Legierungen, die ausschließlich oder vorwiegend aus Kupfer und Zinn bestehen, werden als *Bronzen* bezeichnet. *Weißmetalle* nennt man Legierungen, in denen das Zinn vorherrscht. Je nach den Zwecken, denen die Bronzen dienen sollen, müssen sie auch verschiedene Eigenschaften besitzen und man bezeichnet demnach auch gewisse Legierungen als Geschütz-, Glocken-, Medaillen-, Statuenbronze usw. Neben Kupfer und Zinn werden jedoch auch noch andere Metalle zur Herstellung von Bronzen verwendet, wodurch ihre Eigenschaften oft ganz wesentlich verändert werden. Eine besonders wertvolle Eigenschaft der Bronze liegt darin, daß sie sehr zähe ist, darauf beruht auch die Verwendung bestimmter Bronzen zur Anfertigung von Geschützrohren. Die folgende Zusammenstellung enthält die Zusammensetzung verschiedener Legierungen, die vorwiegend aus Kupfer und Zinn bestehen und demnach zu den Bronzen gehören.

	Legierungen.						
--	--------------	--	--	--	--	--	--

	Kupfer	Zinn	Blei	Zink	Eisen	Silber
Geschützbronze	88·93	10·38	0·06	0·42	0·11	—
Glockenmetall	80·00	20·00	—	—	—	—
Tamtam	78·51	10·27	0·52	—	—	0·18
Pariser Uhr Glocken Japanisches Glocken- metall	72·00	26·56	—	—	—	1·44
100·00	40·00	—	15·00	5·00	—	—
Französische Münz- bronze	95·00	4·00	—	1·00	—	—
Vergoldbronze	58·3	16·7	—	25·3	—	—
Lagermetall mittelhart	69·55	21·77	—	5·88	—	—
Lagermetall hart . . .	82·00	16·00	—	2·00	—	—
Lagermetall sehr hart	88·80	—	—	11·20	—	—
Spiegelmetall	65·30	30·00	—	0·70	—	2·00
Siliziumbronze	97·12	1·14	—	1·10	0·05	Silizium
Statuenbronze	84·42	4·30	—	11·28	—	—

Nickellegierungen bestehen im wesentlichen aus Kupfer und Nickel, dem jedoch auch Zink und andere Metalle zugefügt werden. Die Nickellegierungen zeichnen sich vor allem durch große Härte, hübsches Aussehen und große Politurfähigkeit aus, das bekannte *Neusilber* oder *Argentan* ist wohl das bekannteste Beispiel einer Nickellegierung. Je nach den Mengenverhältnissen ändern sich auch die Eigenschaften der Legierung, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

	Kupfer	Zink	Nickel	Eigenschaften
Argentan, englisches	8	3·5	4	feinste Sorte
„ „	8	3·5	6	schön, strengflüssig
„ „	8	6·5	3	ordinär, leicht schmelzbar
Argentan, deutsches	52	26·00	22	erste Qualität
„ „	59	30·00	11	zweite Qualität
„ „	63	31·00	6	dritte Qualität.]

Die *Weißgußmetalle* enthalten wechselnde Mengen Zinn, Kupfer und Antimon, einige zu dieser Gruppe von Legierungen gehörende Metalle enthalten auch noch Eisen oder Blei. Die Weißgußmetalle dienen fast ausschließlich zur Herstellung von Lagern und müssen, der Beanspruchung entsprechend, zusammengesetzt sein. Nach *Hattensaur* und *Schneider* besaßen fünf Proben von Weißguß die folgende Zusammensetzung:

	I	II	III	IV	V
Zinn	30·94	4·85	29·92	10·47	49·10
Blei	47·05	76·86	48·42	74·27	33·85

	Legierungen.					
--	--------------	--	--	--	--	--

	I	II	III	IV	V
Antimon . . .	18·17	15·03	19·46	14·19	13·60
Kupfer . . .	3·50	2·27	1·41	0·45	3·25
Eisen . . .	0·11	0·70	0·56	0·42	0·10

Kupfer-Bleilegierungen zeichnen sich durch große Weichheit und Dehnbarkeit aus, gewisse Legierungen, die jedoch komplizierter zusammengesetzt sind, besitzen die höchst wertvolle Eigenschaft, gegen Säuren sehr widerstandsfähig zu sein. Man benützt sie daher zur Anfertigung von Hähnen, Röhrenleitungen usf., die mit sauren Flüssigkeiten in Berührung kommen. Als Vertreter dieser wichtigen Gruppe von Legierungen führen wir das *Mira-Metall* an, es enthält:

Kupfer	74·755
Zink	0·615
Blei	16·350
Zinn	0·910
Eisen	0·430
Nickel und Kobalt . . .	0·240
Antimon	6·785

Aluminiumlegierungen werden in größerem Maßstabe erst dargestellt, seit die Gewinnung von Aluminium keine Schwierigkeiten mehr bereitet. Sie zeichnen sich durch hervorragende Eigenschaften hinsichtlich der Festigkeit und der Politurfähigkeit aus, die bekanntesten Vertreter sind die *Aluminiumbronze*, eine Legierung von Aluminium mit Kupfer und das *Magnalium*, das aus Aluminium und Magnesium besteht und ganz besondere Leichtigkeit, Politurfähigkeit und Widerstandsfähigkeit besitzt. Die Aluminiumbronzen enthalten meist 90% Kupfer und 10% Aluminium, mit steigendem Aluminiumgehalte nimmt die Zugfestigkeit zu, dagegen die Dehnbarkeit ab. Die Aluminiumbronze von *Vogt & Co.* (D. R.-P. 146.985), die zur Herstellung von Rakeln geeignet ist, enthält:

Kupfer	86·0 bis 89·0
Aluminium	12·5 „ 7·5
Blei	1·0 „ 2·0
Mangan	0·5 „ 1·5

Magnalium wird, je nach den Eigenschaften, die es besitzen soll, in wechselnden Verhältnissen hergestellt, die Grenzen liegen etwa zwischen 98 bis 70 Teilen Aluminium und 2 bis 30 Teilen

Legierungen.

Magnesium. Legierungen mit 10 bis 25% Magnesium sind sehr bearbeitungsfähig, bei 10% Magnesium besitzen sie die gleichen mechanischen Eigenschaften wie das Zink. Eine Legierung von 100 Teilen Aluminium mit 15 Teilen Magnesium entspricht einem guten Messingguß, kommen auf 100 Teile Aluminium 20 Teile Magnesium, so besitzt das Metall die Eigenschaften eines weichen Rotgusses oder hartgezogenen Messingdrahtes, während bei 25 Teilen Magnesium auf 100 Teile Aluminium die mechanischen Eigenschaften der Legierung dem gewöhnlichen Rotguß entspricht. Zur Anfertigung von Güssen eignet sich besonders jenes Magnalium, das 12 bis 15% Magnesium enthält.

Aluminium-Bleilegierungen werden vom Wasser auch bei 100° nicht angegriffen und nur wenig von verdünnten, selbst heißen Säuren und konzentrierter Salpetersäure. Für Juwelierarbeiten geeignete Aluminiumlegierungen bestehen aus Aluminium, Nickel, Silber und Zinn.

Unter den *Zinnlegierungen* ist das *Britanniametall* die wichtigste; es besteht aus 90 Teilen Zinn und 10 Teilen Antimon, enthält jedoch meist auch andere Metalle, besonders Kupfer, Zink und Blei, wie die folgenden Beispiele zeigen.

Britanniametall	Zinn	Antimon	Kupfer	Zink	Blei
Englisches	81·90	16·25	1·84	—	—
Pewter	81·20	5·70	1·60	—	11·50
Tutania	91·40	—	0·70	0·30	7·60
Queens-Metall	88·50	7·10	3·50	0·90	—
Deutsches	72·00	24·00	4·00	—	—
Hämmerbares	48·00	—	3·00	48·00	1·00

Die Darstellung des Britanniametalles geschieht in der Weise, daß man das Kupfer zunächst allein schmilzt und sodann einen Teil des Zinns und die Gesamtmenge des Antimons zufügt. Ist dies geschehen, so kann man das Feuer mäßigen, denn die neu entstandene Legierung besitzt einen viel tiefer liegenden Schmelzpunkt als das Kupfer. Schließlich wird der Rest des Zinns zugesetzt und die Legierung durch längere Zeit mit einem Eisenstabe gerührt, um sie ganz gleichmäßig zu machen.

Legierungen.

Biddery-Metall enthält an Stelle des Antimons Blei, *Ashberrium* ist ein Britanniametall, das auch noch Zink und Nickel enthält; *Minofoj* enthält Kupfer, Zinn, Antimon, Zink und Eisen.

Unter den Bleilegierungen ist jene mit Antimon, das sogenannte „*Hartblei*“ die wichtigste. Die Härte der Blei-Antimonlegierungen steigt mit dem Antimongehalte; solche, die etwa 11 bis 17% Antimon enthalten, sind etwa viermal, solche mit 23·5% Antimon fünfmal so hart als Blei. Bei noch höherem Antimongehalte wird die Legierung allerdings noch härter, doch nimmt dann ihre Sprödigkeit so sehr zu, daß sie für technische Zwecke un verwendbar wird. Die Letternmetalle bestehen vorwiegend aus einer Blei-Antimonlegierung, enthalten aber meist auch noch etwas Zinn und manchmal geringe Mengen Kupfer. Ihre Zusammensetzung schwankt nach *Erhardt* innerhalb der folgenden Grenzen:

Blei	55 bis 69
Antimon	18 „ 30
Zinn	9 „ 22
Kupfer	0 „ 2

Kadmium- und *Wismutlegierungen* zeichnen sich vor allem durch sehr nieder liegende Schmelzpunkte aus, wir kennen sogar solche Kadmiumlegierungen, deren Schmelzpunkt so nieder liegt, daß sie in heißem Wasser flüssig werden. Während aber die Wismutlegierungen fast immer spröde und hart sind, besitzen manche Kadmiumlegierungen eine ziemlich bedeutende Dehnbarkeit und lassen sich sowohl unter dem Hammer, wie auch zwischen Walzen bearbeiten.

Beispiele für *Kadmiumlegierungen* mit *tiefliegendem Schmelzpunkte* sind die folgenden:

Schmelzpunkt .	60°	65·5°	70°	75°	82°	95°
Kadmium	1—2	3	3	10	1	1
Zinn	2	4	4	3	—	2
Wismut	5—8	15	15	8	7	3
Blei	4	3	8	8	6	—

Wie diese Zusammenstellung zeigt, hat man es durch passende Wahl des Mischungsverhältnisses in der Hand, Legierungen mit jedem beliebigen Schmelzpunkte herzustellen.

Wismutlegierungen wurden früher zur Herstellung von Sicherheitspfropfen für Dampfkessel verwendet, die schmelzen sollten, wenn der Dampfdruck eine gewisse Grenze überschritt. Da sich

Legierungen.

aber bei länger andauernder Erwärmung der Schmelzpunkt dieser Legierungen ändert, ist man, wie auch aus anderen Gründen, davon abgekommen. Als Beispiele *leichtflüssiger Wismutlegierungen* führen wir das *Newtonsche* und das *Rosesche Metall* an. Sie enthalten:

	Newtons Metall	Roses Legierung
Wismut	8	2
Blei	5	1
Zinn	3	1

Die Besprechung der Legierungen des Silbers, Goldes und Platins können wir füglich übergehen, weil sie nur geringe Bedeutung für technische Zwecke besitzen, ebenso die Quecksilberlegierungen oder Amalgame, über die in früheren Abschnitten (Quecksilber, Gold) schon das Wesentlichste gesagt wurde. Sehr wichtig sind dagegen jene Legierungen, die man als „*Lote*“ bezeichnet und die dazu dienen, um zwei Metallstücke, einerlei ob es sich um reine Metalle oder Legierungen handelt, zu vereinigen. Die Zusammensetzung der Lote muß den Eigenschaften der zu lötenen Metalle angepaßt sein, Hauptbedingung ist, daß die durch das Lot zu vereinigenden Flächen vollständig blank und oxydfrei sind. Um dies zu erreichen, wendet man zur Reinigung der Metallflächen Säuren (Lötwasser) an.

Man unterscheidet, je nach dem Schmelzpunkte, *Weichlote* oder *Schnellote* und *Hartlote*. Gewöhnliches Schnellot, das bei etwa 200° schmilzt, besteht meist aus gleichen Teilen Zinn und Blei; Wismutlote schmelzen schon bei 140° und bestehen aus gleichen Teilen Wismut, Zinn und Blei. Die Hartlote schmelzen erst bei wesentlich höherer Temperatur und bestehen aus Messing, Zink und Zinn, wohl auch Kupfer in wechselnden Verhältnissen. Selbstverständlich muß das Lot hinsichtlich der Farbe und den sonstigen Eigenschaften auch denen der zu lötenen Metalle angepaßt sein, die folgenden Zahlen geben Beispiele der Zusammensetzung verschiedener Hartlote.

	Kupfer	Zink	Blei	Zinn
Sehr strengflüssig . .	57·94	42·06	—	—
Strengflüssig	50·00	50·00	—	—
Leichtflüssig	33·34	66·66	—	—
Halbweiß, leichtflüssig	44·00	49·90	3·30	1·20
Weiß.	57·44	27·98	14·58	—

Für bestimmte Legierungen werden ebenfalls besondere Lote verwendet, deren Zusammensetzung im allgemeinen der der zu lötenden Legierung entspricht. So enthält z. B. leichtflüssiges *Argentanlot*:

Kupfer	35
Zink	57
Nickel	8

Zum *Löten* von *Gold* und *Silber* verwendet man Lote, die diese Metalle meist neben Kupfer enthalten. *Aluminiumlote* sind folgendermaßen zusammengesetzt:

Zink	80 bis 94
Kupfer	2 „ 8
Aluminium	4 „ 12

20. Metallüberzüge und Metallfärbungen.

Das Überziehen eines Metalles mit einem anderen wird zu verschiedenen Zwecken durchgeführt. Meist will man dadurch die Haltbarkeit erhöhen, wie dies z. B. bei dem schon besprochenen Verzinnen des Eisenbleches (Weißblech) der Fall ist, oder man beabsichtigt, dem zu schützenden Metalle gleichzeitig ein schönes Aussehen zu verleihen; dies wird beispielsweise durch das Vernickeln erreicht. In anderen Fällen wieder will man dem Metalle das Aussehen und die Eigenschaften eines besonders wertvollen Metalles erteilen — Vergolden und Versilbern, Verplatinieren usw. — oder man verfolgt nur den Zweck, dem Metalle bestimmte Färbungen zu geben, wie beim Brünieren der Gewehrläufe, um das Blinken in der Sonne zu verhüten, oder bei der Hervorrufung der künstlichen Patina auf Bronzestatuen, wodurch ihr Aussehen verschönt werden soll. In den ersten Fällen wird der Zweck durch Abscheidung eines Metalles auf einem anderen erreicht, in den beiden letztgenannten bestehen die Überzüge jedoch aus chemischen Verbindungen, die man auf dem Metalle selbst erzeugt.

Die Mittel und Wege, die man zur Ausübung dieser Verfahren benützt, sind verschieden. So kann man manche Metalle mit anderen auf rein mechanischem Wege durch das „*Plattieren*“ überziehen, indem man z. B. eine Kupferstange mit einer genügend starken Silberschichte umgibt und sie dann im Drahtzuge streckt; selbst die feinsten auf diese Weise erhaltenen Drähte sind dann noch mit einer zwar dünnen, aber sehr haltbaren Silberschichte

umkleidet. („*Leonische Waren*“.) Das Verzinnen des Eisenbleches beruht auf der Erzeugung einer Eisen-Zinnlegierung, die fest auf dem Eisen haftet, das Vernickeln, Versilbern, Vergolden etc. wird jedoch meist auf elektrochemischem Wege ausgeführt, indem man Nickel, Gold, Silber etc. aus Lösungen ihrer Salze mittels des elektrischen Stromes auf dem zu überziehenden Metallgegenstande niederschlägt. Ein anderes Verfahren der Versilberung und Vergoldung beruht auf der Verwendung von Gold- bzw. Silberamalgam, die man zunächst auf dem Metallgegenstande aufträgt und dann zum Zwecke der Verjagung des Quecksilbers im Feuer abraucht. Dieses heute nur mehr selten angewendete Verfahren wird als „*Feuervergoldung*“ bezeichnet.

Die *Galvanostegie*, wie das Überziehen von Metallen mit anderen mit Hilfe des elektrischen Stromes genannt wird und die ihr nahe verwandte *Galvanoplastik*, wobei durch das gleiche Verfahren getreue Nachbildungen erhalten werden, ist ein ausgedehntes Gebiet der Metalltechnik, mit dem wir uns natürlich auch nur soweit befassen können, um die wichtigsten Grundzüge zu erörtern. Wenn man das Verhalten verschiedener Stoffe gegenüber dem elektrischen Strome untersucht, so wird man finden, daß es nicht gleich ist. Alle Metalle und ihre Legierungen, verschiedene Schwefelmetalle und Superoxyde, Retortenkohle etc. leiten den Strom, ohne dadurch verändert oder zerlegt zu werden, man bezeichnet sie als Leiter erster Klasse. Andere wieder, und zwar sowohl geschmolzene Verbindungen, wie auch Lösungen, leiten den Strom ebenfalls, werden aber gleichzeitig in ihre Bestandteile zerlegt. Man bezeichnet diese Gruppe als Leiter zweiter Klasse oder „*Elektrolyte*“. Eine dritte Gruppe leitet den elektrischen Strom überhaupt nicht, wie Gase, Öle, Paraffin, Kautschuk etc., sie werden „*dielektrische Körper*“ genannt und vielfach in der Elektrotechnik zu Isolationszwecken verwendet.

Die Galvanostegie und die Galvanoplastik beruht nun auf der Eigenschaft des elektrischen Stromes, zusammengesetzte Körper, Elektrolyte, zu zerlegen und ihre Bestandteile abzuscheiden. Diese Zerlegung durch den elektrischen Strom bezeichnet man als „*Elektrolyse*“, die den Strom-Ein- und Austritt vermittelnden Polplatten, die mit der Stromquelle in Verbindung stehen und in den Elektrolyt tauchen, heißen *Elektroden*, man bezeichnet den positiven Pol als *Anode*, den negativen als *Kathode*. Die Erscheinungen der Elektrolyse läßt sich an der Hand der *Arrhenius*-schen *Dissoziationstheorie* folgendermaßen erklären:

Die Salze sind in ihren Lösungen und im geschmolzenen Zustande schon vor der Einwirkung des elektrischen Stromes teilweise in ihre Bestandteile, in „Ionen“ gespalten, und zwar gibt es für jede Lösung ein gewisses, von der Konzentration, der Temperatur und der Natur des betreffenden Salzes abhängiges Gleichgewichtsverhältnis zwischen freien Ionen und nicht zersetzten Salzteilchen, dem die Lösung ebenso zustrebt, wie die im Gleichgewichte befindliche Wage der Mittellage, wenn der Wagebalken daraus abgelenkt wird. Leiten wir nun den Strom ein, so wird die Anode, durch die der Strom eintritt, positiv elektrisch, die Kathode negativ. Die Anode stößt also die positiven Kathionen, zu denen die Metalle und der Wasserstoff gehören, ab, die Kathode zieht sie an. Die negativen Anionen (Säurereste) werden dagegen von der positiven Anode angezogen und von der negativen Kathode abgestoßen, gemäß dem Satze, daß sich gleichartig elektrische Körper abstoßen, ungleichartige anziehen. Die freien Ionen werden mithin an den Elektroden gesammelt, die zwischen den Elektroden vorhandene Lösung wird somit ärmer an freien Ionen und der Gleichgewichtszustand der Lösung wird gestört. Die Lösung hat aber das Bestreben, in diesen Gleichgewichtszustand zurückzukehren und dies äußert sich darin, daß sofort neue Salzteilchen in die Ionen zerfallen.

Die Leitfähigkeit eines Elektrolyten wird mithin um so größer sein, je mehr freie Ionen er enthält. Wir kennen nun stark dissoziierte Salze, deren Lösungen sehr viele freie Ionen enthalten, und solche, die nur schwach dissoziiert sind. Erhöhung der Temperatur der Lösung bewirkt Vermehrung der Ionisierung, auch mit Erhöhung der Konzentration wird die Zahl der freien Ionen steigen, solange sich das Gleichgewichtsverhältnis nicht ändert.

Wichtig ist nun das *Faradaysche* Gesetz, welches besagt, daß die durch den elektrischen Strom in einer bestimmten Zeit ausgeschiedene Menge der Substanz der Stromstärke direkt proportional ist. Wirkt ferner der gleiche Strom auf eine Reihe verschiedener Lösungen, so sind die Gewichte der in jeder Lösung in der gleichen Zeit ausgeschiedenen Elemente ihren Verbindungsgewichten, also jenen Mengen, die miteinander zu Verbindungen zusammentreten — man bezeichnet sie meist als „Atomgewichte“ — proportional.

Leitet man beispielsweise denselben Strom durch drei Zersetzungszellen, die mit Wasser, einer Lösung von Kupfersulfat und von Silbernitrat gefüllt sind, so wird für je 1·01 g Wasserstoff,

der in der ersten Zelle abgeschieden wird, in der zweiten Zelle 31·8 g Kupfer und in der dritten Zelle 107·93 g Silber abgeschieden werden, weil sich die Verbindungsgewichte der drei Elemente Wasserstoff, Kupfer und Silber wie 1·01 : 31·8 : 107·93 verhalten. Hängt man in eine Kupferlösung Kathoden und Anoden aus reinem Kupfer ein, so wird auf der Kathode ebensoviel Kupfer niedergeschlagen, als sich von der Anode auflöst und die Konzentration der Lösung bleibt unverändert. Wird an Stelle der Kathode der mit einem Metalle zu überziehende Metallgegenstand oder die galvanoplastisch nachzubildende leitend gemachte Form (Gipsabguß, Wachsabdruck etc., mit Graphit eingestaubt) in die Lösung gebracht und als Anode eine Platte des niederzuschlagenden

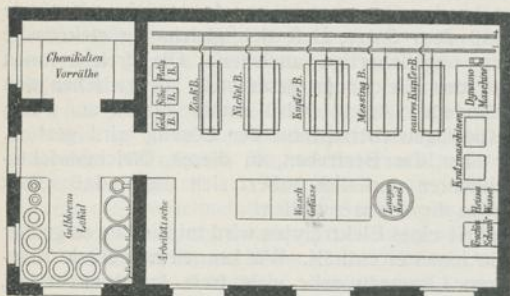


Abb. 37. Grundriß einer Galvanisieranstalt.

den Metalles eingehängt, so schlägt sich auf der Kathode Metall nieder und die Konzentration der Lösung bleibt ebenfalls unverändert, was in den meisten Fällen für den glatten Verlauf des Vorganges sehr wichtig ist.

Als Stromquellen benützt man je nach der zu leistenden Arbeit galvanische Elemente, Thermosäulen, Akkumulatoren oder dynamoelektrische Maschinen. Ohne uns mit ihrer Einrichtung näher befassen zu wollen, sei bemerkt, daß eine unerläßliche Bedingung zum Gelingen der Herstellung von Metallüberzügen auf galvanischem Wege die vollständige Blankheit der zu überziehenden Gegenstände ist. Wir sehen daher in dem in Abb. 37 abgebildeten Grundrisse einer Galvanisieranstalt einen Raum als „Gelbbrennlokal“ bezeichnet, hier wird das Abbeizen der Metallgegenstände, gewöhnlich als „Gelbbrennen“ bezeichnet, unter Verwendung verschiedener Säure- und Salzmischungen, der „Vorbrennen“, „Gelbbrennen“, „Mattbrennen“ etc. ausgeführt. Nach

dem Abbeizen werden die Gegenstände entsäuert und gewaschen und dann in das Bad gebracht, wobei man in größeren Betrieben gleich verschiedene Bäder — Gold-, Silber-, Nickel-, Kupfer-, Messingbäder etc. — vorrätig hat, die den Strom von einer Stromquelle, in der Abbildung einer Dynamomaschine, geliefert erhalten. Die Kratzmaschinen dienen ebenfalls zur Reinigung der Metalloberflächen, es sind dies rotierende Stahldrahtbürsten, mit denen man Oxydschichten etc. entfernt. Schließlich folgt das Polieren der fertig galvanisierten Gegenstände.

Wohl die am häufigsten ausgeführte galvanostegische Arbeit ist das *Vernickeln*, wobei aus geeigneten Bädern Nickel abgeschieden wird. Die Farbe des Nickelniederschlags hängt sehr von der Beschaffenheit des Bades ab, alkalische Nickelbäder geben stets mehr oder weniger dunkle Niederschläge, während ein geringer Säureüberschuß eine rein weiße Farbe des Nickelüberzuges bewirkt. Zur Herstellung der Bäder können verschiedene lösliche Nickelsalze verwendet werden, wie schwefelsaures Nickeloxydul, Nickelchlorid, phosphorsaures Nickeloxydul usf. Ein sehr häufig verwendetes *Nickelbad* besteht beispielsweise aus:

2000 g schwefelsaurem Nickeloxydul,
1000 g Chlorammonium, gelöst in
50 l destilliertem Wasser, versetzt mit
50–100 g Zitronensäure.

Manche Bäder erhalten jedoch auch für bestimmte Zwecke eine kompliziertere Zusammensetzung, so empfiehlt beispielsweise *Langbein* borsäurehaltige Bäder, die eine sehr schöne, reinweiße Vernickelung liefern, doch darf der Borsäurezusatz nicht zu hoch sein, sonst blättert der Überzug leicht ab. Er empfiehlt das Bad folgendermaßen zu bereiten:

600 g schwefelsaures Nickeloxydulammonium,
50 g chemisch reines kohlen-saures Nickeloxydul,
300 g chemisch reine kristallisierte Borsäure,
10–12 l Wasser.

Man kocht zunächst das Nickeldoppelsalz und das kohlen-saure Nickeloxydul solange mit Wasser, bis keine Entwicklung von Kohlensäurebläschen mehr stattfindet und blaues Lackmuspapier nicht mehr gerötet wird, läßt absitzen, gießt vom ungelöst gebliebenen kohlen-sauren Nickel ab, gibt dann Borsäure zu, läßt noch einige Minuten sieden und erkalten. Das Kochen mit Nickelkarbonat hat nur den Zweck, etwa im schwefelsauren

Nickeloxydulammonium enthaltene freie Säure abzustumpfen. Die Reaktion der Lösung ist nach dem Borsäurezusatz sehr stark sauer und darf nicht durch alkalische Zusätze beseitigt werden.

Eine wichtige Regel für die Durchführung galvanostegischer Arbeiten ist es, niemals einen Gegenstand in ein Bad zu bringen, ehe der Stromkreis geschlossen ist, bzw. wenn nicht der Strom sofort, wie der Gegenstand in das Bad gebracht wird, zu wirken beginnen kann. Denn viele galvanische Bäder wirken auch schon bei offenem Stromkreise auf die Metalle ein und es entstehen Niederschläge in Form irisierender Anflüge oder gelber bis brauner Trübungen, wodurch dann das Haften des eigentlichen Metallüberzuges vermindert wird.

Die Temperatur der galvanischen Bäder übt großen Einfluß darauf aus, ob der Niederschlag schnell oder langsam entsteht. Bei einigen, so bei Gold und Platin, muß man sogar hohe Temperaturen anwenden, um den gewünschten Effekt zu erzielen. Für Vernickelung werden Bäder mit Zimmertemperatur verwendet, wenn nötig, muß daher das Bad erwärmt werden.

Ebenso wichtig wie die Temperatur des Bades und die Stromstärke ist auch das Verhältnis zwischen Anode und Kathode, also der Größe der Nickelplatten zur Gesamtfläche der gleichzeitig zu vernickelnden Gegenstände. Dafür gilt der allgemeine Grundsatz, daß die Anodenfläche nach Möglichkeit ebenso groß sei, wie die Oberfläche aller gleichzeitig im Bade befindlichen Gegenstände.

Zum Vernickeln verwendet man entweder gewalzte oder gegossene Nickelanoden, die aus ganz reinem Nickel bestehen müssen. Unlösliche Anoden aus Retortenkohle oder Platin werden gegenwärtig nicht mehr verwendet, weil die Lösung sonst sehr rasch nickelarm und sauer wird, während bei Benützung aus reinem Nickel bzw. dem niederzuschlagenden Metalle bestehender Anoden die Konzentration des Bades nahezu unverändert bleibt. Die Anoden müssen zweckmäßig derart angeordnet werden, daß sie die Gegenstände nach Möglichkeit allseits und gleichmäßig umgeben, nur dadurch werden gleichmäßige und in alle Vertiefungen eindringende Niederschläge erzielt.

Die größte Bedeutung für das Gelingen besitzt aber die Stärke des Stromes. Durch das Eintauchen zweier Platten aus verschiedenem Metall in das Bad wird ein Gegen- oder *Polarisationsstrom* erzeugt, der desto stärker ist, je weiter die beiden Metalle in der Spannungsreihe voneinander entfernt sind, je stärker

also die elektromotorische Kraft ist. Bestehen die Anoden in einem Nickelbade aus Nickel, die Waren aus Kupfer, so wird, weil in der Spannungsreihe Nickel und Kupfer nicht weit entfernt sind, der Polarisationsstrom gering sein. Hängt man Eisenwaren in das Bad, so wird der Polarisationsstrom stärker, am stärksten aber bei Zinkgegenständen, denn das Zink steht als stark elektro-positives Metall vom Nickel weit ab. Da nun der Polarisationsstrom dem in das Bad geleiteten Strome entgegengesetzt gerichtet ist, so wird er durch ihn geschwächt, und zwar um so mehr, je stärker der Polarisationsstrom ist. Diese Erscheinung erklärt auch die Tatsache, weshalb Eisen zur Vernickelung einen stärkeren Strom erfordert als Kupfer, Zink einen stärkeren als Eisen.

Unter Umständen kann der Polarisationsstrom so stark werden, daß er die Wirkung des Hauptstromes vollständig aufhebt und nun selbst wirkt — allerdings dann nicht in dem Sinne, wie es gewünscht wird, sondern umgekehrt. Es wird sich dann auf den zu vernickelnden Gegenständen nicht nur kein Niederschlag bilden, sondern sie werden selbst aufgelöst, wobei sich das Metall, z. B. Kupfer, auf den Nickelanoden niederschlägt.

Um diese Erscheinung zu vermeiden, muß deshalb stets ein Hauptstrom in das Bad geleitet werden, der durch seine genügende Stärke den Polarisationsstrom zu überwinden vermag. Durch Einschalten eines Galvanoskops kann man sich leicht ein Urteil über die Stromstärke und die Stromrichtung bilden, derart, daß ihrer Umkehrung leicht vorgebeugt werden kann. Steht überhaupt nur ein schwacher Strom zur Verfügung, so ist es bei der Vernickelung elektropositiver Metalle, wie Eisen, Zinn und Zink vorteilhafter, sie vorerst zu verkupfern, um dadurch den entstehenden Polarisationsstrom von vorneherein zu schwächen.

Zur *galvanischen Verkupferung* werden Bäder verwendet, die essigsaures oder schwefelsaures Kupfer nebst anderen Bestandteilen enthalten. So ist z. B. ein Verkupferungsbad für Eisen folgendermaßen zusammengesetzt:

- 200 g schwefeligsaurer Natrium,
- 200 g Zyankalium,
- 200 g kohlen-saurer Natrium,
- 200 g essig-saurer Kupfer,
- 150 g kohlen-saurer Ammon,
- 10 l Wasser.

Durch Verwendung geeigneter Bäder läßt sich auch Messing galvanostegisch niederschlagen, ebenso Silber und Gold, wobei meist die leicht löslichen Zyandoppelsalze verwendet werden.

Um genau vorher bestimmte Mengen der Edelmetalle auf den zu versilbernden oder vergoldenden Gegenständen abzuscheiden, bedient man sich der *Roseleurschen Wage*, die folgende Einrichtung besitzt. Der Wagebalken einer empfindlichen Wage (Abb. 38) trägt an einem Ende die Wageschale *S*, an dem anderen einen an einem Bügel befestigten Metallring *R*. An diesem Ring hängen an dünnen Drähten die einzelnen Gegenstände in das Metallbad *B*. Auf derselben Seite des Wagebalkens, an der sich die Wageschale befindet, ist ein Metallstift *m* am Wagebalken angebracht, der in einen Quecksilbernapf *n* taucht. Dieser wird mit dem negativen Pole der Batterie verbunden, während der positive Pol durch eine von der Wage isolierte Klemmschraube mit der Anode *a* (in der Abbildung als einfacher Stab gezeichnet) in leitender Verbindung steht. Diese Wage wird in folgender Weise benützt:

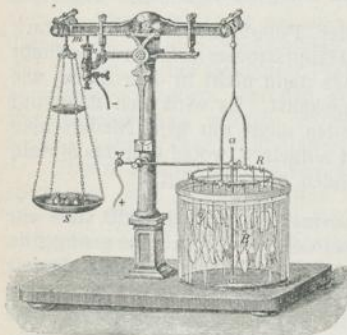


Abb. 38. Roseleursche Wage.

Sobald man die Gegenstände an dem Ring *R* befestigt hat, bringt man die Wage durch Auflegen der Tara auf die Wageschale ins Gleichgewicht. Ist dies erreicht, steht also der Wagebalken horizontal, so taucht der Draht *m* nicht in das Quecksilber, sondern sein Ende befindet sich knapp oberhalb des Quecksilberspiegels. Hierauf legt man jenes Gewicht auf die Wageschale, welches die auf den Gegenständen niederzuschlagende Metallschichte besitzen soll. Dadurch senkt sich die Wage nach der Seite des Gewichtes und nun taucht der Metallstift auch in das Quecksilber bei *n* ein. Der Kontakt des Stiftes mit dem Quecksilber stellt den Stromschluß her und die Metallabscheidung auf den Gegenständen beginnt. Wurde hier soviel Metall niedergeschlagen, als dem aufgelegten Gewichte entspricht, so steht auch der Wagebalken

wieder horizontal, der Stift tritt aus dem Quecksilber aus, der Strom wird unterbrochen und die weitere Abscheidung von Metall hört auf.

Bei großen Gegenständen muß die *Roseleurse* Wage entsprechend stark gebaut sein, was ihre Anwendung erschwert. *Pfannhauser* konstruierte deshalb eine andere Wage, die der beschriebenen gleicht, nur hängen hier an Stelle der Waren Kupferbleche in einer Kupfervitriollösung, die der Strom, ehe er in das Bad eintritt, durchfließen muß. Nach dem *Faradayschen* Gesetze ist die auf diesen Blechen ausgeschiedene Kupfermenge der im Bade abgeschiedenen Metallmenge proportional, weil ja der gleiche Strom in beiden Fällen die Zersetzung bewirkt. Die Wage hat daher nur die Kupferbleche zu tragen und kann dementsprechend viel leichter sein, auch läßt sie sich in einem Nebenraume aufstellen, wo sie von der Einwirkung der Säuredämpfe geschützt ist.

Eine vereinfachte, doch auch minder leistungsfähige Form der Herstellung von Metallüberzügen unter Verwendung des galvanischen Stromes ist die Vernickelung, Versilberung etc. durch *Kontakt*. Hier wird der elektrische Strom dadurch erzeugt, daß man den zu vernickelnden Metallgegenstand in das Bad bringt und mit einem Stabe aus einem anderen Metalle berührt, oder indem man die Gegenstände auf Metallsieben unter häufiger Bewegung in das Bad hält. Für *Rotvergoldung durch Kontakt* verwendet man beispielsweise die folgende warme Lösung:

200 g phosphorsaures Natrium,
35 g schwefeligsäures Natrium,
10 g kohlen-säures Kalium,
4 g Gold als Goldchlorid,
10 g Cyankupfer-Cyankalium,
20 g Cyankalium, 100% ig,
10 l Wasser.

Man bringt die zu vergoldenden, vorher sorgsam gereinigten Gegenstände in dieses Bad und berührt sie mit einem Zinkstabe, wodurch der elektrische Strom entsteht, der das Gold ausfällt. Doch muß man die Berührungsstellen häufig wechseln, damit keine Flecken entstehen und sich der Goldniederschlag gleichmäßig bildet, auch ist der Überzug, der durch Kontakt erzeugt wird, nie so haltbar wie bei den galvanostegischen Verfahren.

Genau so, wie sich blankes Eisen in einer Kupfervitriollösung mit einer Schichte von Kupfer überzieht, wobei gleichzeitig eine

der niedergeschlagenen Kupfermenge äquivalente Menge Eisen in Lösung geht, können auch Metallüberzüge durch das „*Ansieden*“ hergestellt werden. Allerdings sind sie dann nur hauchdünn und sehr wenig haltbar. Um beispielsweise kleine Metallgegenstände mit einem ganz dünnen Silberüberzuge zu versehen, wendet man das „*Weißsieden*“ an. Man bereitet zu diesem Zwecke einen Teig aus

25 g salpetersaurem Silberoxyd, als Chlorsilber gefällt,
1250 g Weinsteinpulver und
1250 g Kochsalz,

indem man die Silbernitratlösung mit Salzsäure fällt, das Chlorsilber auswäscht und mit den angegebenen Mengen Weinsteinpulver, Kochsalz und Wasser zu einem Brei mischt, den man in einem dunklen Glase aufbewahrt, um den die Silbersalze zerlegenden Einfluß des Lichtes auszuschalten. Sollen kleine Gegenstände aus Kupfer oder Messing, die vorher gründlich entfettet und gereinigt werden müssen, weiß gesotten werden, so erhitzt man in einem emaillierten Kessel destilliertes Wasser zum Sieden, gibt eine entsprechende Menge des Teiges hinzu, der sich nahezu löst, und bringt nun die Metallgegenstände in einem Steinzeugsiebe in das Bad, wobei man sie häufig mit einem Glasstabe umrührt.

Die *Feuervergoldung* besteht im wesentlichen darin, daß die zu vergoldenden Bronze- oder Messinggegenstände zunächst ganz blank gemacht und dann mit einer Schichte von metallischem Quecksilber überzogen werden. Dies bezeichnet man als „*Anquicken*“, es geschieht durch Überstreichen mit „*Quickwasser*“, einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul. Hierauf werden sie mit Goldamalgam überzogen, wonach man durch Erhitzen das Quecksilber verflüchtigt. Dem Goldüberzuge wird dann durch Anwendung des „*Glühwachses*“ der gewünschte Farbenton, der innerhalb weiter Grenzen variiert werden kann, erteilt, Stellen, die keinen Hochglanz besitzen sollen, werden mattiert. Das Glühwachs ist ein inniges Gemenge von gelbem Wachs mit feingepulvertem Grünspan und verschiedenen Ingredienzien, z. B. in den folgenden Verhältnissen:

96 Teile Wachs,
48 Teile Rötöl,
2 Teile Kolkothar,
32 Teile Grünspan,
20 Teile Kupferoxyd,

Metallüberzüge und Metallfärbungen.

32 Teile Zinkvitriol,
16 Teile Eisenvitriol,
1 Teil Borax.

Seine Wirkung beruht darauf, daß Goldlegierungen entstehen, die verschiedene Färbung besitzen.

Ein ebenso ausgedehntes wie interessantes Gebiet ist das Überziehen von Metallen mit Metallverbindungen zum Zwecke der Veränderung und Verschönerung des Aussehens, kurzweg „Färben der Metalle“ genannt. Man erzielt solche Metallfärbungen im allgemeinen durch Herstellung gefärbter Verbindungen auf der Metalloberfläche, wozu man verschiedene Chemikalien verwendet. So dient z. B. zum Brünieren der Gewehrläufe, Säbelscheiden usf. sehr häufig Wismutchlorid oder Antimonchlorid, man verwendet — um nur eine der zahlreichen Vorschriften anzuführen — eine Mischung, bestehend aus

2 g Wismutchlorid,
12 g Salzsäure,
10 g 95% igem Weingeist,
100 g Wasser.

Auch Eisen- und Kupferverbindungen werden zu demselben Zwecke benutzt.

Sehr wichtig sind die Verfahren, deren man sich zur „Patinierung“ der Bronze bedient. Der Luft ausgesetzt, überziehen sich Bronzestatuen im Laufe der Zeit mit einer braunen bis grünen Schichte, die an antiken Bronzegegenständen besonders schön ausgebildet ist und als „Patina“ oder „Edelrost“ bezeichnet wird. Diese Patina besteht im wesentlichen aus basisch-kohlensaurem Kupferoxyd, bildet sich jedoch nur in reiner Luft und vor allem solcher, die weder Schwefelwasserstoff, noch schwefelige Säure enthält. Seit allgemein die fast immer schwefelkieshaltige Steinkohle zur Heizung verwendet wird, sind daher die Bedingungen zur Bildung der Patina wenigstens in den Großstädten nicht mehr vorhanden und man ist daher bestrebt, den Denkmälern auf künstlichem Wege das edle Aussehen alter Meisterwerke zu verleihen. Dies erreicht man durch Behandlung mit verschiedenen Patinierungsflüssigkeiten, die teils sauer, teils alkalisch sind. Die sauren enthalten Oxalsäure, Essigsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure etc., die alkalischen Ammoniak oder kohlensaures Ammon. Die durch Säuren hervorgerufenen Überzüge sind anfangs weniger kristallinisch, zuerst blaugrün, später grünspanartig, jedoch gegen Wasser weniger widerstandsfähig. Jene,

die durch ammoniakalische Flüssigkeiten hervorgerufen werden, besitzen ein mattes, erdiges Aussehen und eine blaugrüne bis schwarzgrüne Farbe. Gelbgrüne Töne entstehen, wenn Chlorammon der Lösung zugesetzt wird, während Kupfernitrat und Kupferazetat mehr blaugrüne Färbungen liefern. Will man eine gelbgrüne Färbung in blaugrün verwandeln, so darf man nur nachträglich eine Ammonkarbonatlösung anwenden.

Eine *blau-grüne Patina* erzielt man beispielsweise durch Erhitzen der Bronzegegenstände in der folgenden Lösung:

500 g Wasser,
2·5 g Sublimat,
8·6 g Salpeter,
5·6 g Borax,
11·3 g Zinkoxyd,
22·5 g essigsäures Kupferoxyd.

Das Gebiet der Metallfärbungen ist sehr ausgedehnt und es lassen sich nicht nur Eisen und Bronze, sondern eigentlich alle Metalle fast in jeder beliebigen Farbe durch geeignete Behandlung färben. Um Zinkgegenstände beispielsweise *dunkelblau* zu färben, taucht man sie in ein Bad aus

60 g Nickelchlorid,
60 g Salmiak und
1 l Wasser;

um sie *goldgelb* zu färben, wendet man ein heißes Bad, bestehend aus je 100 g Kupfervitriol, chloresurem Kalk und schwefelsaurem Nickeloxydulammonium, gelöst in 10 l Wasser, an. *Patina* läßt sich *auf Zink* durch Aufreiben einer Mischung von

15 Teilen Grünspan,
10 Teilen Weinstein und
30 Teilen kristallisierter Soda,

die man mit Pfeifenton verdickt hat, erzeugen, und eine *kupferrote* Bronzierung erhält man durch Anwendung einer Kupferchloridlösung, die mit soviel Ammoniak versetzt wird, daß sich der anfangs entstehende Niederschlag wieder löst.

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 usw. 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 Entwicklung 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 Entwicklung 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 hochwertiger Verbindungen, deren Darstellung wir nun besprechen wollen.

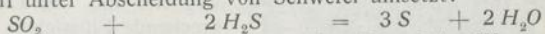
Der Schwefel kommt in der Natur sowohl gediegen, als in Form zahlreicher Verbindungen vor, unter denen die schwefelhaltigen Erze (Schwefelkies, Zinkblende etc.) und die Salze der Schwefelsäure, wie z. B. Gips, die wichtigsten sind. In vulkanischen Gegenden werden ferner auch Exhalationen von Gasen, die 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 Schwimmsandschicht durchörtert werden müßte. Frasn ging daher in der Weise vor, daß er drei ineinander steckende Röhre bis in das Schwefellager niedertrieb und durch den Zwischenraum zwischen dem ersten und zweiten Röhre 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 Röhre eintritt, in dem Zwischenraume zwischen dem zweiten und dritten Röhre 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:

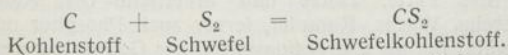


Schwefelige Säure Schwefelwasserstoff Schwefel Wasser.

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:



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

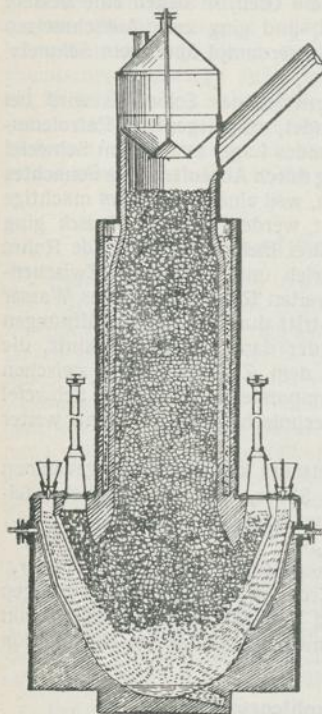


Abb. 39. Ofen zur Darstellung von Schwefelkohlenstoff nach Taylor.

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

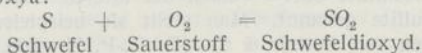
Taylor konstruierten Ofen befinden sich die Elektroden am Fuße eines mit kleinen Koksstückchen gefüllten Schachtes, die Kohle wird von oben eingetragen. Der geschmolzene Schwefel fließt durch besondere Kanäle in ein Becken unterhalb der Kohle, umgibt die Elektroden, wird verdampft und steigt in Dampfform 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.

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

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*:



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 Wärmentwicklung vonstatten geht, verläuft nach dem folgenden Schema:



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.

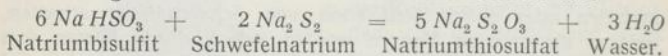
Die schwefelige Säure löst sich sehr leicht in Wasser, 1 l vermag bei 20° nahezu 40 l zu lösen. Durch Druck oder starke Abkühlung wird die schwefelige Säure flüssig, die wasserfreie, flüssige Säure greift Eisen nicht an und kann daher in Stahlflaschen versendet werden.

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 Ausschweifen 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

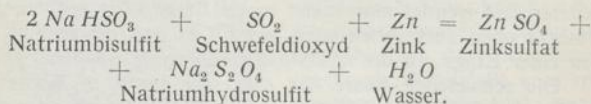
Säure in Türme geleitet wird, die mit Kalkstein gefüllt sind, während von oben Wasser herabrieselt. *Kalziumsulfid* $CaSO_3$ wird in großen Mengen zur Herstellung des Zellstoffes in der Papierfabrikation verbraucht. *Natriumbisulfid*, ein ebenfalls häufig angewendetes Salz der schwefeligen Säure, besitzt die Formel $NaHSO_3$ und wird meist durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Sodalösung dargestellt.

Sehr wichtig sind auch die Salze der *unterschwefeligen Säure* $H_2S_2O_3$, 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 Natriumbisulfid dar:



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, Silber-salze unter Bildung leicht löslicher Doppelsalze zu lösen.

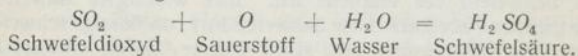
Hydrosulfite sind die Salze der *hydroschwefeligen Säure* $H_2S_2O_4$, die in neuerer Zeit auch in fester Form dargestellt werden. Man erhält sie z. B. nach dem Verfahren von *Bernthsen* durch Reduktion einer mit Schwefeldioxyd versetzten Lösung von Natriumbisulfid mit Zink:



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:



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 Kork 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.

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, wo-

durch 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.

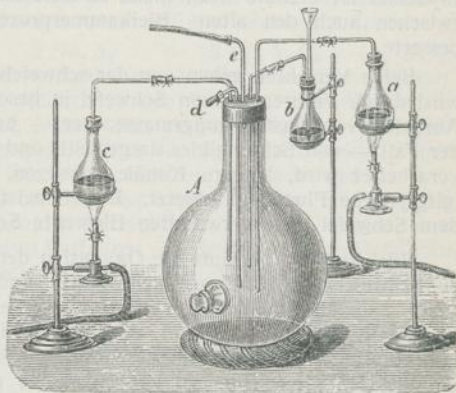
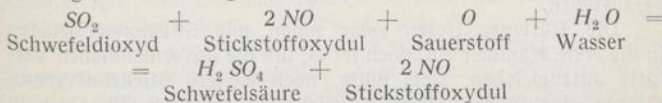


Abb. 40. Laboratoriumsapparat zur Veranschaulichung des Bleikammerprozesses.

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 Stickstoffdioxid 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 Bleikammerprozeß überhaupt nicht beteiligt. Man kann mithin den Vorgang der Schwefelsäurebildung durch die folgende Gleichung darstellen:



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 m³ 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 Schlotte 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 Wasserdampf eintritt usw. In der letzten Kammer ist dann meist keine schwefelige Säure mehr vorhanden, dagegen ist sie mit den rotbraunen Dämpfen des Stickstoffdioxides erfüllt. Zur Wiedergewinnung dieser „Salpetergase“ dient der Gay-Lussacturm.

Der *Gay-Lussacturm* ist ähnlich dem Gloverturne 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 Gloverturn.

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 neuerer 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 Kontaksubstanz 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 Temperatur-optimum 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 platinieren Asbest bis zu 99% der vorhandenen schwefeligen Säure in Schwefeltrioxyd übergeführt. Der Prozeß verläuft folgendermaßen:

$$2 \text{SO}_2 + 3 \text{O}_2 = 2 \text{SO}_3 + 2 \text{O}_2$$

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, öltartige, 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 Nitroglycerins, 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.

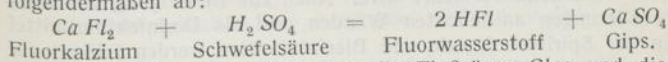
Die jährliche Produktion an Schwefelsäure ist daher heute auch ganz gewaltig und kann mit rund 5 Millionen Tonnen veranschlagt werden. Die Schwefelsäure wird meist in starkwandigen Glasballons, die mit Weidengeflecht umgeben sind, versendet.

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 Chlors 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:



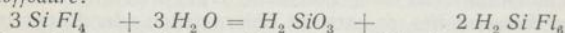
Da der Fluorwasserstoff oder die Flußsäure Glas und die meisten Metalle sehr heftig angreift, wird die Zersetzung in Bleigefäßen ausgeführt, das entweichende Gas wird in Wasser aufgefangen. Man bewahrt die Flußsäure in Gefäßen aus Blei, Hartgummi, Guttapercha oder Eisen auf, verwendet wohl auch Glasgefäße, 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 Wachsschicht entfernt, worauf die Ätzfiguren sichtbar werden.

Andere Verwendungsarten der Flußsäure beruhen auf den antiseptischen Eigenschaften, so wird sie nach dem *Effronts*chen 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*:



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 *Kesslerschen* Fluat, 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 Silikofluat verwendet. „*Keramyll*“, 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.

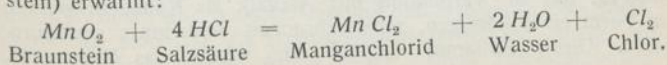
Unter allen Chlorverbindungen besitzt technisch wohl die *Salzsäure* oder der *Chlorwasserstoff* die größte Wichtigkeit. Sie wird in bedeutenden Mengen bei der Darstellung der Soda nach dem *Leblancschen* Verfahren durch Zerlegung von Chloratrium durch Schwefelsäure erhalten. Die entweichenden Dämpfe werden in Wasser aufgefangen, das ansehnliche Mengen Salzsäuregas zu lösen vermag, und zwar um so mehr, je niedriger 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 Lötlwasser 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:



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:

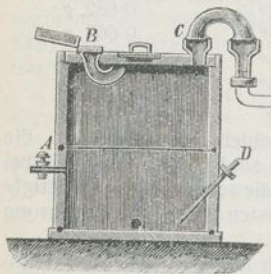
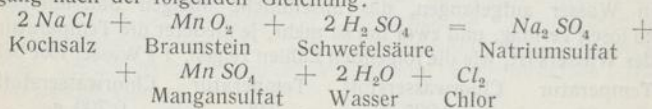


Abb. 41. Gefäß zur Entwicklung von Chlorgas.

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 *Weldon'schen 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 Überschuß 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 Luft-sauerstoff 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 Elektrolyse kann nach zwei Verfahren geschehen, entweder wird Salzsäure der Elektrolyse unterworfen oder wässrige 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 Procente Kohlensäure, was bei der Chlorkalkfabrikation störend wirken würde.

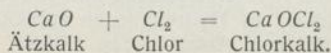
Bei dem *Quecksilberverfahren* dient das Quecksilber als Kathode, es nimmt das Natrium als Amalgam auf und gibt es an einer anderen Stelle wieder ab, und zwar an Wasser als Alkalihydrat. Die in der Nebenzelle entstehende Ätzlauge ist daher auch völlig chlorfrei und liefert beim Kalzinieren ein sehr reines 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 Flüssigkeitsschicht 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.

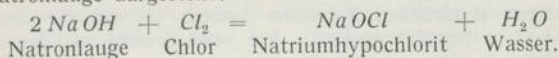
Chlor läßt sich durch Druck und Abkühlung leicht verflüssigen und wird in Stahlflaschen, neuerdings sogar in Kesselwagen versendet. Es dient als Bleichmittel, zu Oxydationszwecken, zur Darstellung von Chlorkalk usw.

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



Man bringt den Ätzkalk in Kammern aus Steinzeug oder geteerten Sandsteinplatten und leitet Chlor ein, das unter Wärmeentwicklung 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:



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.

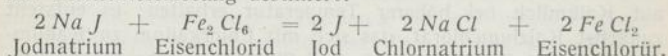
Brom, im freien Zustande ein flüssiges, dunkelrotbraun gefärbtes Element von widerlichem Geruche, kommt im Meerwasser vor, wird aber gegenwärtig aus den Endlaugen der Verarbeitung der Staßfurter Kalisalze dargestellt. Seine Darstellung geschieht analog der des Chlors, indem man die bromnatrium- und bromkaliumhaltigen 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.

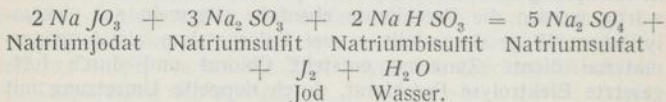
d) Jodverbindungen.

Jod kommt einerseits im Meerwasser vor und reichert sich in den Sealgeln und Tangen an, andererseits 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:

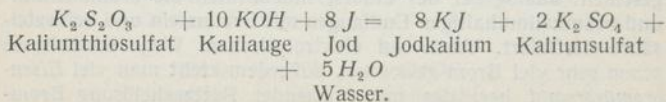


Durch Sublimation wird dann das Jod gereinigt, es bildet violett schimmernde Schüppchen, die sich erhitzt in violetten Dampf verwandeln.

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



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:



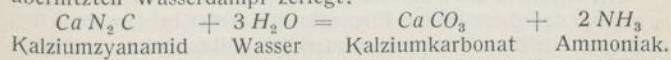
Jod wird zu photographischen Zwecken, als Arzneimittel, zur Darstellung gewisser Teerfarben etc. verwendet. Die Hauptmenge wird aus den Mutterlaugen der südamerikanischen Salpeterwerke dargestellt.

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 Schiefen durch Vergasung unter Zuführung von Wasserdampf nach dem Verfahren von *Mond*, ebenso aus Torf nach dem von *Frank* und *Caro* angegebenen 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:



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 Titanitrid, 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

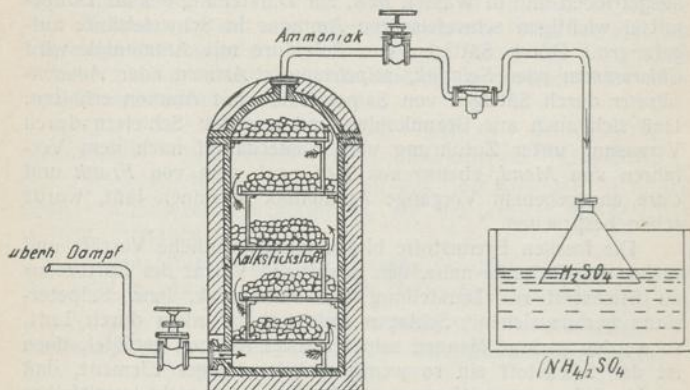


Abb. 42. Apparat zur Gewinnung von Ammoniak aus Zyanamid nach *Frank*.

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 *Haberschen* Zahlen eine auffallende Abweichung von den Gleichgewichtszahlen zeigten, welche sich gemäß dem berühmten, von *Nernst* aufgestellten „Wärmethorem“ 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 Ammoniaks 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 Wärmereneration bedingten Vorteile nicht mehr entscheidend ins Gewicht fallen, sondern daß es in diesem Falle genügt, kontinuierlich unter Druck zu arbeiten, ohne gleichzeitig eine Wärmereneration 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 Ammoniak-katalyse 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 Ammoniak-katalyse 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 cm³ 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 gewährleisten. 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 — hauptsächlich 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. Verfäht 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 hochoerhitzten 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 welchem 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 Ammoniak-katalyse 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 $\frac{0}{00}$ 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.

Andererseits 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 Adhichary*), 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 Ammoniakatalyse 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 betragen 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:

Ammoniak.

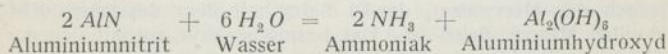
Jahr	Weltproduktion in t	Preis pro t M.	Wert total Million. M.	Steigerung
1902	543.000	241	131	1908 bis 1911 329.000 t, also Jahresdurchschnitt 110.000 t (gleich Stickstoff [20·5% ger.] zirka 22.500 t) im Wert von zirka 30·6 Millionen Mark.
1908	852.000	237	202	
1909	978.000	230	225	
1910	1,111.800	248·5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



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 Stickstoffstrom 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 kohlenstofffreiem 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:



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 Entwicklungsmöglichkeiten 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 kohlen-saure Natrium, die bekannte Soda, ferner das Ätznatron, das schwefelsaure Natrium und eine Reihe von Stoffen, wie Natrium-superoxyd, 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 über-troffen, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Kochsalz.

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. Ma- nesiumkar- bonat	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 Reservoirien 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 *Pickschen 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-

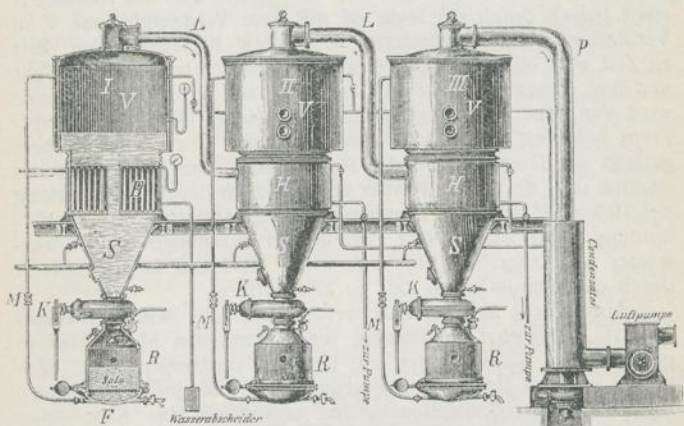


Abb. 43. Verdampfapparat für Salzlösungen nach Pick.

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

Wird der erste Körper des Systems durch den Retourndampf 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 aufruhet. Der untere Teil des Raumes R steht jedoch durch ein Rohr M mit dem Verdampfraum 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 Verdampfraum des ersten Körpers gelangt der Dampf durch das Rohr L nach dem Heizraum des zweiten usw., 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.

Kohlensäure 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 Haushaltzwecken 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 1791 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 Leblanc'schen Verfahren* zerfällt in die folgenden Einzelprozesse:

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

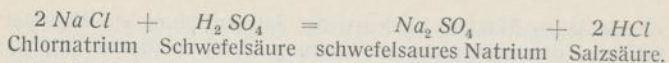
Überführung des Sulfats in kohlensaures Natrium durch Glühen mit Kohle und Kalk.

Reinigung der Rohsoda und Kalzinieren.

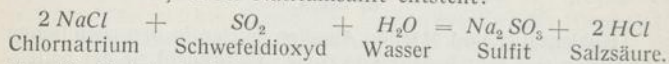
Wiedergewinnung des Schwefels aus den Rückständen der Fabrikation.

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

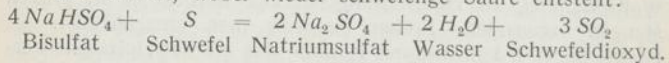
Natriumverbindungen.



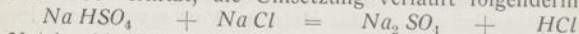
Die Salzsäure wird, wie im vorhergehenden Abschnitte besprochen, aufgefangen und kondensiert, das fertige Sulfat wird aus den Öfen gekrückt und ist dann gleich zur weiteren Umwandlung in Soda geeignet. In neuerer Zeit hat man auch versucht, die Reaktion so zu führen, daß an Stelle der teureren Schwefelsäure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



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



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:

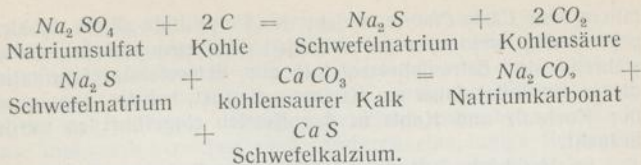


Natriumbisulfat Kochsalz Natriumsulfat Salzsäure.

Zur Ausführung dieses wichtigen Prozesses, der gegenüber dem alten Sulfatprozeß viele Vorteile besitzt, dient der *Oehlertsche* 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 kohlen-saures Natrium geschieht, indem man es mit Kohle und kohlen-saurem Kalk erhitzt. Dabei spielen sich zwei Prozesse ab, indem zunächst das Natriumsulfat zu Schwefelnatrium reduziert wird, worauf sich dieses mit dem kohlen-sauren Kalk zu Natriumkarbonat und Schwefelkalzium umsetzt:

Soda.



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

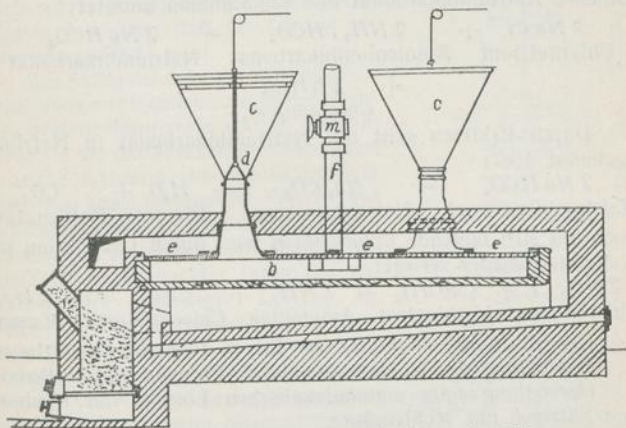


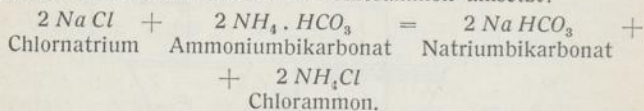
Abb. 44. Muffelöfen zur Sulfatfabrikation nach Oeh'er.

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.

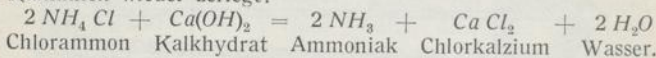
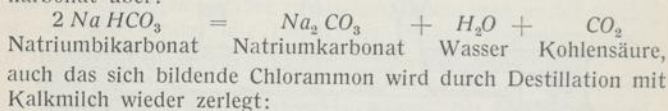
Ein Übelstand der Sodaerzeugung nach dem *Leblanc*'schen Prozesse waren die *Rückstände*, die nach dem Auslaugen der Schmelze hinterbleiben. Sie enthalten den gesamten, in den Prozeß eingeführten Schwefel, und zwar als Polysulfide an Kalk gebunden, der sich an der Luft unter der Einwirkung der Kohlensäure 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:



Durch Erhitzen geht das Natriumbikarbonat in Natriumkarbonat über:



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.

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 durchlöchernten 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 *Solvayprozeß* 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

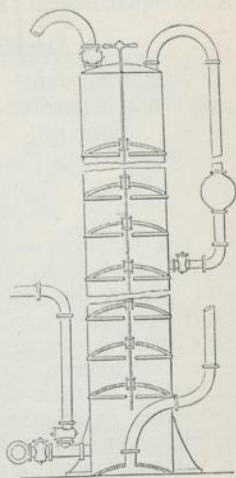
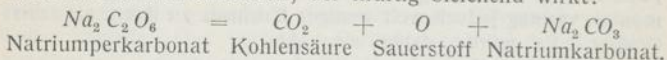


Abb. 45. Kolonnenapparat zur Ammoniak-soda-Fabrikation.

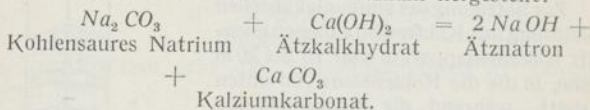
in geschlossenen Gefäßen Kohlensäure auf Kristallsoda einwirken läßt.

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:



c) Ätznatron und Natriumsuperoxyd.

Ätznatron wurde früher ganz allgemein durch Umsetzung zwischen kohlen-saurem Natrium und Ätzkalk hergestellt:



Die Lösung von Ätznatron wird vom kohlen-sauren 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 Ätznatron-lauge 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 kohlen-säurefreien 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 wasser-dichten Blechbüchsen, die in einer mit einem verlöteten Blecheinsatze ausgestatteten starken Holzkiste verpackt sind, versendet werden.

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 Farbnuancen 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, kohlen-saurer 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

Verarbeitung der Kalisalze.

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%

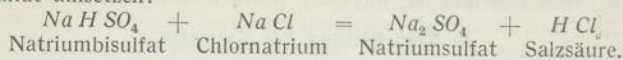
Der *Carnallit* wird in heißer Endlauge gelöst und kristallisieren gelassen, man gewinnt dadurch ein niedriggradiges Chlorkalium mit 80 bis 85% Kaliumchlorid und nach der Weiterverarbeitung schließlich ein hochgradiges Produkt, das 90 bis 98% Kaliumchlorid enthält.

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 $MgSO_4 + 7HO$ 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 *Carnallit* 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:



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

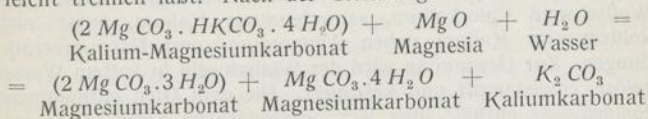
Die *Endlaugen* der Verarbeitung der Kalisalze enthalten etwa 28 bis 29% Chlormagnesium neben 0.30 bis 0.31% Magnesiumbromid. Sie dienen meist zur Gewinnung von Brom, durch Eindampfen auf das spezifische Gewicht 1.4 kristallisiert *Magnesiumchlorid* mit 6 Molekülen Wasser aus. Chlormagnesium findet jedoch 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 *Leblancs*chen 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 *Leblancs*chen 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, $MgCO_3 \cdot HKCO_3 + 4 H_2O$. 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:



ist eine bestimmte Magnesiamege erforderlich, die man aber überschreiten muß, weil sich sonst leicht basisches Karbonat bildet. Wenn man die doppelte der berechneten Magnesiamege 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 abgetrennt 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 kohlen-saures Kalium neben Ammonium- und Natriumverbindungen. Zur Gewinnung wird der Wollschweiß in kaltem Wasser gelöst, eingedampft und kalzinert. 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 kohlen-saurem 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 abscheidet.

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.²⁵

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*“ geheißt. Nach der Tiefe geht sie in eine andere Schichte über, in der neben Sulfaten Chlornatrium und Chlormagnesium überwiegen und in der auch schon einige Procente 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 kohlen-sauren 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:

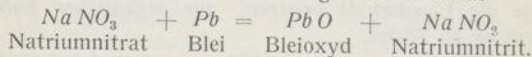
Salpetersaures Natrium	95.0%
Chlornatrium	2.0%
Sulfate	0.6%
Unlösliches	0.1%
Feuchtigkeit	2.3%

Die eigentümlich schmutziggroße, 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 erheblicher 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-

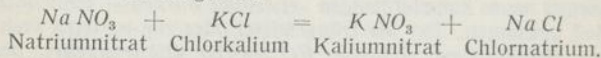
salpeterfabriken geliefert wird, für die das Nitrit ein unerwünschtes Nebenprodukt bildet, wird es nach dem *Bleischmelzverfahren* gewonnen. Es wird derart durchgeführt, daß der Salpeter in Kesseln geschmolzen und dann Blei langsam eingetragen wird. Die Reaktion verläuft nach dem folgenden Schema:



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:



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.

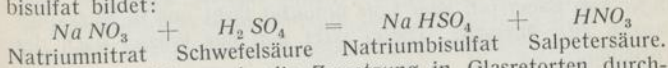
c) Ammoniumnitrat.

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 Gegensatz 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.

d) Salpetersäure.

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



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:

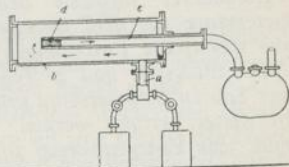
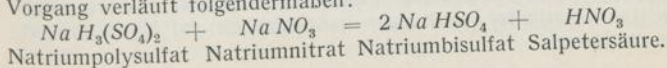


Abb. 47. Ostwalds Apparat zur Darstellung von Salpetersäure aus Ammoniak.

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	Volumprocente 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 mittelst geeigneter Kühlung das Gasmisch 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 *Birke-land* 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 geling 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 tangentielle 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.

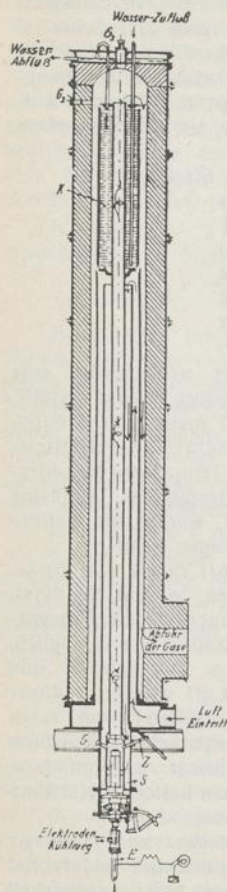


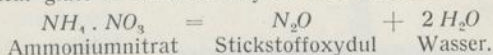
Abb. 48. Ofen nach Schönherr und H. Berger zur Gewinnung von Salpetersäure.

Dieser Vorgang kann durch das Schauloch G, 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 Rückersetzung des gebildeten Stickoxyds weitgehend vermieden wird. Endlich gelangen die Reaktionsgase in den äußeren Mantel und werden zur weiteren Oxydation zu Stickstoffdioxid abgeleitet. Die zweite Elektrode wird bei G₂ eingeführt und mit der inneren Röhre in Verbindung gebracht.

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 Paulingprozeß 71 Kilowattstun-

den, das Verfahren von *Birkeland* und *Eyde* 62, der *Schönherr*-prozeß 59, die *Kalkstickstoff*erzeugung 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:



Das Gas wird gereinigt, indem man es durch Wasser, Eisen-*vitriollösung* 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 abgebarer Form enthalten. Wird der Sprengstoff durch Erwärmung, Schlag oder Stoß zur Explosion gebracht, so oxydiert dieser Sauerstoff die gleichzeitig vorhandenen oxydierbaren Stoffe unter bedeutender Wärmeentwicklung, 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 abgebarer 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 Schläge 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 zerreißlich 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 aufgehängt.

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.

Das Mengen der Bestandteile des Pulvers geschieht in Mengtrommeln aus Leder, es muß ungenügend 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.

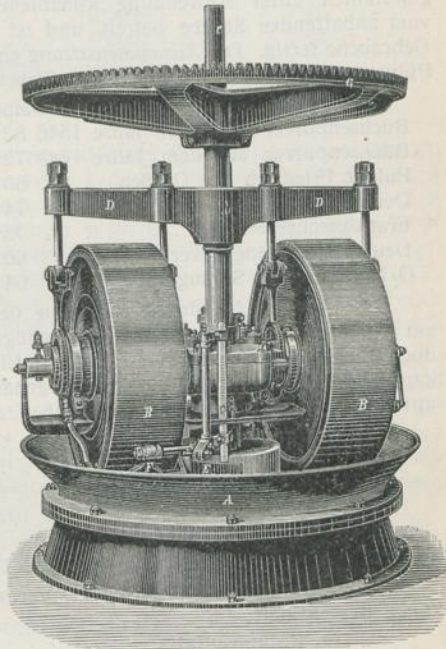


Abb. 40. Läuferwerk, System Gruson.

Sprengstoffe.

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

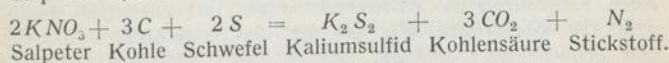
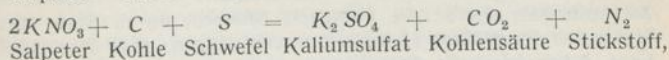
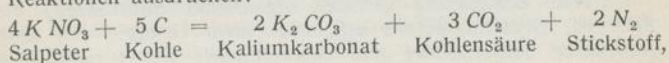
Schwarzpulver.

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:



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:

Sprengstoffe.

	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.

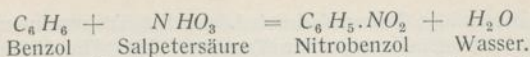
Pulverähnliche Mischungen enthalten Ersatzstoffe für den Kaliumsalpeter, wie z. B. Natronsalpeter, Barytsalpeter oder salpetersaures Ammon, sie bestehen aus Gemengen von Kaliumchlorat mit Salpeter, Schwefel, Harz usf. Auch die Kohle kann durch zahlreiche Substanzen, wie Sägemehl, Kleie, Stärke ersetzt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

b) Nitroverbindungen.

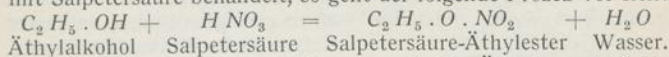
Eine weit größere Bedeutung als das alte Schwarzpulver besitzen heute die Nitroverbindungen als Sprengstoffe, weil sie viel größere Wirkungen zu äußern vermögen. Sie dienen fast allgemein für Kriegszwecke und werden auch in der Sprengtechnik weitgehend verwendet. Auch die modernen „rauchlosen“, richtiger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

Durch Behandlung gewisser organischer Substanzen, wie Zellulose, Glycerin, 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_6H_6 , der Nitrierung unterworfen, so verläuft der folgende Prozeß:



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:



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 Abstände 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.

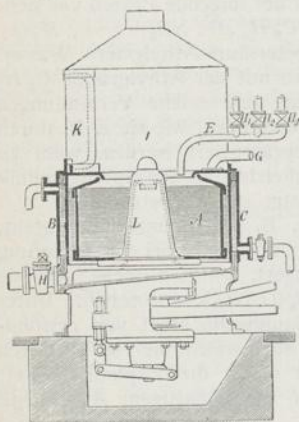


Abb. 50. Nitrierzentrifuge von Selwig und Lange.

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 Washwasser wird meist etwas Pottaschelösung zugesetzt, um die Säure zu neutralisieren.

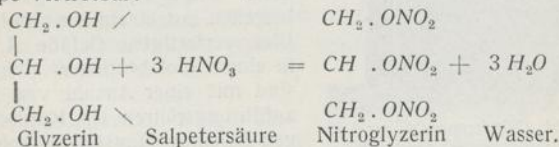
Zur Herstellung *gepreßter Schießbaumwolle*, wie sie z. B. als Ladung für Torpedos verwendet wird, muß die Schießbaumwolle zunächst gründlich zerkleinert werden, was in „Holländern“ geschieht, sie besitzen die gleiche Einrichtung wie jene, die man zur Papierfabrikation verwendet. Hier wird die Schießbaumwolle 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 (Zellulose-tetranitrat, 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 Nitroglycerins dienende *Glycerin*, 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:



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

Läßt man hochkonzentrierte Salpetersäure auf wasserfreies Glycerin einwirken, so wird zwar anfangs nur Tri-Nitroglycerin

gebildet, aber bei fortschreitender Reaktion entstehen auch Di- und Mono-Glycerin, 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.

Die *Nitriersäure*, ein Gemisch von etwa 5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und 3 Teilen Salpetersäure, wird in den Nitroglycerinfabriken 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 Glycerin, 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 gefertigten Gefäße *A*, das in einem Holzbottich *B* steht; sie sind mit einer Anzahl von Luftzuführungsröhren *D*, Kühlschlangen *C*, einem Dunstabzugsrohre *F*, Thermometer *E* und Einlaufrohren für die Säure *G* und Glycerin *H*

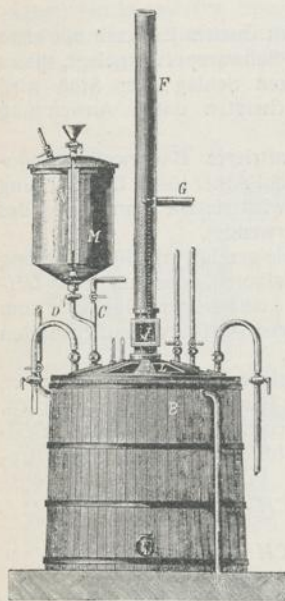


Abb. 51. Nitrierapparat zur Darstellung von Nitroglycerin.

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 Ablaufstutzen 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, sofern 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 Glycerin wird tropfenweise in das abgekühlte Säuregemisch einfließen gelassen, wobei die Temperatur 30° nicht überschreiten darf. Zur Aufnahme des Glycerins dient der mit der Ablesevorrichtung *N* versehene schmiedeeiserne Zylinder *M*, in den durch *O* Druckluft eingelassen wird. Sie preßt das Glycerin 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-Rohrmannschen* Plattenturm absorbiert.

Nach beendeter Nitrierung wird das Nitroglyceringemisch behufs Trennung des Nitroglycerins 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

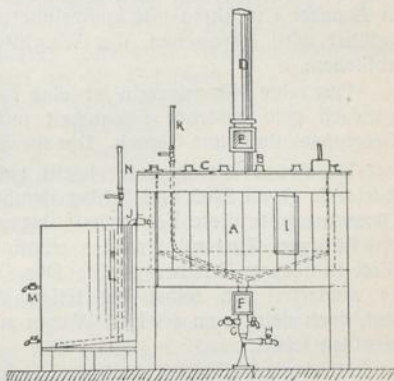


Abb. 52. Scheidetrichter zur Nitroglycerinfabrikation.

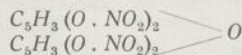
Schauglase *E* versehene Röhre *D* abziehen. Durch den Deckel reicht ein Thermometer in die Flüssigkeit, ferner ist ein Rohr zum Zuließenlassen des vom Nitrierapparate kommenden Gemenges vorhanden. Das an der tiefsten Stelle anschließende Rohr trägt das Schauloch *F* und setzt sich in das Rohr *G* fort,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

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

Das reine Nitroglycerin 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 Trinitroglycerin leicht gefriert und im gefrorenen Zustande gegen Stoß und Schlag ziemlich empfindlich ist, andere Glycerinnitrate 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 *Tetranitroglycerin*



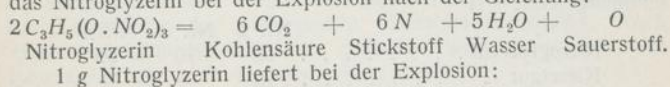
das durch Nitrieren von Diglycerin dargestellt wird. Das *Diglycerin* entsteht durch Polymerisation von 2 Molekülen Glycerin und Austritt von einem Molekül Wasser. Es genügt, wenn das zu nitrierende Glycerin einen Zusatz von 20 bis 25% Diglycerin erhält, um ein gegen Kälte genügend unempfindliches Nitroglycerin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

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

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

Das Nitroglycerin 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 *Vielle* zerfällt das Nitroglycerin bei der Explosion nach der Gleichung:



bei Nullgrad und 760 mm, es entstehen sonach 467 cm³ Gase; der Gasdruck beträgt rund 10.000 Atmosphären.

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

Gurdynamite oder kurzweg *Dynamite* genannt, werden durch Mengen von Nitroglycerin mit Kieselgur (Diatomeenerde) hergestellt, meist wird 1 Teil Kieselgur mit 3 Teilen Sprengöl gemengt. Ist alles Nitroglycerin 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 Nitroglycerin zur Explosion bringen, hält aber das Nitroglycerin so fest, daß es selbst durch starken Druck nicht ausfließt.

Das Dynamit gehört zu den nitroglycerinhaltigen 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, andererseits

Sprengstoffe.

wird für bestimmte Zwecke Wert darauf gelegt, gerade das Umgekehrte zu erreichen, d. h. die Explosion des Sprenggötes 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 explosives 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:

Nitroglycerin	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 Nitroglycerin und Kollodiumwolle mit einem Zusatz von 1 bis 2% Anilin oder Diphenylamin. *Cordit* enthält:

Nitroglycerin	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 aromatischen 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 wichtige 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

Ferrozyanverbindungen.

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 indifferenten Körper vermieden werden. Je reiner das meist verwendete Raseneisenerz ist, desto höher wird der Gehalt der für die chemische Technik so hoch-

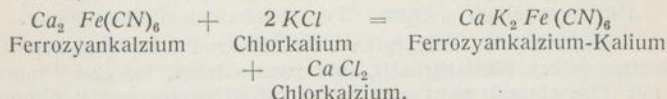
wichtigen Stoffe in der ausgenutzten Reinigungsmasse sein. Allerdings geht ein Teil der wertvollen Bestandteile verloren, wenn man die gebrauchte Masse nicht gleich verarbeitet oder sie, wie es früher häufig geschah, im Freien, ohne Schutz gegen Regen, lagern ließ. Durch Lagerung in hohen Haufen kann 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 Ferrozyankaliumlaugen zunächst eingedampft und dann entweder noch warm oder auch in der Kälte mit der berechneten Menge Chlorkalium versetzt:



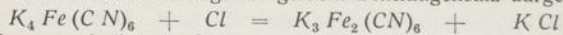
Das sich ausscheidende Doppelsalz wird abfiltriert und von der Mutterlauge durch Auswaschen befreit. Durch Kochen mit einer Lösung von Kaliumkarbonat wird dann das Doppelsalz in Blutlaugensalz, Ferrozyankalium, übergeführt.

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 besorgte. 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 Zyanschlämme 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:



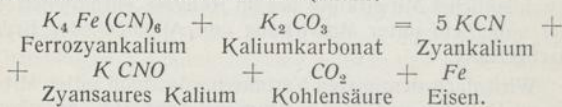
Ferroyzankalium Chlor Ferrizyankalium Chlorkalium.

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.

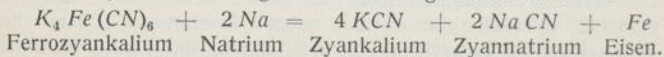
Über die Darstellung blauer Farbstoffe aus Ferro- und Ferrizyankalium (Berlinerblau etc.) wird im Abschnitte „Mineralfarben“ die Rede sein.

b) Zyanalkalien.

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

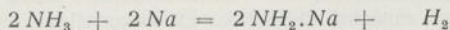


Setzt man gleichzeitig Kohle zu, so wird ein Teil des zyansauren Kaliums zu Zyankalium reduziert. In jenen Fällen jedoch, wo ein Gehalt des Zyanalkaliums an Zyannatrium nicht störend wirkt, wird die Umsetzung am besten mit metallischem Natrium durchgeführt. Man schmilzt das Ferroyzankalium mit Natrium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



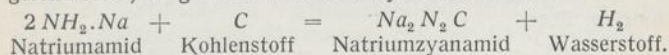
Aus *Melasseschlempe* lassen sich Zyanverbindungen durch trockene Destillation darstellen, wobei sich die in der Schlempe enthaltenen stickstoffhaltigen organischen Verbindungen, wie Betain, Trimethylglykokoll etc. bei etwa 1000° unter Bildung von Blausäure spalten.

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 Silberscheidungsanstalt zu Frankfurt a. M. ausgeführt. Man stellt zunächst durch Über- oder Durchleiten von trockenem Ammoniak durch geschmolzenes Natriummetail Natriumamid her:

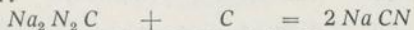


Ammoniak Natrium Natriumamid Wasserstoff.

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

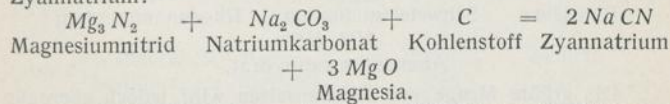


Wird das Natriumzyanamid mit Kohlenstoff bei 750 bis 800° geschmolzen, so nimmt es Kohlenstoff auf und geht in Zyanatrium über:



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 Titanitrid oder Magnesiumnitrid möglich, Magnesiumnitrid liefert z. B. durch Erhitzen mit Natriumkarbonat und Kohle Zyannatrium:



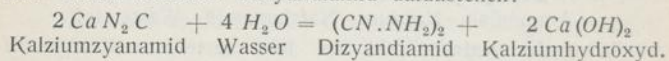
Die größte Bedeutung für die Darstellung von Zyaniden aus Luftstickstoff dürfte jedoch der *Kalkstickstoff* erlangen, dessen Verwendung zur Gewinnung von Ammoniak wir schon gedachten. Er wird aus Kalziumkarbid durch Überleiten von Stickstoff erhalten, kann aber auch direkt und in einer Operation aus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

Zyanverbindungen.

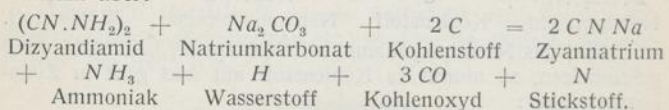
Kalkstickstoff ist Kalziumzyanamid CaN_2C . Er enthält, da der technische Kalkstickstoff unrein ist, 19 bis 24% Stickstoff und etwa im Mittel:

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:

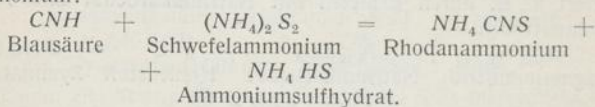


Schmilzt man es mit Alkalikarbonaten, so geht es in Zyannatrium über:



c) Rhodanverbindungen.

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



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 *Kupfer-rhodanür* gefällt wird, doch muß auch ein Reduktionsmittel, wie

Schwefeldioxyd oder Eisensulfat zugegen sein. Aus dem Kupfer-rhodanür 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 „Pharaoschlängen“, doch ist ihr Verkauf mit Recht verboten worden.

9. Phosphor und Phosphate.

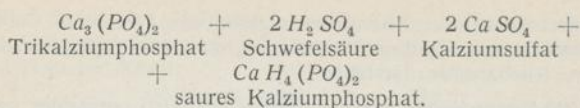
Der Phosphor spielt in doppelter Hinsicht eine bedeutsame Rolle. Er ist — abgesehen von der Verwendung zu anderen Zwecken — der wesentliche Bestandteil unserer Zündhölzchen und ein nie fehlender Bestandteil der Knochen und Pflanzenaschen. Für die Ernährung der Pflanzen besitzt er mithin die größte Bedeutung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

a) Phosphor.

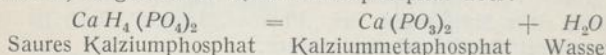
Das wichtigste Ausgangsmaterial für die Darstellung des Phosphors bildeten früher die Knochen, nachdem man aus ihnen das Fett und den Leim gewonnen hat. Dann wurden sie zur Zerstörung der noch vorhandenen organischen Substanz durch Kalzinieren in „*Knochenasche*“ verwandelt, die hauptsächlich aus phosphorsaurem 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%

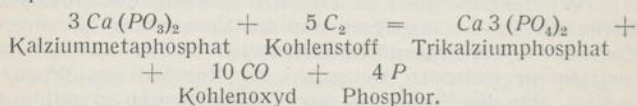
In den Knochen ist die Phosphorsäure als Trikalziumphosphat $Ca_3(PO_4)_2$ enthalten, das schwer reduzierbar ist. Man führte es daher durch Aufschließung mit Schwefelsäure zunächst in saures Kalziumphosphat über:



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

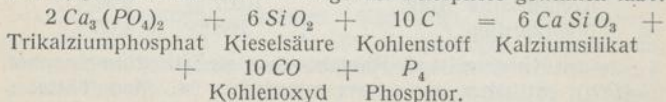


Steigert man dann die Temperatur bis zur Weißglut, so wird durch den Kohlenstoff das Kalziummetaphosphat teilweise zu Phosphor reduziert:



Der Prozeß wurde in der Weise durchgeführt, daß man die Knochenasche mit Kammer Säure 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:



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.

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

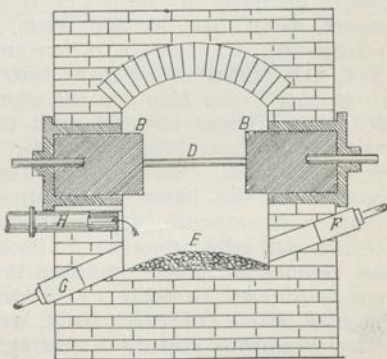


Abb. 53. Elektrischer Ofen zur Phosphorgewinnung.

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 Ω -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 versehenen 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 Gegensatz 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 Höchsterten 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 Entwicklung 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 Entwicklung 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

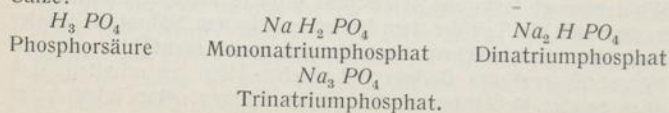
die Nährstoffe Stickstoff, Phosphor und Kalium auch noch in Form künstlicher Düngemittel zu, wobei meist solche Stoffe verwendet werden, die diese Nährstoffe entweder schon in leicht löslicher Form enthalten, oder doch in Form solcher Verbindungen, die im Boden, besonders durch die Einwirkung des kohlenensäurehaltigen 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.

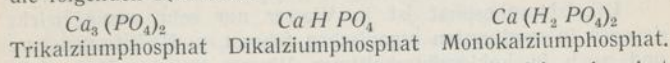
Auch die *kaliumhaltigen Düngemittel* haben wir schon kennen gelernt. Sie werden fast ausnahmslos aus den Abraumsalzen bereitet, die teils als Rohstoffe, teils als Fabrikate für Düngungszwecke in den Handel gebracht werden. Beispiele dieser Art sind z. B. Kainit und Carnallit, 40%iges Kalisalz, Chlorkalium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

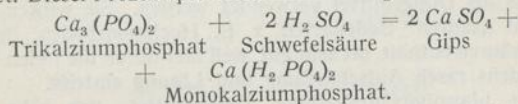
Die Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure, d. h. sie enthält drei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome. Demgemäß vermag sie auch drei Reihen von Salzen zu bilden, je nachdem alle drei, nur zwei oder bloß ein Wasserstoffatom durch ein Metall ersetzt wird. Mit Natrium bildet sie beispielsweise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



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



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:



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 kohlen-sauren 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 kohlenensäurehaltigem Wasser löslich. Man stellt es — sogenanntes „Präzipitat“ — durch Fällen von Phosphorsäurelösungen mit Kalk her. Präzipitat wird sowohl als Düngemittel, wie auch als „Futtermilk“ 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 kohlenensäurehaltigem 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

Borsäure und Borate.

Manganoxydul	9.50	3.50	3.43
Vanadinoxidul	—	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 Thomas-mehlproduktion 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 Pflanzen-nährstoffe 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 *Stafjurit* und der *Hydroborazit*, ein Kalzium-Magnesiumborat, der im Carnallit und Kainit in knollenförmigen Einlagerungen vorkommt.

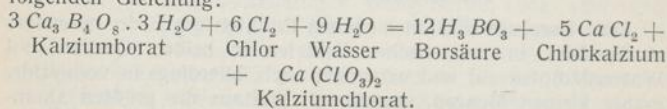
a) Borsäure.

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:



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.

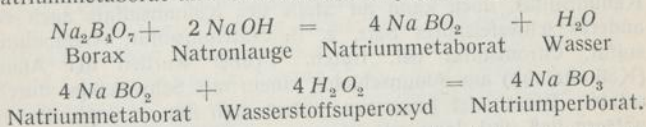
b) Borax und Perborate.

Der Borax ist das Natriumsalz der Borsäure $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 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 unbekanntes 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 Wasserstoffsperoxyd dar, wobei sich zunächst Natriummetaborat und daraus durch Oxydation Perborat bildet:



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 Wasserstoffsperoxyd 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.

II. 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 usw. 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.

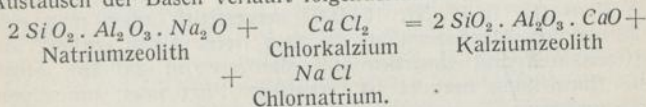
c) Zeolithe und Permutite.

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

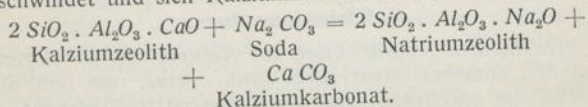
künstlich hergestellt werden können. Sie haben in den letzten Jahren durch ihr eigentümliches Verhalten für die Technik Bedeutung erlangt, sie tauschen nämlich ihre Basen, die als Alkalien oder alkalische Erden mit der Tonerde verbunden sind, leicht gegen andere Basen, die als Salzlösungen vorhanden 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 blättrige 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 $2 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} + 6 \text{H}_2\text{O}$ 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:



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



3. Herstellung von Kontaktflächen, die später die Ausfällung von Basen bewirken. So bleibt z. B. bei der Entmanganung von Wässern die entstehende Manganverbindung $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_7$ 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 Schmachhaftigkeit 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 Alkalialuminat, 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. $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 4 SiO_2 + 8 H_2O$ oder $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2 + 6 H_2O$.

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 syntheseschem 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 reconstitués*“ 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, kristallisierten 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 kohlen-saurem 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 synthétique*“. 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 Zufuhröhre 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 Schläge 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 Kriställchen 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 *Violett Rubin* 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 lebhaft 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 geringerm 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.

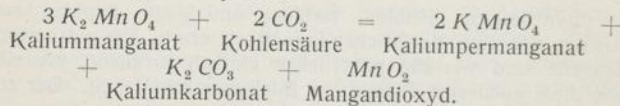
a) Eisenverbindungen.

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 Braustein gewonnen, indem man zunächst durch Kochen mit Kalilauge Alkalimanganat bildet. Dieses wird durch Einleiten von Kohlensäure zu Permanganat oxydiert:



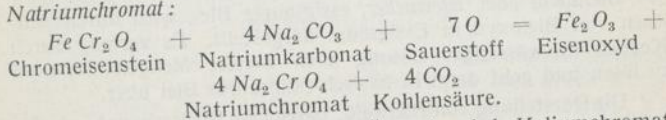
Nach diesem Vorgange werden jedoch nur zwei Drittel des vorhandenen Mangans in Form von Permanganat gewonnen, verlustlos geht dagegen der Prozeß vonstatten, wenn man nach

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.

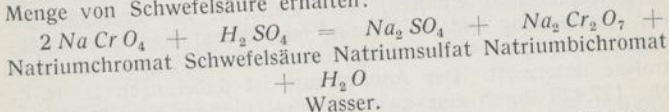
c) Chromverbindungen.

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



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 doppelt-chromsaures Natron wird aus dem Natriumchromat durch Einleiten von Chlor oder durch Zersetzung mit der ausreichenden Menge von Schwefelsäure erhalten:



Kaliumbichromat stellt man durch Umsetzung von Natriumbichromat mit Chlorkalium her.

Chromsäure CrO_3 wird aus Kaliumbichromat durch Schwefelsäure in Freiheit gesetzt, man gewinnt sie fabrikmäßig 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.

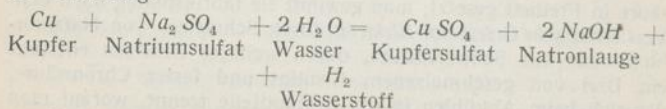
Bleisuperoxyd, PbO_2 , wird durch Einwirkung von Chlorkalk auf Bleioxyd oder elektrolytisch dargestellt.

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

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

e) Kupferverbindungen.

Kupfervitriol, Kupfersulfat, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 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 Flüssigkeitsschicht, die aus verdünnter Schwefelsäure oder einer angesäuerten Alkalisulfatlösung besteht und in steter Bewegung erhalten wird, getrennt. Es bildet sich nach der Gleichung:



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, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 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, $\text{Sn Cl}_2 \cdot 5 \text{H}_2 \text{O}$, wird durch Auflösen von Zinnoxid, das man durch Verbrennen von metallischem Zinn an der Luft erhält, in Salzsäure dargestellt, *Zinnchlorür*, $\text{Sn Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2 \text{O}$, 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 *Goldschmidtschen* Verfahren wird Zinnchlorür erhalten.

Natriumstannat ist Zinnoxid-Natron, $\text{Na}_2 \text{Sn O}_3$, 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, $\text{Sb}_2 \text{S}_3$, 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, $\text{Sb}_2 \text{S}_5$, es wird durch Zersetzung von Natriumsulfantimoniat mit Salzsäure erhalten. *Natriumsulfantimoniat* ist das *Schlipfesche* Salz $\text{Na}_3 \text{SbS}_4 \cdot 9 \text{H}_2 \text{O}$. 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, $\text{KSbOC}_4 \text{H}_4 \text{O}_6$, 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, $\text{As}_2 \text{O}_3$, wird als Nebenprodukt beim Rösten arsenhaltiger Erze gewonnen. Durch Kochen mit Salpetersäure und Eindampfen der Lösung bis zur Trockene geht sie in *Arsensäure* $\text{H}_2 \text{AsO}_4$, über.

Realgar, rotes Arsenglas, Rauschrot oder Rubinschwefel ist Arsenisulfid, As_2S_2 , und wird durch Schmelzen von arseniger Säure und Schwefel im richtigen Verhältnisse dargestellt.

Auripigment, Operment oder Rauschgelb ist Arsentrisulfid, As_2S_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 usw.

3. *Lackfarben*. Sie werden durch Fällung eines organischen Farbstoffes mit einem anorganischen, wie Tonerde, Zinnoxid 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.

Weißer Erdfarben enthalten teils Kalzium-, teils Baryum-, Magnesium- und Aluminiumverbindungen. So dient die *Kreide*, d. i. kohlensaurer Kalk in gemahlenem und geschlämmtm 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 *Töne*, 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 Töne, 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 kohle- reichen Tonschiefer bereitet.

B. Mineralfarben.

Einer bedeutend größeren Mannigfaltigkeit als bei den Erd- farben 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 $2 \text{PbCO}_3 + \text{Pb(OH)}_2$ 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 Pferdemit 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, öster- reichischen 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 essigsäure Gärung von Weintrestern oder anderen billigen Rohmaterialien.

Eine weitere Verbesserung dieses Verfahrens bildet die *Dietelsche Dampflooze*, 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-essigsäurem 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.

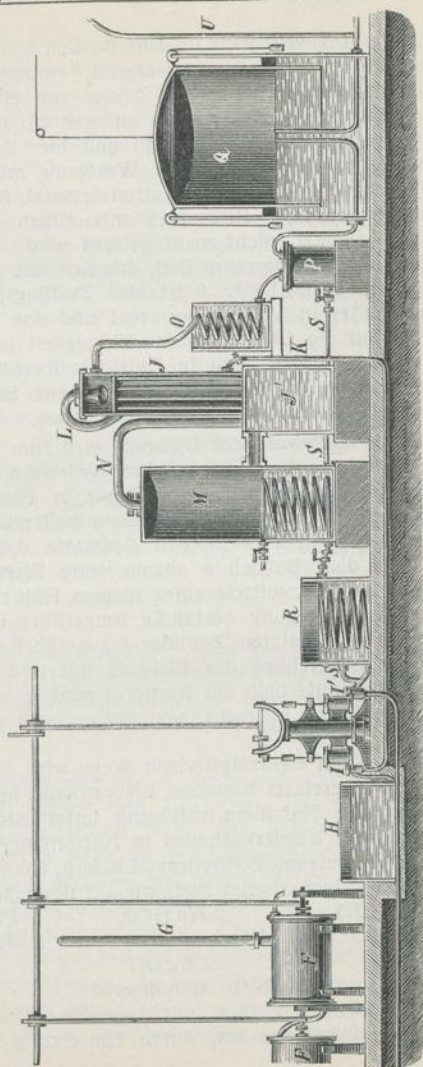
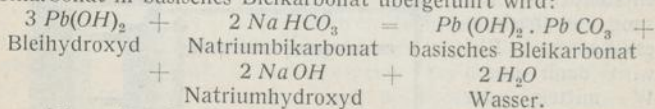


Abb. 54. Apparat zur Darstellung von Bleiweiß.

Das Bleiweiß wird in dem Bottich *b*, indem man die Rührvorrichtung in Tätigkeit versetzt, einmal mit Wasser ausgewaschen, das vorher durch Zusatz von etwas essigsauerm 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 kohlelsaurem 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 essigsauere Blei, das sich mit Jodkalium in Jodblei umsetzt, entfernt ist. *h* ist eine Zwillingsspumpe, 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 *Ozeufschens* 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:



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 gemahlene Schwerspat zeichnet es sich durch bedeutend größere Feinheit und deshalb auch größere Deckkraft aus. Zu seiner Darstellung verwendet man das natürlich vorkommende kohlen saure 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. *Sulfojon* enthält an Stelle des Baryumsulfats Kalziumsulfat.

Weiß 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, $Sb_2O_3 \cdot SbCl_3$, 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 Fällern von Blei-, Zink- oder Baryumsalzen mit Chromaten erhaltenen Verbindungen. So erhält man das prachtvoll hochgelb gefärbte neutrale Bleichromat durch Fällern 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 feingeschlammtem Bleioxyd, geht es in basisches Bleichromat oder Chromrot über.

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

Kadmium gelb oder *Jaune 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 kristallinen und einer kristallisierten, die das Farbmateriale 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.

Antimonzinnobber ist dreifach Schwefelantimon, Sb_3S_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 Schwespat.

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 teurer 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 vermischt 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 Zinnoxid, das mit Kobaltnitrat befeuchtet wurde, erhalten, es ist Kobaltoxydul-Zinnoxid.

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 gemahlene *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.

Die 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 Füllen von Kupfervitriol mit arseniksaurem Kalium erhalten. Durch Zusatz von zinksurem Kalium wird die Farbennuance wesentlich verbessert, das Scheelsche 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 Treestern 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 *Arnaudansche* 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 Zinnoxid, 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 Zinnoxidlacke 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 exsaurtem Kalium auskocht und dann mit Tonerde oder Zinnsalz den Farbstoff fällt.

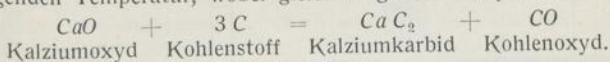
Der Farbstoff des Krapp (*Rubia tinctoria*) lieferte den *Krapplack*, der — wie auch die anderen Lackfarben — vielfach erst auf der vorher präparierten „gebeizten“ Faser erzeugt wurde. Andere rote Farblacke wurden aus Rotholz erzeugt, doch haben sie, wie auch alle anderen Lackfarben, wie erwähnt, fast 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 „Karbonandum“ 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:



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 Hubwindwerke 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-

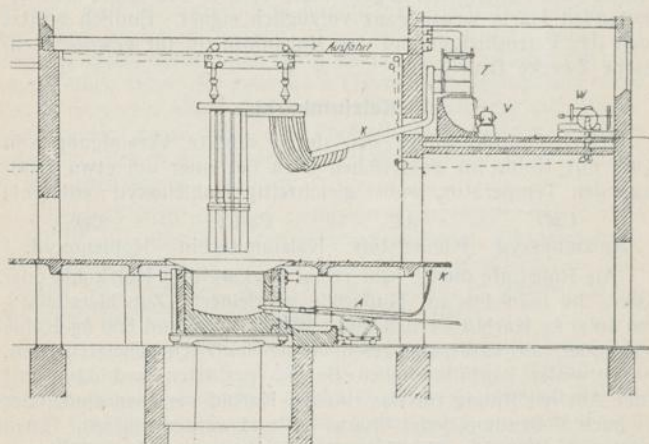
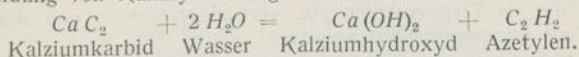


Abb. 55. Ofen zur Fabrikation von Kalziumkarbid.

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 m² großen Karbidplatten durch kalte Luft soweit abgekühlt, daß sie zerschlagen und in Zerkleinerungsmaschinen gekörnt werden können. Die Versendung geschieht in dichtschließenden Blechbüchsen.

Karborundum.

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 *Azetylen* verwendet. Mit Wasser zersetzt es sich in Azetylen unter Abscheidung von Kalkhydrat folgendermaßen:

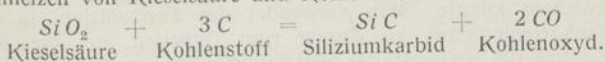


1 kg reines Karbid liefert 350 l Azetylen, das technische, das nur ungefähr 80%ig ist, jedoch nur rund 300 l. Man nimmt die Zersetzung in einfachen Apparaten vor, in denen Wasser auf das Karbid tröpfelt, da das Karbid immer geringe Mengen Phosphorkalzium enthält, riecht das Azetylen meist intensiv knoblauchartig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



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 Eisensilicide 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 bereitet.

Als man sich ihrem Studium eingehend zuwendete, ergab sich, daß viele der früher als einheitlich angesehenen „seltene 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 „seltene 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 „seltene 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 *Auerschen 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 *Auersche 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 usw. enthält.

Hierauf wird der Strumpf abgebrannt, d. h. das Baumwollgewebe wird vollständig verascht. Zu diesem Zwecke wird der Strumpf frei aufgehängt 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 aufgehängenen 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

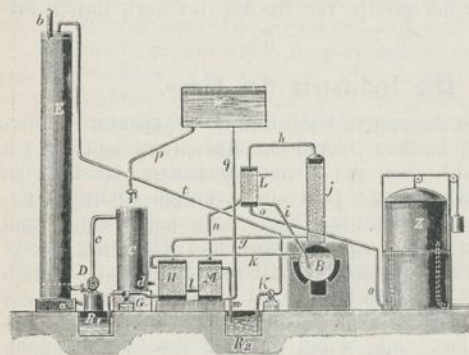


Abb. 56. Luhmanns Apparat zur Gewinnung reiner Kohlensäure.

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.

Den *Luhmannschen* 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 Fällung 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 fehlt 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.

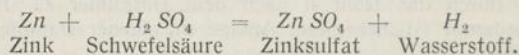
Die Kohlensäure läßt sich sehr leicht verflüssigen, denn ihre kritische Temperatur und ihr kritischer Druck liegen verhältnismäßig hoch. Bei 36° beträgt der kritische Druck 80 Atmosphären. Oberhalb dieser Temperatur wird die Kohlensäure überhaupt nicht flüssig, auch wenn man den Druck noch so sehr steigert. 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:



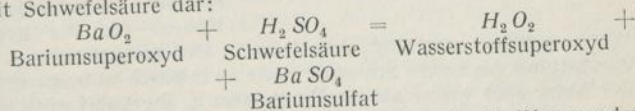
Auch die Alkalimetalle zerlegen das Wasser unter Entwicklung von Wasserstoff, ebenso Aluminium Kali- oder Natronlauge, doch sind diese Prozesse im allgemeinen zu teuer, um zur Darstellung von Wasserstoff im großen angewendet zu werden. Auch kommt es bei gewissen Zwecken darauf an, rasch größere Mengen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

komprimierten Wasserstoff in Stahlflaschen mitführte. Diesem Zweck entspricht das schon früher erwähnte *Kalziumhydrür*, ferner ein von *Mauricheau-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 (*Drumondsches Kalklicht*). Zwei Volumen Wasserstoff und ein Volumen Sauerstoff bilden das „*Knallgas*“, entzündet explodiert es heftig, wobei der Wasserstoff zu Wasser verbrennt.

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



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.

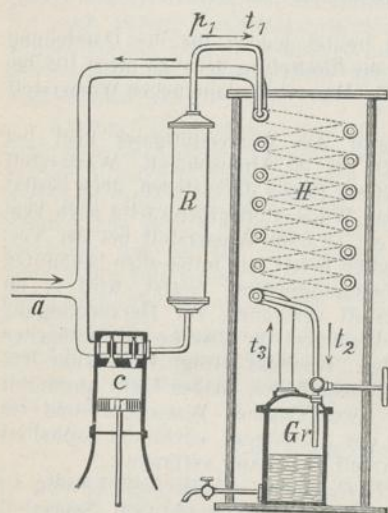


Abb. 57. Linds Apparat zur Verflüssigung der Luft, schematisch.

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

Abb. 57 zeigt eine schematische Skizze des Lindschen 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, spiralförmig aufgewundenen Röhren H , die gegen

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 Dewarschen 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 *Elkanske* Verfahren, wobei Bariumoxyd durch Überleiten von kohlenstofffreier 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.

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 Prinzip beruht das *Lindesche* 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

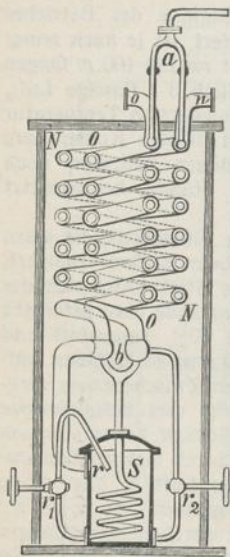


Abb. 58. Lindes Apparat zur Gewinnung von Sauerstoff aus flüssiger Luft, schematisch.

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 *Lindeschen* 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 Kalkstickstofffabrikation oder die Aluminiumnitridarstellung 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

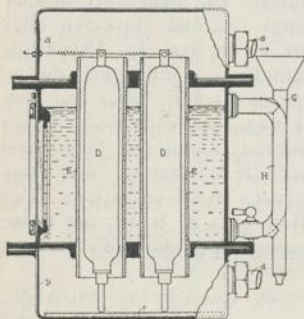


Abb. 59. Ozonapparat von Siemens & Halske.

in den oberen Teil des Kastens und tritt von dort durch das Rohr *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. 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 $\frac{4}{5}$ 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 Prinzip 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 usw. 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, sofern 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 Wasser, 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 schlamm bildende 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 wöglich den weitgehendsten Anforderungen entsprechen. Es soll klar und schmackhaft sein und darf natürlich keine Krankheits-erreger 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 Genuß 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, sofern 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, sofern 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 kohlenensäurehaltigen Wassers berechnet sind, in dem sie nur gelöst zu werden brauchen.

Kohlenensäurehaltige 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 *Luhmannschen* Rieselapparates besitzt die Gestalt einer hohen, abgestumpft-kegelförmigen Säule. Er wird aus innen verzinnem 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 feinflöcheriger 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 Abblaserrohr 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 kohlenensäurehaltiges Wasser Blei aufzulösen vermag, müssen alle zur Mineralwasserfabrikation benützten Metallgefäße gut mit bleifreiem Zinn verzinkt 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 Wasser, 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 „reingt 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 *Degenerschen „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 Schlamm 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 niedriger 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, sofern 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. Salzgemeinge 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 Temperaturniedrigung ist natürlich um so stärker, je kälter man die Ausgangstemperatur wählt, für technische Zwecke besitzen diese Kältemischungen jedoch keine Bedeutung, weil sie viel zu teuer kommen. Erwähnt sei, daß sich manche Salze, z. B. essigsäures Natrium, unter Wärmeabgabe aus übersättigten Lösungen abscheiden, darauf beruht z. B. das Prinzip der „*Thermophore*“, sofern dabei nicht von der Benützung der Kristalli-

sationswärme des Natriumazetas ganz abgesehen und nur das der Dewarschen 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 Röhre 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 Kohensäure 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* Auftaugefaß, *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 Kohlendioxid an und komprimiert es soweit, daß es in den Kondensatoren *bb*, durch Wasserkühlung verflüssigt werden kann. Die flüssige Kohlendioxid 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

Wasser und Eis.

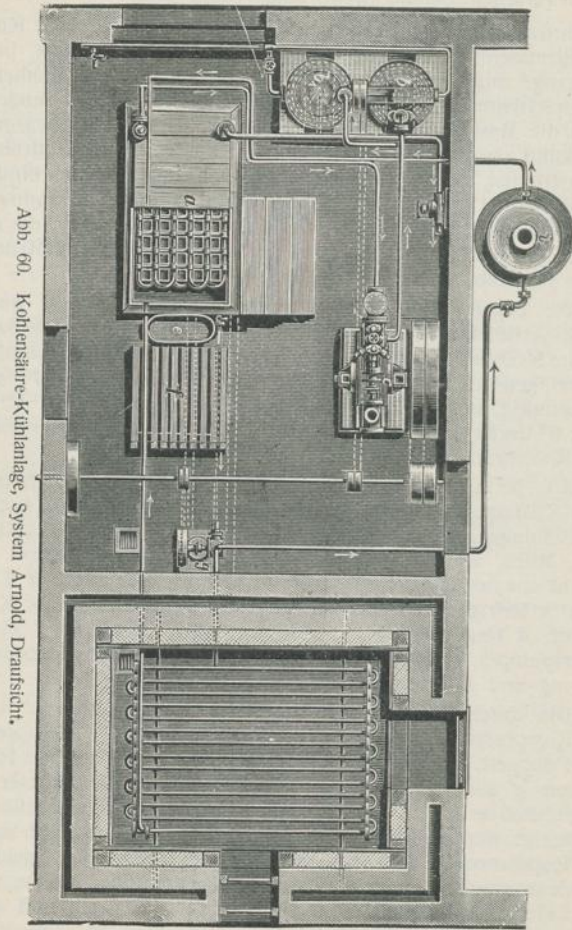


Abb. 60. Kohlenst ure-Kühlanlage, System Arnold, Draufsicht.

Fl s:
getri

mas
so g
als
gela
der
rohr
der
Mar
vor
und
eine
Ref
und
leer
der

mi
ma
da
me
Eis
lei

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.

IV. Glas, Tonwaren, Mörtel und Kunststeine.

Glas, Tonwaren und die meisten zur Mörtelbereitung benützten Stoffe besitzen das Gemeinsame, daß es sich um Verbindungen der Kieselsäure, um Silikate handelt. Die Gläser sind zumeist kalk- oder bleihaltige Alkalisilikate, die Tonwaren bestehen aus kieselsaurer Tonerde, die die Eigenschaft besitzt, sich mit Wasser zu einem bildsamen Teige formen zu lassen, der beim Austrocknen, noch mehr aber beim Erhitzen auf höhere Temperaturen, sich zusammenzieht, „schwindet“ und dicht und hart wird. Die Mörtelmaterialien sind teils selbst Silikate, wie die Zemente, und besitzen die Eigenschaft, unter Wasseraufnahme zu erhärten, teils bilden sie mit dem ihnen beigemengten Quarzsande Silikate. Darauf beruht z. B. die Wirkung des bekannten Kalkmörtels. Zur Kunststeinfabrikation benützt man entweder Zemente, denen andere, harte Stoffe, wie Sand, Granitstückchen etc. beigemischt werden und die man unter starkem Druck in Formen preßt, oder das eben erwähnte Verhalten des Ätzkalks zur Kieselsäure (Kalksandsteine). Auch die Zinkoxydchloridmassen und ähnliche Verbindungen, ebenso der Gips gehören in diese Gruppe, obwohl hier die Erhärtung nicht auf der Bildung von Silikaten, sondern von anderen chemischen Verbindungen beruht.

1. Glas.

Die Glasmasse besteht vorzugsweise aus Verbindungen, in denen Kieselsäure an zwei Basen, deren eine ein Alkali ist, gebunden erscheint. Als wesentlichste Bestandteile sind demnach außer Kieselsäure ein Alkali (Kali oder Natron) und Kalk oder Bleioxyd, zuweilen auch Tonerde zu betrachten. Doch wird in manchen Gläsern die Kieselsäure teilweise durch Borsäure oder Fluor vertreten, und neben den genannten Basen kommen auch Baryt, Wismutoxyd, Zinkoxyd, Thalliumoxyd, dann verschiedene zufällige Verunreinigungen, wie Magnesia-, Eisen- und Mangan- oxyde etc. vor. In den gefärbten Gläsern wird die Färbung durch Zusatz verschiedener Verbindungen anderer Metalle hervorgerufen, die sich in dem Glasflusse auflösen. In neuerer Zeit hat man es übrigens verstanden, durch besondere Zusätze dem Glas bestimmte wertvolle Eigenschaften, wie z. B. Schwerlöslichkeit, geringes Ausdehnungsvermögen, hohes Lichtbrechungsvermögen etc. zu erteilen und so Spezialgläser für gewisse Zwecke zu schaffen.

Das Glas ist durchaus keine chemische Verbindung mit konstanter Zusammensetzung, es ist vielmehr ein Gemenge, in dem Silikate die Hauptrolle spielen. Sie besitzen bei höherer Temperatur, also in geschmolzenem Zustande die Fähigkeit, sowohl weitere Mengen Kieselsäure, als auch Basen aufzulösen und in dieser Hinsicht können wir das Glas schließlich als eine erstarrte Lösung von Kieselsäure und Basen in kiesel-sauren Salzen auffassen, die mit bestimmten physikalischen Eigenschaften begabt ist. W. Ostwald definiert das Glas sogar als eine Flüssigkeit mit sehr großer innerer Reibung, also so großer Zähflüssigkeit, daß sie bei gewöhnlicher Temperatur die Eigenschaften eines festen Körpers besitzt. Für diese Auffassung spricht auch die Tatsache, daß das Glas keinen scharfen Schmelz- und Erstarrungspunkt besitzt, sondern zunächst beim Erhitzen weich und endlich flüssig wird und unter normalen Verhältnissen auch nicht kristallisiert.

Je nach den Eigenschaften und der Zusammensetzung lassen sich verschiedene Glassorten unterscheiden. So dient das leicht schmelzbare *Natronglas*, das neben Kieselsäure und Kalk Natron enthält, zur Anfertigung des gewöhnlichen Fensterglases, der weißen ordinären Flaschen und Trinkgläser usf. Im *Kaliglas*, das bei weitem schwerer schmelzbar ist, ist an Stelle des Natrons Kali enthalten, gewöhnlich enthält es auch mehr Kieselsäure, meist wird es als „*böhmisches Glas*“ bezeichnet. Es ist gegen die Einwirkung von Kohlensäure und Wasser widerstandsfähiger als Natronglas. Die unreinste Glassorte ist das „*Bouteillenglas*“, das neben Kieselsäure, Natron, Kali und Kalk auch Magnesia, Tonerde und Eisen enthält; diese Stoffe stammen aus den zu seiner Darstellung verwendeten unreinen Sandsorten her. Die meist grüne oder braune Färbung wird durch die Gegenwart von Eisensilikaten erzeugt, Eisenoxydulsalze färben den Glasfluß grün, Eisenoxydsalze braun.

Außer den Kalkgläsern werden auch *Bleigläser* angefertigt, in denen das Kalziumoxyd durch Bleioxyd vertreten ist. Sie zeichnen sich durch besonders starken und lebhaften Glanz und hellen Klang aus, besitzen dagegen nur geringe Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agenzien. Das sogenannte *Kristallglas* und jene Glassorte, die zur Herstellung von Edelsteinimitationen dient, ist ein Bleiglas. Edelsteinimitationen fertigt man übrigens auch aus Gläsern an, in denen das Blei ganz oder zum Teile durch das ihm nahe verwandte Element Thallium

ersetzt ist. Auch zu optischen Zwecken wird ein Bleiglas, das sich durch hohes Lichtbrechungsvermögen auszeichnet, das sogenannte *Flintglas*, benützt, während eine andere Glassorte, das *Crown-* oder *Kronglas*, als ein besonders reines und farbloses Natronglas bezeichnet werden muß.

Die chemische Zusammensetzung guter Gläser geht aus der folgenden Zusammenstellung von *Weber* hervor. Mit 1, 2 und 3 sind verschiedene Fenstergläser, mit 4 Spiegelglas bezeichnet, 5 ist böhmisches Kristallglas, 6 und 7 Hohlglas, 8 optisches Glas. Kieselsäure Tonerde Kalk Magnesia Kali Natron Verhältnis von

							SiO : CaO :
1.	71·23	1·70	16·39	0·20	—	10·78	4·0 : 1 : 0·6
2.	73·35	0·73	11·91	0·71	—	13·12	5·3 : 1 : 0·9
3.	72·66	0·95	15·20	0·25	—	10·94	4·4 : 1 : 0·6
4.	70·58	1·01	16·07	0·80	—	11·77 (<i>PbO</i>)	3·8 : 1 : 0·6
5.	74·58	1·23	5·57	0·14	17·90	0·34	12·5 : 1 : 2
6.	72·13	1·41	11·51	—	5·66	10·16	5·8 : 1 : 1
7.	75·23	2·12	8·00	0·03	6·38	8·84	8·8 : 1 : 1·5
8.	70·07	1·02	12·13	0·32	15·03	2·00	5·2 : 1 : 0·85

Als *Rohmaterialien* der *Glasfabrikation* sind alle jene Stoffe anzusehen, welche die im Glase enthaltenen Bestandteile in der größten möglichen Reinheit enthalten. Diese Bestandteile sind vornehmlich Kieselsäure, Natron, Kali, Kalk und Bleioxyd.

Die Kieselsäure, die prozentisch die Hauptmasse des Glases bildet, wird entweder in Form eines reinen Quarzsandes oder als Quarz in die Hütte gebracht und muß in jedem Falle noch einer Aufbereitung unterzogen werden. Quarzsande werden mit Wasser gewaschen und geschlämmt und zum Zwecke der Zerstörung der organischen Substanz und der Überführung von Eisenoxydul in Eisenoxyd geglüht. Quarzstücke werden in Flammöfen geglüht und hierauf in kaltem Wasser abgeschreckt, um sie leichter zerkleinern zu können. Andere Rohstoffe sind Soda, Pottasche, Glaubersalz, Kalk, Flußspat, Borax, Kalisalpeter, Bleioxyd, Zinkoxyd usf.

Aus diesen genügend zerkleinerten Rohstoffen wird die zur Herstellung einer Glassorte erforderliche Mischung, der *Glassatz*, bereitet. Das Schmelzen der Glasmasse geschieht in großen feuerfesten Tongefäßen, den *Hafen*, die gewöhnlich in der Glashütte selbst bereit werden. Auf ihre sorgsame Anfertigung ist besonderes Gewicht zu legen, damit nicht durch allzufrühes Unbrauchbarwerden Betriebsstörungen und Verluste entstehen.

Auch die *Glasöfen* werden, gleich den *Hafen*, aus feuerfestem Material aufgeführt, doch stellt man nicht alle Teile gleichmäßig her, sondern berücksichtigt die verschiedenen Temperaturen, denen sie ausgesetzt sind. Die älteren Öfen waren für Holzfeuerung eingerichtet, weil nur diese direkte Feuerungsart die Erzielung eines schönen Glases ermöglicht. Doch wurde die Holzfeuerung durch die Gasfeuerung verdrängt, wobei man jedes Brennmaterial, wie Steinkohle, Braunkohle und Torf verwenden kann. Gleichzeitig wendet man bei den modernen Glasöfen das *Siemenssche Regenerativverfahren* an, um die tunlichste Ausnützung der Wärme

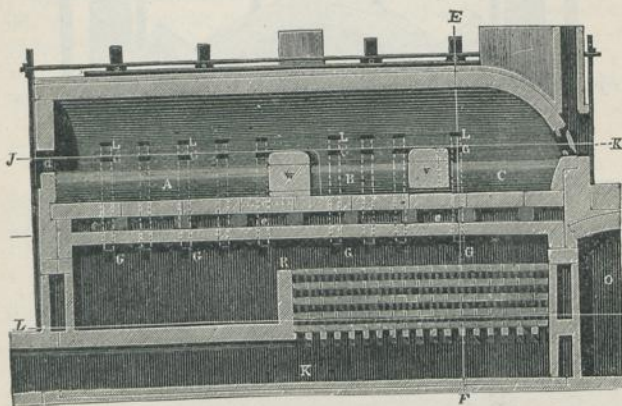
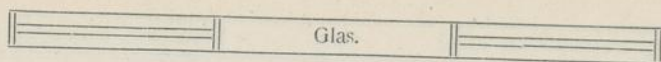


Abb. 61 a. Längsschnitt durch den Siemenschen Wannenofen.

zu ermöglichen. Ein weiterer Fortschritt bestand darin, das Schmelzen des Glases in den *Hafen* ganz aufzugeben und das Glas unmittelbar auf der zu diesem Zwecke besonders gestalteten Sohle des Schmelzofens zu schmelzen. Dies ist allerdings nur für besondere Fabrikationszweige der Glasindustrie durchführbar, während andere auf die Arbeit aus den *Hafen* angewiesen sind, deren Inhalt so bemessen wird, daß ein Arbeiter in der Schicht den Inhalt auszuarbeiten vermag.

Den Längs- und Querschnitt durch einen *Siemenschen* ununterbrochen arbeitenden *Wannenofen* zeigt die Abb. 61 a und b. Die Kammer *Rr* bildet das eine, die Kammer *R'r'* das zweite



Regeneratorenpaar. In den Kammern RR' wird das Generatorgas, in den Kammern rr' der Luftstrom erhitzt. Das Gas gelangt aus RR' durch die Kanäle G , die Luft von rr' durch die Kanäle L durch die Ausströmungsöffnungen in den Ofen, wo die Verbrennung erfolgt. Die Luftausführungsgänge sind hier unmittelbar über den gasführenden Gängen angebracht, wodurch man erreicht, daß die Flamme mehr gegen die Wannenfleche gerichtet wird.

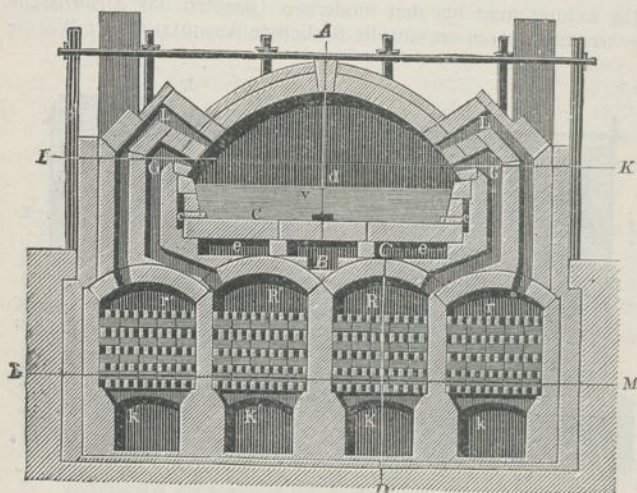
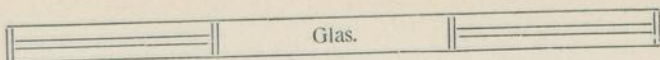


Abb. 61 b. Querschnitt durch den Siemenschen Wannnofen.

Die Kammern RR' stehen durch die Leitungen KK' mit der Gaszuführungswechselklappe, die Kammern rr' durch die Leitungen kk' mit der Luftzuführungswechselklappe in Verbindung. Durch den Raum O sind die Kammern zugänglich, um Reparaturen ausführen zu können.

Der Raum A ist der Schmelzraum, er wird durch das Eintragloch d beschickt. Aus dem Schmelzraume gelangt das Glas durch kleine Kanäle a , welche die Querwand w durchsetzen, in den Läuerraum und von hier durch eine unten an der Sohle befindliche Öffnung in den Arbeitsraum, in dessen Umfassungs-



mauer zehn Arbeitslöcher *c* vorhanden sind. Die Luftkanäle *ee* haben den Zweck, die Außenseite der Wanne abzukühlen, wodurch ihre Haltbarkeit und Dauer bedeutend verlängert wird. Bekommt nämlich die Wanne einen Riß, durch den Glas auszufließen vermag, so kühlt es sich an der Außenseite ab, erstarrt und verschließt den Sprung.

Bei der Bereitung des Glases durch Schmelzen der innig gemengten Rohstoffe findet auch eine chemische Umsetzung statt. Die Kieselsäure verbindet sich mit den Basen, wobei Kohlen- säure, bzw. Schwefelsäure aus dem Glaubersalz ausgeschieden wird. Um die freie Schwefelsäure unschädlich zu machen, fügt man Kohle zu, wodurch die Schwefelsäure zu schwefliger Säure reduziert und die Kohle oxydiert wird. Die Gase entweichen aus der Glasmasse, versetzen sie in Wallung und tragen dadurch zur innigen Mischung bei. Der Schmelzprozeß zerfällt in drei Stadien, in die eigentliche Schmelzung, die Läuterung und die Kühlung oder das Abstehenlassen des Glases.

Während der Ausarbeitung des Glases muß die Ofentemperatur gemindert werden, vor Beginn der neuen Schmelze muß daher der Ofen wieder aufgeheizt werden. Erst bis er wieder helle Weißglut besitzt, wird das Glasgemenge in die Hafen eingetragen. Die *Schmelzung* verläuft unter lebhaftem Brodeln der Masse, die schon geschmolzene Masse sinkt zu Boden. Hat die Gasentwicklung nachgelassen und sich eine genügende Menge geschmolzenen Glases angesammelt, so wird neuerdings Glassatz eingetragen und in dieser Weise solange fortgeföhren, bis die Hafen nahezu gefüllt sind.

Mitunter erscheint auf der Oberfläche der geschmolzenen Masse eine dünnflüssige, eigentümliche Substanz, die *Glasgalle*, die aus Kali-, Natron- und Kalkverbindungen mit Chlor und Schwefelsäure besteht. Sie wird durch Abschöpfen entfernt oder durch Reduktion mit Kohle „ausgebrannt“.

Enthält das Gemenge keine ungeschmolzenen Massen mehr, so schreitet man zur *Läuterung* des Glases. Man läßt den Ofen noch heißer gehen, um die Glasmasse dünnflüssig zu machen. Durch das „*Heißschüren*“ entweichen die Gasblasen aus dem Inhalte der Hafen, und er gerät in lebhafte Bewegung, wodurch gründliches Durchmischen der Masse erzielt wird. Mitunter wird auch mit einem grünen Holzscheite umgeröhrt, um durch das verdampfende Wasser das Aufwallen zu befördern.

Ist endlich das Glas soweit geläutert, daß dem Hafen entnommene Proben keine Blasen mehr enthalten und sich zu reinen, knotenfreien Fäden ausziehen lassen, so folgt das *Abstehen*. Die Ofentemperatur wird gemäßigt, die Glasmasse zäher und dickflüssiger und nun kann mit dem Ausarbeiten begonnen werden.

Fehler des Glases können durch unachtsame Leitung des Schmelzprozesses bedingt werden. So besteht das „Wellig- und Ranzigwerden“ in dem Auftreten von Bändern und Adern im Glase, das dann auch stellenweise ein anderes Lichtbrechungsvermögen besitzt. Meist ist es auf den Zusatz nicht oder nur schwer verglasbarer Substanzen zurückzuführen oder auf das Abschmelzen von Hafemasse oder auch zu niedriger Temperatur. Das „Blasig- oder Gipsigwerden“ wird durch zu hohe oder zu niedere Temperatur während des Läuterns hervorgerufen, „sandiges Glas“ enthält kleine, weiße Sandkörner, das „Krätzigwerden“ ist auf beginnende Entglasung zurückzuführen. Seit der Einführung der Gasheizung kommen jedoch solche Fehler nur selten vor und lassen sich auch leicht beheben, weil man die Einhaltung der richtigen Temperatur viel besser in der Hand hat.

Zum Zwecke der *Entfärbung der Glasmasse* werden verschiedene Mittel verwendet. Sie kann auf optischem Wege erfolgen, indem man z. B. schwach gelblich gefärbten Gläsern eine Spur blaues Glas zusetzt, wodurch die Farbe rein weiß erscheint, oder durch chemisch wirkende Entfärbungsmittel. Solche sind z. B. Braunstein, Nickeloxydul, Zinkoxyd und besonders arsenige Säure. Sie wird bei Gegenwart oxydierbarer Substanzen in der Glasmasse zu Arsen reduziert, das sich verflüchtigt, doch reduziert sie selbst auch sauerstoffhaltige Substanzen, wie z. B. im Überschusse vorhandenes Mangansilikat, das das Glas violett färben würde, wobei Arsensäure entsteht.

Gefärbte Gläser werden durch Zusatz verschiedener Stoffe (Metalloxyde) erzeugt. Eisen wird verwendet, um billige Gläser grün oder rotbraun zu färben, Mangandioxyd ruft violette, Kupferoxyd blaugrüne, Kupferoxydul blutrote Färbungen hervor. Kobaltverbindungen färben das Glas prächtig blau (Smalte), Chromoxydsalze gelbgrün. Uranoxyd verleiht dem Glase eine prächtige gelbgrüne Fluoreszenz, Uranoxydul färbt es dagegen schwarz, man bedient sich seiner zur Herstellung von Schmelzfarben für die Glasmalerei. Silbersalze, besonders das Chlorid oder das Nitrat, färben Glas gelb, besonders Bleigläser sind zu dieser Art der Färbung geeignet. Das echte *Rubinglas* oder der

Goldpurpur wird durch Goldsalze erzeugt, wobei sich metallisches Gold in feinsten Verteilung in dem Glase abscheidet.

Um Gläser undurchsichtig zu machen, wendet man Verbindungen an, die sich nur in geringer Menge im Glase aufzulösen vermögen. Solche sind z. B. Zinnoxid und Kalziumphosphat, die zur Herstellung des „*Milchglases*“ dienen. *Opalgläser* werden mit Fluorkalzium erzeugt, ähnlich verhält sich Kryolith.

Wie schon früher erwähnt, lassen sich die Gläser in Kalkgläser und Bleigläser einteilen. Je nach der Art der Fabrikation, der Form und dem Zwecke kann man diese beiden Hauptklassen des Glases wieder in die folgenden Gruppen trennen:

1. *Kalkgläser* :

- a) Hohlglas. Hierher gehören Flaschen, Becher, Glasröhren, Glasstäbe, Uhrgläser und die gepreßten Gläserarten;
- b) Tafelglas (Fenster- und Spiegelglas);
- c) Hartglas, d. i. durch besondere Operationen gehärtetes Glas, Drahtglas etc.

2. *Bleigläser* :

- a) Kristallglas;
- b) Flint- oder optisches Glas;
- c) Straß für Edelsteinimitationen;
- d) Buntglas;
- e) Besondere Erzeugnisse der Glasindustrie, wie Glasperlen, Filigran- und Millefioriglas, Eisglas, Glasmosaik etc.

Die Besprechung der weiteren Verarbeitung der Glasmasse würde uns zu weit führen, doch sei bemerkt, daß man mit Erfolg bestrebt ist, die schwere und unhygienische alte Art der Glasmacherei durch das Blasen an der Pfeife nach Möglichkeit durch Maschinen zu ersetzen. Große Glasplatten werden gegossen, Flaschen etc. mit besonderen Maschinen erzeugt und es ist zu erwarten, daß es binnen kurzer Zeit gelingen wird, die Hand- und Lungenarbeit im weitgehendsten Maße einzuschränken.

Das schon kurz erwähnte *Hartglas* wird durch rasches Abkühlen des heißen Glases hergestellt, indem man es in ein Öl- oder Paraffinbad taucht. Die Härtung beruht darauf, daß sich die oberste Schichte rasch zusammenzieht, doch entstehen dadurch Spannungen im Glase, die sich häufig durch eine geringfügige

Erschütterung oder Verletzung auslösen und zur explosionsartigen Zertrümmerung führen. Von der Erzeugung der Hartgläser ist man daher ganz abgekommen und stellt das *Siemenssche Drahtglas* her, wobei in die gegossene, flüssige Glasmasse ein Drahtgewebe eingewalzt wird.

Die gewöhnlichen Gläser besitzen gegen kochende verdünnte Mineralsäuren, selbst schon gegen kochendes Wasser, nur geringe Widerstandsfähigkeit. Sie sind daher für viele chemische Zwecke nicht geeignet, weil Glasmasse bzw. Kieselsäure gelöst wird, auch sind sie gegen raschen Temperaturwechsel sehr empfindlich. Endlich ist auch der hohe Ausdehnungskoeffizient hervorzuheben, der besonders bei Glas, das zur Anfertigung der Thermometerrohren dient, sehr störend wirkt, weil dadurch Fehler in der Anzeige der Thermometer bedingt werden. Dies alles führte zur Herstellung besonderer Gläser, die diese nachteiligen Eigenschaften nicht oder doch nur in sehr vermindertem Maße besitzen. Fast alle diese epochalen Erfindungen sind auf die Arbeiten von *Schott* in Jena zurückzuführen.

So zeichnet sich das *Schottsche Verbundglas* durch eine vier- bis siebenmal größere Widerstandsfähigkeit gegen Druck, raschen Temperaturwechsel, chemische Agenzien etc. aus, wertvolle Eigenschaften, die das *Duraxglas* in noch höherem Grade besitzt. *Jenaer Normalglas* und *Jenaer Borosilikatglas* besitzt die folgende Zusammensetzung:

	Normalglas	Borosilikatglas
Kieselsäure	67.3	72.0
Borsäure	2.0	12.0
Natriumoxyd	14.0	11.0
Kalziumoxyd	7.0	—
Zinkoxyd	7.0	—
Tonerde	2.5	5.0
Manganoxyduloxyd	0.2	—

Beide Gläser sind sehr schwer schmelzbar und besitzen nur einen sehr geringen Ausdehnungskoeffizienten, sie eignen sich daher besonders zur Anfertigung von Thermometern für wissenschaftliche Zwecke. Da das Borosilikatglas selbst Temperaturen von 500° verträgt und der kubische Ausdehnungskoeffizient nur 0.0000177 gegen 0.00003 gewöhnlicher Gläser ausmacht, können die wertvollen Eigenschaften dieses Glases wohl kaum mehr übertroffen werden.

Die Borsäure bewirkt auch eine weit größere Widerstandsfähigkeit der Gläser gegen schroffen Temperaturwechsel, eine Eigenschaft, die besonders für die Zylinder der Auerbrenner wichtig ist, auch das für chemische Zwecke vorzüglich geeignete *Jenaer Geräteglas* ist ein Boratglas. Endlich wurden auch Spezialgläser für elektrische Isolation, die alkalifrei sind und Gläser mit besonders großer Durchlässigkeit für ultra-violette Strahlen hergestellt. Diese kommen für Röntgenlampen und für Quecksilberlampen in Betracht; durch besonders hohe Durchlässigkeit zeichnet sich das *Zschimmersche Jenaer Uviolglas* aus.

Wasserglas ist eine in Wasser lösliche Glassorte, und zwar Natron- oder Kaliglas. Seine Darstellung kann auf verschiedene Weise erfolgen, entweder durch Verschmelzen von Kieselsäure und Pottasche oder durch Behandlung von Kieselsäure mit Kalibzw. Natronlauge unter Druck. Die Schmelze ist in Wasser löslich, leitet man in die Lösung Kohlensäure ein, so wird gallertartige Kieselsäure gefällt. Darauf beruht die wichtigste Anwendung des Wasserglases zur Imprägnierung von Kunststeinen und zur Imprägnierung feuergefährlicher Gegenstände, die Ausfällung der Kieselsäure erfolgt hier durch die Kohlensäure der Luft.

Kieselsäureglas, und zwar sowohl undurchsichtiges, wie durchsichtiges, wird durch Verschmelzen von reinem Quarz (Bergkristall) hergestellt. Seiner enormen Widerstandsfähigkeit wegen findet es immer ausgedehntere Anwendung in der Industrie, besonders seit man gelernt hat, auch große Gegenstände, wie Röhren, Schalen, Muffeln usf. aus diesem Materiale herzustellen. Über die Methoden ist fast nichts bekannt, jedenfalls sind zur Schmelzung sehr hohe Temperaturen nötig, die auf mindestens 2000° zu veranschlagen sind.

Email, das zur Verzierung von Metallgegenständen dient (Goldschmiedemail), jedoch in ausgedehntem Maße auch zur Herstellung schützender Überzüge auf Metallgegenständen, wie Gußeisen etc., verwendet wird, ist meist ein leicht schmelzbares Glas, das durch besondere Zusätze, wie Zinnoxid, Knochenasche etc. undurchsichtig gemacht wurde und außerdem, wenn erforderlich, noch Metalloxyde als färbende Zusätze erhält. Man trägt die auf das feinste gepulverte Emailmasse auf dem Gegenstande auf oder trägt sie in Vertiefungen (Zellenschmelz, Emailcloisonné ein, worauf die Masse in Muffelöfen geschmolzen wird.

2. Tonwaren.

Die Verarbeitung des in der Natur vorkommenden Tones, der kieselsauren Tonerde, ist die Aufgabe der keramischen Industrie, wobei je nach dem angewendeten Verfahren und der Reinheit des Materiales die verschiedensten Erzeugnisse erhalten werden. Die gewöhnlichen Backsteine, die Mauerziegel sind ebenso keramische Erzeugnisse, wie die feinsten Porzellangegegenstände.

Der *Ton* bildet eine Gruppe von Körpern, die wohl alle aus einem und demselben Material, aus dem Feldspat durch Verwitterung entstanden sind. Die Grundsubstanz bildet immer die kieselsaure Tonerde, die großen Unterschiede, die z. B. zwischen einem Ziegelton (Lehm) und der besten, weißen Porzellanerde bestehen, werden nur durch Beimengungen, wie Eisenoxyd, kohlsauren Kalk, Sand, Gesteinstrümmer etc. hervorgerufen. Die *Verwitterung* der Feldspate, als deren Produkt die Tone resultieren, beruht darauf, daß die Feldspate, die aus kieselsaurer Tonerde in Verbindung mit Alkalisilikaten bestehen, durch Wärme und Kälte in ihrem Gefüge gelockert werden. In die feinen Risse und Sprünge dringt Wasser ein, das im Vereine mit Kohlensäure die weitere Zersetzung bewirkt, wobei die kieselsauren Alkalien gelöst und fortgeführt werden und Tonerde hinterbleibt. Wird dann der Ton von fließendem Wasser fortgetragen, dabei mit anderen Mineralien gemengt und schließlich abgelagert, so entstehen die verschiedenen, mehr oder minder reinen Varietäten, in denen die Tonerde in der Natur vorkommt.

Die reinste Sorte von Ton führt den Namen „*Porzellanerde*“ oder „*Kaolin*“ und bildet eine weiße, leicht zerreibliche und an der Zunge haftende Masse. Je nachdem nun die Tonerde in größeren oder geringeren Mengen andere Substanzen beigemischt enthält, entstehen die unreinen Sorten, wie Ton, Lehm, Löß usf., die sich sowohl hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung, wie der physikalischen Eigenschaften wesentlich voneinander unterscheiden. Doch sind für die Bearbeitung des Tones die physikalischen Eigenschaften fast wichtiger als die chemischen, denn sie bestimmen die Eignung eines Tones für die verschiedenen Zweige der Keramik.

Als wichtigste *physikalische Eigenschaften* sind die *Bildsamkeit* und die *Schwindungsfähigkeit* zu bezeichnen. Die *Bildsamkeit* oder *Plastizität* ist jene Eigenschaft, durch welche der mit Wasser vermengte Ton eine teigartige Masse bildet, die sich formen läßt.

Die *Schwindungsfähigkeit* bedingt, daß eine mit Wasser zu einem Teige angemachte Tonmasse während des Austrocknens, noch mehr aber durch das Brennen ihr Volumen vermindert, sich stark zusammenzieht und dabei fest, dicht und hart wird. Diese Erscheinung ist darauf zurückzuführen, daß die Tone bei hohen Temperaturen das chemisch gebundene Wasser verlieren, gleichzeitig werden auch die chemischen Eigenschaften verändert. Während z. B. ungebrannter Ton durch Behandlung mit Schwefelsäure unter Abscheidung der Kieselsäure aufgeschlossen wird, wird gebrannter Ton durch Säuren nicht mehr verändert. Auch Farbenveränderungen sind oft mit dem Brennen verbunden, die rote Farbe, die viele Tone nach dem Brennen zeigen, ist auf einen Gehalt an Eisenoxydul oder Eisenoxydulhydrat zurückzuführen, das durch das Brennen in Eisenoxyd übergeht.

Ganz reine Tonerde widersteht selbst hohen Temperaturen und kann daher praktisch als „feuerfest“ bezeichnet werden. Ein Gehalt an Kieselsäure bewirkt schon eine gewisse Schmelzbarkeit, dagegen sind Tone, die Kalk enthalten, sehr strengflüssig. Ist aber neben Kalk noch Quarzsand vorhanden, so nimmt die Schmelzbarkeit wieder zu. Es bildet sich dann bei genügend hohen Temperaturen eine Verbindung, die ihrer Zusammensetzung nach einem Glase mit sehr hohem Schmelzpunkte gleicht und aus einem Doppelsilikate aus kieselaurer Tonerde und kieselurem Kalk besteht.

Nur in seltenen Fällen ist der Ton in dem Zustande, wie er sich in der Natur vorfindet, für keramische Zwecke, besonders zur Herstellung besserer Erzeugnisse, brauchbar. Meist erhält er, abgesehen von der mechanischen Bearbeitung, gewisse Zusätze, durch die sowohl seine physikalischen Eigenschaften, als auch sein Verhalten bei höheren Temperaturen beeinflußt werden. Nicht plastische Substanzen, die „*Magerungsmittel*“, werden dem Tone deshalb zugemengt, um entweder einen sehr „fetten“ Ton minder bildsam, magerer zu machen, oder um ihm eine größere Feuerbeständigkeit zu erteilen. Als *Magerungsmittel* benutzt man gewöhnlich Kieselsäure, Schamotte, Scherben von Tongefäßen, Ziegelmehl, Steinkohlenasche, Magnesia, Graphit, Holzkohle usf. Die Zugabe von Kieselsäure hat oft auch den Zweck, einem kieselurearmen Ton jene Menge zuzuführen, um ihn bei höherer Temperatur zum Sintern zu bringen. Schamotte ist gebrannter, feuerfester Ton, der wieder in feines Mehl verwandelt wurde.

Der Zusatz von „*Flußmitteln*“ bezweckt, die Tonmasse minder porös zu machen. Wird nämlich reiner Ton gebrannt, so entsteht eine poröse Masse. Fügt man dagegen dem Ton einen Körper bei, der bei hohen Temperaturen in der Weise zersetzend auf die kiesel-saure Tonerde einwirkt, daß eine schwer schmelzbare, frittende oder sinternde Masse entsteht, so erhält der Ton durch das Brennen ganz andere Eigenschaften. Die Tonteilchen werden durch das Flußmittel gewissermaßen verklebt und die Porosität verringert. Als Flußmittel kommen die verschiedensten Stoffe in Betracht; in der Keramik werden z. B. verschiedene Feldspatvarietäten, Granit, Granitstaub, dann Kalk, Kreide, Mergel, Gips, Knochenerde, Phosphorit, Speckstein, Magnesit, endlich Hochofenschlacken bestimmter Zusammensetzung, Eisenerze, Eisenhammerschlag usf. verwendet.

Alle Tonwaren sind mehr oder minder porös; um ihnen die Porosität vollständig zu nehmen, werden sie mit *Glasuren* überzogen. Die Glasuren sind Massen, die große Ähnlichkeit mit dem Glase besitzen; man kann sie daher auch als Gläser ansehen, deren Zusammensetzung und Schmelzbarkeit jenen Massen angepaßt ist, die glasiert werden sollen. Durch die Glasur soll jedoch oft auch die natürliche Farbe des Tones verdeckt und ihm ein gefälliges Aussehen erteilt werden, auch kunstvolle Verzierungen werden mittels der Glasuren hervorgebracht, zu welchem Zwecke man sie mit verschiedenen Metalloxyden färbt.

Soll eine Glasur haltbar und dauerhaft sein, so muß sie womöglich das gleiche Ausdehnungsvermögen besitzen, wie die darunter liegende Tonmasse. Man kann im allgemeinen zwei Arten von Glasuren unterscheiden, die bleifreien Alkali- und Alkali-Erdenglasuren und die bleihaltigen Glasuren, die entweder nur aus kiesel-saurem Blei bestehen oder neben diesem noch Borsäure, Alkalien, Zinnoxid, Antimonoxid etc. enthalten und sich hinsichtlich der Zusammensetzung und den Eigenschaften den Emails nähern.

Die *Alkaliglasuren* sind gewissermaßen Natrongläser, die kiesel-saure Tonerde enthalten und dadurch zu den schwer schmelzbaren und widerstandsfähigen Glassorten gehören. Auf Steinzeuggegenständen lassen sich solche Glasuren durch ein sehr einfaches Mittel hervorbringen. Man wirft, sobald sich die Geschirre im Ofen in starker Glut befinden, Kochsalz in den Ofen. Es verdampft und der Dampf wird in Berührung mit der Kiesel-säure der zu glasierenden Gefäße in der Weise zerlegt, daß

kieselsaures Natron entsteht, das sich mit einem Teile der vorhandenen kieselsauren Tonerde zu einem Doppelsilikate, also zu einem Glase vereinigt. Auch schwefelsaures Natron kann als Glasurmittel dienen, dunkelfarbige Glasuren werden durch Mengen von Soda oder Pottasche mit Basaltmehl dargestellt usf.

Die *Erdalkaliglasuren* enthalten neben Alkalisilikaten und kieselsaurer Tonerde auch noch kieselsauren Kalk. Sie zeichnen sich besonders durch ihre Widerstandsfähigkeit gegen chemische Agenzien, sowie durch die Schwerschmelzbarkeit aus. Vorzugsweise werden sie zum Glasieren von hartem Porzellan verwendet und aus Quarzmehl, Kaolin, Feldspat, Gips und Porzellanmehl bereitet.

Die *Bleiglasuren* sind verhältnismäßig leicht schmelzbar, doch auch wenig widerstandsfähig. Zu ihrer Darstellung dient entweder gemahlener oder geschlammter Bleiglanz oder Mennige, auch Bleiweiß wird verwendet. Häufig setzt man den Bleiglasuren auch noch Zinnoxid oder Antimonoxid zu. Man erhält dadurch Bleinatron- oder Bleialkaligläser, in denen das Zinnoxid oder Antimonoxid in sehr feiner Verteilung eingelagert ist und die Undurchsichtigkeit und die weiße Farbe der Glasurmasse bedingt. Solche Glasuren werden häufig angewendet, um Tongegenständen aus gelbem oder dunklem Material ein gefälliges Aussehen zu erteilen, die bekannten weißen „Kachelöfen“ sind meist mit solchen Glasuren versehen. Ihres Bleigehaltes wegen sind sie jedoch zum Glasieren von Tonwaren, die zu Speisezwecken dienen sollen, nicht geeignet.

Hecht teilt die Tonwaren nach der Beschaffenheit des „Scherbens“ folgendermaßen ein:

1. *Poröse Tonwaren*. Scherben saugend, an der Zunge haftend, porös; Bruch erdig.

1. Der Scherben ist wenig klingend; glasiert oder unglasiert:

- a) leichtflüssig: Mauerziegel.
- b) schwerflüssig: feuerfeste Fabrikate.

2. Der Scherben ist ziemlich klingend, gelblich bis rötlich und leichtflüssig:

- a) Glasur undurchsichtig oder durchsichtig: Töpferware, unglasiert Terrakotta;
- b) Glasur undurchsichtig, weiß oder gefärbt: Zinnglasur oder ordinäre Fayence.

3. Der Scherben ist ziemlich klingend, weiß oder nahezu weiß und schwerflüssig:

a) Steingut, feine Fayence.

II. *Dichte Tonwaren.* Scherben nicht mehr saugend, sondern geschlossen, d. h. gesintert, dicht; Bruch muschelig.

1. Der Scherben ist nicht weiß und fast nicht durchschimmernd, bzw. nicht durchscheinend:

a) Unglasiert: Wedgwood, Klinker usf.;

b) glasiert: Steinzeug.

2. Der Scherben ist weiß und durchscheinend, glasiert oder unglasiert:

a) Biskuitporzellan;

b) Weichporzellan;

c) Hartporzellan.

Die *Mauerziegel* werden aus verhältnismäßig unreinem Ton, dem Lehm, angefertigt. Ehe er verarbeitet werden kann, muß er einer mechanischen Bearbeitung unterzogen werden, die im Schlämmen und Homogenisieren besteht. Dies geschieht mittels Knetmaschinen, den *Tonschneidern*, die eine ähnliche Einrichtung besitzen, wie die zur Formung des Torfes benutzten „Torfformmaschinen“ (s. d.). In den Ziegelpressen wird der Lehm dann entsprechend geformt, z. B. zu Ziegeln, Drainröhren, Dachfalzriegeln usf. und dann nach dem Trocknen an der Luft gebrannt, was meist in den modernen *Ringöfen* geschieht. Diese bestehen aus einem elliptischen Kanale ohne Ende, der durch zahlreiche Heiztüren zugänglich ist, in Zwischenräumen führen Kanäle nach dem Schlothe, um die Feuergase abzuleiten. Die gewölbte Decke dieses Kanales ist an vielen Stellen durchlöchert, diese Öffnungen sind mit eisernen Glocken überdeckt. Man schichtet nun die zu brennenden Rohziegel in einem Teile des Ofens auf, wirft durch die erwähnten Öffnungen in der Decke Brennmaterial ein und entzündet es. Durch die Hitze werden die Ziegel gebrannt, gleichzeitig führt man die abziehenden heißen Gase durch den folgenden Teil des Ofens, der ebenfalls schon mit ungebrannten Ziegeln gefüllt ist. Sie werden dadurch vollständig trocken und langsam vorgewärmt. Sind endlich die Ziegel in der ersten Abteilung gargebrannt, so füllt man Brennmaterial in die nächste Abteilung, leitet das Feuer zu diesem usf. Mithin wird immer eine Partie der Ziegel gebrannt und eine andere vorgewärmt,

derart, daß das Feuer im Ofen weiterrückt und nach einer gewissen Zeit wieder an dieselbe Stelle zurückkehrt. Ist die mit gar-gebrannten Ziegeln gefüllte erste Abteilung erkaltet, so wird sie geöffnet und ausgeräumt, um, sobald die Reihe wieder an sie kommt, neuerdings gefüllt zu werden. Eine andere Ofenkonstruktion ist z. B. der *Bocksche* Kanalofen, wobei das Brenngut auf Wagen langsam durch den Ofen geführt wird und endlich an die heißeste Stelle gelangt.

Feuerfeste Tonwaren müssen meist neben der Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen auch gegen chemische Einflüsse widerstandsfähig sein. Man stellt sie aus Ton her, dem man verschiedene Magerungsmittel, wie Schamotte, Quarzsand etc. zufügt, nach dem innigen Mischen mittels des Tonschneiders werden dann die Stücke bei sehr hohen Temperaturen gebrannt.

Gewöhnliche Töpferware und *ordinäre Fayence* unterscheidet sich von dem Steingute, der feinen Fayence, eigentlich nur dadurch, daß diese aus einem sich weißbrennenden Tone hergestellt wird, während man für ordinäre Fayence und gewöhnliche Töpferwaren einen Ton verwendet, der auch nach dem Brennen eine gelbe bis rötliche Farbe behält.

Auf die Herstellung des *Steingutes* wird sowohl hinsichtlich der Rohstoffe, als auch der Glasur viel mehr Sorgfalt verwendet, als bei der gewöhnlichen Töpferware. Die Massen werden aus gut geschlämmtem Ton nebst Kalk und Quarzsand hergestellt. Der bedeutende Kalkgehalt, meist 10 bis 20%, macht die Masse leicht schmelzbar, die Formgebung geschieht auf der Töpferscheibe oder in Formen. Auch wird Steingut immer zweimal gebrannt, und zwar ist der erste Brand, der *Verglüh-* oder *Schrühbrand*, dazu bestimmt, die eigentliche Geschirrmasse zu brennen, während bei dem zweiten, dem *Glattbrand*, die Glasurmasse aufgeschmolzen wird. Da das Verglühen geringere Hitze benötigt als der Glattbrand, so wendet man meistens Öfen mit zwei Geschossen an, wobei im oberen Geschosse, das durch Öffnungen, durch die die Feuergase streichen können, mit dem unteren in Verbindung steht, das Verglühen ausgeführt wird. Soll Steingut mit feineren, künstlerisch ausgeführten Glasuren versehen werden, so werden diese in feuerfesten Kapseln eingebrannt, um die Ware vor der Berührung mit der Flamme oder dem Anfliegen von Asche zu bewahren.

Die unglasierten Steinzeugwaren, *Wedgwood* und *Klinker*, werden aus einem fetten, ziemlich feuerbeständigen Tone, der sich

nahezu weiß brennt, verfertigt. Zur Herstellung der Klinkerplatten verwendet man kräftige Pressen, welche die Masse stark verdichten. Die farbigen Ornamente werden in der Weise erzeugt, daß man mit Schablonen Metalloxyde oder Tone aufträgt, die sich farbig brennen. Sehr häufig „engobiert“ man auch die Masse, d. h. man taucht sie in feineren Ton, um der Oberfläche eine bessere Beschaffenheit zu erteilen.

Das *Steinzeug* — nicht zu verwechseln mit dem schon besprochenen Steingute — ist schon in mancher Hinsicht dem Porzellan ähnlich, doch ist es nicht durchscheinend. Man bereitet es aus wenig gefärbten Tönen, die beim Brennen nur wenig schwinden, in starker Hitze sintern und sehr plastisch sind. Das feine Steinzeug wird stets aus Tönen angefertigt, die sich weiß brennen, man setzt ihnen ferner stets quarz- und feldspathaltige Mineralien zu, wodurch sich ihre Zusammensetzung und Beschaffenheit der des Porzellans sehr nähert.

Das *Glasieren* der *Steinzeugwaren* wird entweder durch Be-
gießen oder Eintauchen in die Glasurmasse bewirkt, oder durch das Salzen, das schon besprochen wurde. Um Farben aufzutragen, werden diese, bzw. die Metalloxyde, wie Kobaltoxyd für Blau, Braunstein für violett bis braun, Kupferoxyd für grün, mit einer ziemlich leichtflüssigen Glasur gemischt, mit Terpentinöl angerieben und mit dem Pinsel aufgetragen. Die Gegenstände werden dann in großen Muffeln soweit erhitzt, daß die den Farben beigemengte Glasur in Fluß gerät und sich mit der unter ihr liegenden, schwer schmelzbaren Glasur verbindet.

Die *Fabrikation des Porzellans* setzt einen sehr reinen Ton — Porzellanerde, Kaolin — voraus. Das *weiche französische Porzellan*, das der Vorläufer des echten Hartporzellans war, wurde aus einem Gemenge von Salpeter, Soda, Kochsalz, Alaun, Gips und Sand hergestellt. In der Hitze des Brennofens bilden sich Silikate, die sich zu sehr schwer schmelzbaren Gläsern vereinigen und die noch ungeschmolzen gebliebenen Silikate umschließen. Der Name „*Weichporzellan*“ bezieht sich nur auf die leichte Schmelzbarkeit, es ist ebenfalls sehr hart, doch gegen Temperaturwechsel recht empfindlich.

Das *englische Weichporzellan* ist hinsichtlich der reinweißen Farbe und der Lichtdurchlässigkeit dem Hartporzellan völlig gleich, doch ist es weniger feuerbeständig und mit einer weichen Glasur, die von Stahl geritzt wird, versehen. Der Masse wird

meist Knochenasche zugesetzt, wodurch eine feinkörnige, alabaster-ähnliche Masse entsteht.

Das *echte Porzellan* oder *Hartporzellan* ist rein weiß, läßt das Licht sehr stark durchscheinen und ist so hart, daß es mit dem Stahle nicht geritzt werden kann. Zu seiner Herstellung wird sehr reiner Kaolin verwendet, der mit Quarz und Feldspat gemengt wird. Bei der hohen Temperatur des Porzellanofens schmelzen die Flußmittel zu einem ungemein strengflüssigen Glase zusammen, das die kleinen Teilchen des Kaolins umhüllt.

Die meisten Kaolinlager führen kein so reines Material, um es sofort verarbeiten zu können. Es muß vielmehr noch der Aufbereitung unterzogen werden, wozu man alle Bestandteile der Porzellanmasse zunächst auf das feinste mahlt und schlämmt. Der fertige Schlamm darf nicht absitzen, sondern er wird durch Siebe gegossen und dann so rasch als möglich, gewöhnlich in Filterpressen entwässert. Die fertige Masse wird dann noch mit der Hand und mit Maschinen bearbeitet, um Luftblasen zu beseitigen, schließlich läßt man sie solange als möglich, mindestens sechs bis acht Wochen in Kellern lagern, „faulen“, wobei sie eine dunkle Farbe annimmt und plastischer wird.

Das *Formen* der Porzellanmasse geschieht auf der Töpferscheibe, aber häufiger durch Pressen oder Gießen in Gipsformen. Schließlich werden die Gegenstände noch sorgfältig mit der Hand überarbeitet, um Gußnähte und Unebenheiten zu entfernen, dann werden die Henkel, Verzierungen etc. angebracht.

Dann folgt das *Trocknen* der geformten Gegenstände, das man bei mäßiger Temperatur durchführt, um Formveränderungen zu vermeiden. Sind die Objekte genügend trocken, so kommen sie in den *Verglühofen*, gewöhnlich dient dazu der oberste, kühlfeste Raum des Porzellanofens, wo sie soweit erhitzt werden, daß der Kaolin das chemisch gebundene Wasser verliert. Dann werden sie mit der Glasurmasse versehen, nur im verglühten Zustande besitzt die Porzellanmasse genügende Porosität, um die Glasur mit der erforderlichen Schnelligkeit an sich zu ziehen. Meist geschieht das Überziehen mit der Glasurmasse durch Eintauchen. Stellen, die nicht glasiert oder mit andersfarbiger Glasur überzogen werden sollen, werden mit einer Mischung aus Talg und Wachs ausgespart. Die glasierten Gegenstände kommen dann abermals in den Ofen, um den *Glatt-* oder *Gutbrand* durchzumachen, der bei sehr hoher Temperatur, bei Weißglut ausgeführt wird.

Sowohl das Verglühen wie das Gutbrennen der Porzellanwaren wird in *Schamottekapseln* vorgenommen, um die Einwirkung der Feuergase auf das Porzellan hintanzuhalten. Die Schamottekapseln (Abb. 62) müssen mehrere Brände aushalten und daher sehr sorgfältig hergestellt werden. Man verfertigt sie aus einem Gemenge von Ton und Schamotte, dem Schamottemörtel, worauf sie gebrannt werden. Sie besitzen die Form von rechteckigen, runden oder ovalen Schachteln und werden derart in den

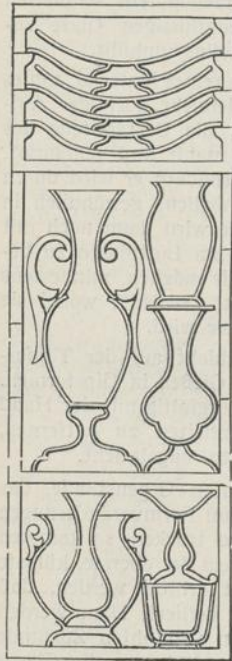


Abb. 62. Schamottekapseln.

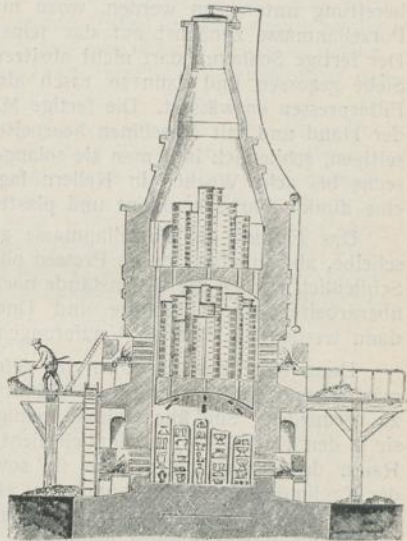


Abb. 63. Porzellanofen.

Ofen eingesetzt, daß der verfügbare Raum nach Möglichkeit gut ausgenützt wird.

Die Porzellanmasse erleidet nicht nur durch das Trocknen eine Volumsverminderung, sondern sie findet auch noch während des Glattbrandes statt und beträgt 7 bis 17, im Mittel etwa

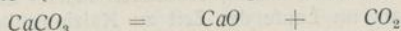
13%. Darauf ist natürlich schon bei der Anfertigung der Gegenstände Rücksicht zu nehmen.

Die *Porzellanöfen* (Abb. 63) besitzen eine hohe, turmförmige Gestalt und bestehen aus zwei oder drei übereinanderliegenden Räumen. Der unterste, wo die höchste Temperatur herrscht, wird zum Gutbrennen, die mittlere Abteilung zum Verglühen der Gegenstände und die oberste zum Verglühen der Schamottekapseln verwendet. Nach Beendigung des Glattbrandes müssen die Gegenstände langsam erkalten, dann werden sie sorgsam gesichtet, wobei ungleichmäßig geschwundene und verzogene Gegenstände als „Ausschuß“ abgesondert werden. Gegenstände mit kleinen Fehlern bilden das „Mittelgut“, nur ganz fehlerfreie, tadellose Stücke können als „Feingut“ bezeichnet werden.

Zur Verzierung und künstlerischen Vollendung werden die glasierten, aus dem Glattbrande kommenden Porzellanwaren noch bemalt, die *Porzellanmalerei* ist heute ein besonderer Zweig der Kunstindustrie geworden. Als Farben dienen verschiedene Metalloxyde, die mit einem bleihaltigen Glase versetzt und in ein zartes Pulver verwandelt werden. Dieses wird mit einem Öl, meist sehr dickem Terpentinöl, angerieben und als Farbe verwendet. Die Farben werden dann in der Muffel eingebrannt, doch kann dies zumeist nicht in einer Operation geschehen, sondern es sind mehrere Brände nötig, um die Farben innig und dauerhaft mit der Glasur zu verbinden.

3. Mörtel.

Das bekannteste Material zur Herstellung von Mörtel ist der *gebrannte Kalk*, der durch Erhitzen von Kalkstein, kohlen-saurem Kalk erhalten wird. Bei höherer Temperatur gibt der kohlen-saure Kalk die Kohlensäure ab und geht in Kalziumoxyd über:

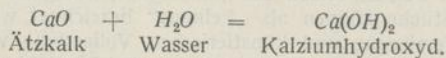


Kalziumkarbonat Kalziumoxyd Kohlensäure.

Das *Brennen des Kalkes* wird in verschiedener Weise vorgenommen, das einfachste, doch unzweckmäßigste Verfahren ist jenes, wobei in einem aus vier Mauern bestehenden Ofen aus den Kalksteinblöcken ein Gewölbe gebaut wird, auf das man weiteres Rohmaterial legt und das Ganze durch das im Gewölbe entzündete Feuer zum Glühen bringt. Gegenwärtig nimmt man das Brennen fast ausschließlich in Schachtöfen mit ununterbrochenem Betriebe und in Ringöfen vor.

Die Temperatur, bei der der Kalk die Kohlensäure abspaltet, liegt beiläufig zwischen 800 und 900°, doch schadet reinen Kalksteinen auch die Erhitzung auf höhere Temperaturen nicht. Anders verhalten sich dagegen unreine Kalksteine, die Kieselsäure und Ton enthalten. Wenn sie stark erhitzt werden, so tritt Silikatbildung ein, der gebrannte Kalk löscht sich dann mit Wasser gar nicht oder nur langsam und wird als „totgebrannt“ bezeichnet. Auch zu wenig erhitzter Kalk, der noch halbgebundene Kohlensäure enthält, verhält sich ähnlich.

Guter, richtig gebrannter Kalk löscht sich, mit zwei Teilen Wasser behandelt, vollständig ab und geht in Kalziumhydroxyd über:

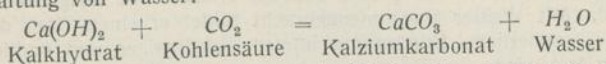


Das Kalziumhydroxyd bildet eine butterartige Masse, man nennt solchen Kalk „jetten Kalk“ oder „Weißkalk“. Magnesiahaltige Kalke löschen sich nur langsam und liefern „mageren Kalk“. Beim Löschen des Kalkes wird Wärme frei, wodurch sich die Masse erhitzt und ein Teil des Wassers verdampft. In neuerer Zeit geht man immer mehr dazu über, den Kalk „trocken zu löschen“, d. h. nur mit soviel Wasser zu behandeln, als zur Bildung des Hydrates nötig ist, worauf er meist noch zerkleinert wird. Man bezeichnet solchen Kalk als „Sackkalk“, seine Herstellung bringt den Vorteil mit sich, daß auch der Abfall der Kalkbrennerei, der kleinstückige und Staubkalk mit verarbeitet werden kann.

Der gewöhnliche *Kalkmörtel* wird aus gelöschtem Kalk und Sand von verschiedener Beschaffenheit hergestellt, wozu oft mechanische Vorrichtungen (Mörtelmischmaschinen) dienen. Der geeignetste Sand zur Mörtelbereitung ist reiner, scharfkantiger Quarzsand, der einen kräftig bindenden Mörtel liefert und sich mit dem Kalk im Laufe der Zeit zu Kalziumsilikat verbindet. Enthält der Sand größere Mengen organischer Stoffe, so werden diese durch den Ätzkalk unter Bildung von salpetersaurem Ammon zerlegt, das an den Wänden auswittert und zerfließt, man bezeichnet diese Erscheinung als „Mauerfraß“.

Das *Erhärten* und *Abbinden* des Mörtels beruht auf physikalischen und chemischen Vorgängen. Er wirkt an den rauen Flächen der Mauersteine in ähnlicher Weise als Bindemittel, wie z. B. Leim zwischen Holz. Außerdem saugen die Ziegel Feuchtigkeit an, wodurch der Mörtel rasch dickbreiig wird. Erst bis

der Mörtel nur mehr 2 bis 3% Wasser enthält, beginnt auch die chemische Umwandlung. Der Ätzkalk absorbiert Kohlensäure aus der Luft und geht im Laufe der Zeit wieder ganz in kohlen-sauren Kalk über. Dieser Vorgang verläuft jedoch unter Ab-spaltung von Wasser:



und dies ist die Ursache, weshalb frische Mauern längere Zeit feucht bleiben. Es erklärt auch die Erscheinung, daß scheinbar trockene Mauern wieder naß werden, sobald der Raum bewohnt wird. Jeder Mensch atmet reichliche Mengen Kohlensäure aus, durch die dann die Entstehung des kohlen-sauren Kalkes beschleunigt und natürlich auch die Wasserabspaltung vermehrt wird. Durch Aufstellung mit glühendem Koks gefüllter Körbe in Neubauten trachtet man diese Umwandlung durch Erzeugung reichlicher Mengen Kohlensäure zu beschleunigen.

Gebannter Gips, der durch Aufnahme von Wasser wieder zu erhärten vermag, wird durch Erhitzen von Gips auf solche Temperatur erhalten, daß das Kalziumsulfat seine 2 Moleküle Kristallwasser verliert. Diese Wasserabgabe findet schon bei niedriger Temperatur statt, die noch unter der Glühhitze liegt. Man unterscheidet *Stuckgips*, der bei niedriger Temperatur gebrannt („gekocht“) wird, und *Estrichgips*, der ähnlich wie der Kalk durch Brennen gewonnen wird. Stuckgips enthält noch einen Teil des Kristallwassers und bindet rasch ab, Estrichgips dagegen langsam. Er wird besonders zur Herstellung fugenloser Fußböden verwendet, wobei man ihn, mit Wasser angerührt, auf einer Unterlage von Sand ausbreitet und den Brei 24 Stunden sich selbst überläßt. Dann wird die Masse durch Bearbeiten mit einem Schlagholze auf etwa drei Viertel des ursprünglichen Volumens verdichtet und geglättet, worauf man sie vollständig erhärten läßt. Setzt man dem Gips gleichzeitig mit dem Wasser schwefel-saures Kalium zu, so bildet sich ein Doppelsalz von der Formel $\text{Ca K}_2(\text{SO}_4)_2$, das nach dem Erstarren seidenartigen Glanz besitzt und sich daher besonders zur Anfertigung von Kunstgüssen eignet.

Als *Zemente* oder *hydraulische Mörtel* werden solche Massen bezeichnet, die in Berührung mit Wasser unter Bildung gewisser Silikate allmählich in eine feste Masse von steinartiger Beschaffenheit übergehen und im Laufe der Zeit eine immer größere Härte annehmen. Dies ist, je nach der Zusammensetzung des Zements,

auf die Entstehung chemischer Verbindungen, von Kalk-Hydro-silikaten bzw. Kalk-Hydroaluminaten zurückzuführen.

Hydraulischer Kalk wird durch Brennen von tonarmen Kalk-mergeln dargestellt, wobei man die Temperatur jedoch nur soweit steigert, daß eben der größte Teil der Kohlensäure ausgetrieben wird. Mit Wasser zusammengebracht bildet er einen Brei, der ohne sonderliche Erwärmung immer dickflüssiger und endlich ganz fest wird.

Romanzemente werden aus tonreichen Kalksteinen mit 25% und mehr Tongehalt durch Brennen gewonnen, doch werden sie nur soweit erhitzt, daß die Masse noch nicht zu sintern beginnt. Sie bilden gelbe bis braune Pulver; mit Wasser angerührt, beginnen sie bald abzubinden und zwar unter Erwärmung.

Portlandzement wird aus entsprechend gewählten Gemischen von ton- und kalkhaltigen Materialien oder auch aus Tonkalk-mergeln, deren Zusammensetzung schon von Natur aus der eines Zements entspricht, hergestellt. Man brennt die Masse bei so hoher Temperatur, daß Sinterung eintritt und verwandelt sie dann in Mehl. Dieses bindet mit Wasser ziemlich rasch ab, ändert dann das Volumen nicht mehr und nimmt in Berührung mit Wasser im Laufe der Zeit eine außerordentlich große Festigkeit und Härte an.

Portlandzement wird auch aus einer Mischung von Kalk und Hochofenschlacke durch Brennen bis zur Sinterung hergestellt (*Schlackenportlandzement*). Mischungen, die erst nachträglich, also nach dem Brennen angefertigt werden (*Eisenportlandzement*) dürfen nach den bestehenden Normen nicht als „Portlandzement“ bezeichnet werden.

Gute Zemente besitzen meist die folgende Zusammensetzung:

Kalk	57 bis 66%
Magnesia	5%
Kieselsäure	18 „ 26%
Tonerde	4 „ 10%
Eisenoxyd	2 „ 4%
Alkalien	1 „ 3%
Schwefelsäure	2%

Rohstoffe für die Herstellung des Portlandzementes sind Kalkstein, Kreide, Wiesenkalk, Kalkmergel, Ton und in neuerer Zeit auch Hochofenschlacken. Voraussetzung ist, daß die Rohstoffe in einem solchen Verhältnisse zusammengebracht werden,

daß in der Mischung auf 1 Teil Kieselsäure + Tonerde + Eisenoxyd 1·7 bis 2·2 Teile Ätzkalk vorhanden sind. Gleichzeitig muß durch innige Mischung für die ganz gleichmäßige Verteilung der Bestandteile gesorgt werden.

Die *Fabrikation des Portlandzements* verläuft folgendermaßen: Auf Grund der chemischen Untersuchung der Rohstoffe wird das Mischungsverhältnis festgestellt und durch Probebrände die Richtigkeit des Verhältnisses geprüft. Die Rohstoffe werden dann fein gemahlen und meist schon während der Vermahlung auf das innigste gemischt. Dann wird das fertige Rohmehl in Ziegelmaschinen geformt, sofern nicht die Konstruktion des Brennofens diese Arbeit überflüssig macht, worauf die getrockneten Rohsteine bis zur Sinterung gebrannt werden. Die gebrannten Steine heißen „*Klinker*“, ungebrannte Stücke werden durch Auslesen entfernt, worauf man den Klinker zunächst ablagern läßt. Dann werden die Klinker wieder staubfein gemahlen, worauf der etwas abgelagerte Zement in Fässern verpackt und versendet wird.

Je nach dem Gange der Fabrikation unterscheidet man das *Naß-* oder *Schlammverfahren*, das *Halbnaßverfahren* und das *Trockenverfahren*, die in verschiedenen Arten der Aufbereitung der Rohmaterialien bestehen. Das Trockenverfahren ist das verbreitetste, die Stücke werden zuerst vorgebrochen, in Trockenvorrichtungen getrocknet, gemischt und weiter vermahlen. Das Rohmehl wird, sofern kein Drehofen vorhanden ist, zu Ziegeln geformt, die nach dem Trocknen gebrannt und vermahlen werden.

Zum Brennen des Portlandzements benützt man Ringöfen oder kontinuierlich arbeitende Schachtofen, endlich die modernen *Drehöfen*, die den größten Fortschritt auf dem Gebiete der Zementfabrikation bedeuten. Sie bestehen im wesentlichen aus einer 45 bis 50 m langen, mit 6% Neigung gegen die Horizontalebene gelagerten eisernen Trommel, die um ihre Längsachse drehbar ist. Im Inneren ist die Trommel mit Schamotte oder Zementmasse selbst ausgekleidet, ihr Durchmesser beträgt etwa 2 m, am unteren Ende 2·4 m. Das zu brennende Material wird in Form eines dickflüssigen Schlammes an der höher gelagerten Seite des Ofens aufgegeben, die Beheizung erfolgt vom unteren Ende des Ofens aus durch Kohlenstaubeuerung. Zu diesem Zwecke wird ein Gemenge von Kohlenstaub und Luft in den Ofen eingeblasen, das rasch unter Entwicklung hoher Temperatur verbrennt, die Luft wird in der Weise vorgewärmt, daß sie die unter dem Ofen

befindliche Kühlkammer passiert, in die die glühenden Klinker aus dem Drehofen fallen.

Das *Erhärten* und *Abbinden* des Portlandzementes ist nach *Le Chatelier* und *Törnebohm* darauf zurückzuführen, daß der Portlandzementklinker aus einer amorphen Masse besteht, in der vier Mineralien, die sie *Alit*, *Belit*, *Celit* und *Felit* nannten, eingebettet sind. In größter Menge ist der *Alit* vorhanden und er bedingt die hydraulischen Eigenschaften. Er ist entweder eine isomorphe Mischung von Kalziumsilikat, Kalziumaluminat und Kalziumoxyd oder eine Doppelverbindung, die Kalziumaluminat und Kalziumsilikat in festen Verhältnissen enthält. Die Entstehung dieser Klinkermineralien beruht darauf, daß sich im Ofen eine geringe Menge einer Schmelze bildet, die Kalk und Ton auflöst, worauf dann daraus *Alit* usf. kristallisieren.

Man unterscheidet je nach der Dauer des Abbindens *Gießzemente*, die mit Wasser verrührt fast augenblicklich erstarren, *Raschbinder*, die innerhalb 15 bis 30 Minuten abbinden, *Normalbinder*, die 3 bis 6 Stunden zum Abbinden brauchen und endlich *Langsambinder*, die einen noch längeren Zeitraum beanspruchen. Zu rasch abbindende Zemente können durch Zusatz von 1 bis 2% Gips langsamer abbindend gemacht werden. Fehler des Zementes bestehen in der Volumsvergrößerung während des Abbindens („*Treiben*“), das sowohl durch einen zu hohen Kalkgehalt, als auch durch eine 4% übersteigende Menge *Magnesia* hervorgerufen werden kann. Das „*Gipstreiben*“ wird durch einen zu hohen Gehalt an Schwefelsäure hervorgerufen.

Puzziolane und *Traß* sind natürliche Zemente, die in der Nähe von Neapel, bzw. am Rhein vorkommen. *Traß* wird im gemahlene Zustand in den Handel gebracht, meist wird er mit Ätzkalk und Sand gemengt angewendet.

4. Kunststeine.

Künstliche Steinmassen können auf verschiedene Weise erzeugt werden. Man stellt sie unter Verwendung von Zement dar oder benützt die Eigenschaft des Kalkes, mit Kieselsäure sehr widerstandsfähige Verbindungen zu liefern. Endlich werden auch Massen anderer Zusammensetzung, wie *Magnesiaoxychlorid* etc. zur Herstellung künstlicher Steine verwendet. Auch die Erzeugung künstlicher Schleifsteine, von Filtersteinen, feuerfesten Dinassteinen usf. gehört in diese Gruppe.

Die *Zementkunststeine* werden aus Zement und einem geeigneten Zusatzmaterial, wie Sand, Granitstückchen („Granitoid“) hergestellt. Die Masse wird in Pressen, die einen sehr kräftigen Druck ausüben vermögen, gepreßt und dann erhärten gelassen. In der Presse können die Kunststeine auch mit erhabenen oder vertieften Ornamenten, Rillen etc. versehen werden, ferner färbt man die Kunststeine auch durch die Masse oder an der Oberfläche. *Beton* wird aus Zement und geeigneten Zuschlägen, wie Sand und Kies durch Mischen in Maschinen hergestellt und dann in die aus Brettern verfertigten Formen eingestampft, auf diese Weise werden heute zahlreiche Bauten aufgeführt, die dann gewissermaßen aus einem Stücke bestehen. Da sich solches Zementmauerwerk durch eine sehr hohe Festigkeit auszeichnet — besonders wenn, wie z. B. bei Trägern oder Deckenkonstruktionen gleichzeitig Eisenstangen und Eisendraht eingezogen wird (*Eisenbeton*) — so findet es eine sich unausgesetzt steigernde Anwendung.

Große Bedeutung haben in den letzten Jahren auch die *Kalksandsteine* erlangt, die aus Kalkhydrat und Quarzsand bereitet werden. Diese Massen erhärten jedoch nur langsam, erst nach drei bis vier Monaten sind die Formlinge soweit erhärtet, daß sie verwendet werden können. Die Erfindung von Michaelis ermöglichte es jedoch, die Fabrikation der Kalksandsteine im großen zu betreiben. Sie beruht auf der Beobachtung, daß sich Kalk und Sand unter der Einwirkung von hochgespanntem Wasserdampf innerhalb weniger Stunden zu Kalkhydrosilikat verbinden, wobei ein hartes, dem Sandsteine ähnliches und sehr widerstandsfähiges Gestein entsteht.

Die *Herstellung* dieser *Kalksandsteine* zerfällt in das Löschen des Kalkes und Aufbereitung mit dem Sande, das Pressen der Formlinge und das Härten im Härtekessel. Je nachdem man den gemahlene Ätzkalk mit dem feuchten Sande mischt oder zunächst den Kalk durch Zusatz von Wasser in Kalkhydrat überführt, unterscheidet man das *Ätzkalkverfahren* und das *Kalkhydratverfahren*. Der Ablösung des Kalkes ist sehr große Bedeutung beizumessen, weil ungelöschter Kalk erst im Härtekessel in Hydrat übergeht, sein Volumen vergrößert und die Formlinge zerreißt.

Die Arbeitsweise nach dem *Kalkhydratverfahren* gestaltet sich folgendermaßen. Der ungelöschte Stückkalk wird in einem Steinbrecher vorgebrochen und in einer Kugelmühle gepulvert. Dann gelangt er im entsprechendem Verhältnisse mit Sand in die Auf-

bereitungsmaschine, er wird darin mit Dampfmantelheizung und unter Umrühren durch Mischflügel erhitzt. Die noch vorhandene Feuchtigkeit bewirkt die Anbahnung des Löschprozesses, der durch Zusatz von Wasser aus einem hochgelegenen Reservoir vollendet wird, hierauf wird die Masse entleert. Meist lagert die Masse dann noch einen Tag in einem Silo, dann wird sie noch

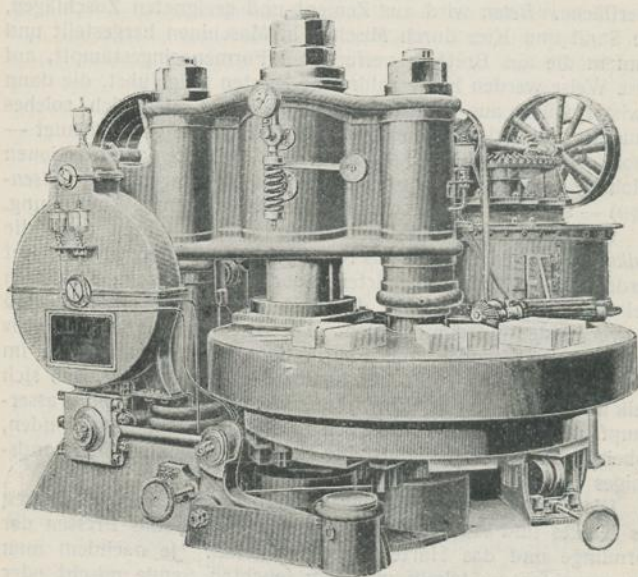


Abb. 64. Luckesche Revolverpresse zur Kalksandsteinfabrikation.

in einem Kollergang gemischt und der Presse übergeben, die sie zu „Formlingen“ formt, diese besitzen das gewöhnliche Ziegelformat.

Die Pressen (Abb. 64) sind meist sogenannte schwungradlose Revolverpressen (gebaut von C. Lucke in Eilenburg), auf deren sich absatzweise drehendem Tische mehrere Formen angeordnet sind. In jeder Form befindet sich ein Preßstempel, der in senk-

rechter Richtung auf und abbewegt wird. Eine Form des sich ruckweise drehenden Preßtisches gelangt unter den Füllapparat, der automatisch die Form füllt. Bei der nächsten Drehung des Tisches gelangt die Form über den Preßkolben des Druckmechanismus. Nach Beendigung der Kompression dreht sich der Tisch weiter und der fertige Formling wird automatisch ausgestoßen.

Die fertigen Formlinge werden nun auf Wagen gesetzt und in den *Erhärtungskessel* (Abb. 65, gebaut von H. Pauksch, A.-G., Landsberg a. W.) gefahren. Diese Kessel sind 8 bis 10 m lange

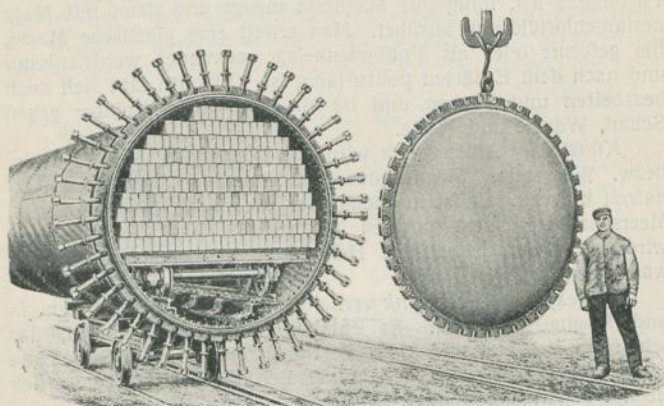
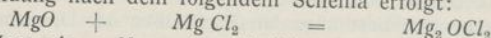


Abb. 65. Erhärtungskessel zur Kalksandsteinfabrikation.

Dampfgefäße mit etwa 2 m Durchmesser und genügendem Spannungswiderstande. Ein Kessel von 10 m Länge faßt etwa 7000, von 15 m Länge etwa 10.000 Steine. Nach der Füllung des Kessels wird die Stirnwand herabgelassen und mit Hilfe der Klappschrauben am Kessel dampfdicht befestigt. Dann wird hochgespannter Dampf aus dem Betriebskessel zugeleitet, der binnen 8 bis 9 Stunden die vollständige Versteinerung der Masse, die auf der Bildung eines Hydrosilikates beruht, bei etwa 8 Atmosphären Druck bewirkt. Nach dem Erkalten sind die Kalksandsteine sofort gebrauchsfertig.

Magnesia- oder *Sorelzement* wird aus gebrannter *Magnesia* und *Magnesiumchlorid* bereitet. Man kann annehmen, daß die Verbindung nach dem folgendem Schema erfolgt:



Magnesia *Magnesiumchlorid* *Magnesiumoxychlorid*.

Der *Magnesia*zement ist reinweiß, sehr hart und sehr widerstandsfähig gegen die Witterung. Er kann mit einer ansehnlichen Menge von Füllstoffen vermengt werden, ohne an Festigkeit einzubüßen.

Xyloolith wird aus *Magnesiumoxychlorid* und Holz bereitet, indem man Sägemehl, Zellulose, ausgelaugte und zerkleinerte Farbhölzer usf. innig mit *Magnesia* mengt und dann mit *Magnesiumchloridlösung* anrührt. Man erhält eine plastische Masse, die geformt oder als Fußbodenbelag verwendet werden kann und nach dem Erhärten politurfähig ist. *Xyloolith* läßt sich auch bearbeiten und Färben und ist ein sehr guter Isolator gegen Schall, Wärme und Kälte.

Künstlicher Meerschaum wird aus Wasserglas und *Magnesia*, bzw. Wasserglas, *Magnesiumsulfat*, *Ammoniakalaun* und *Ätznatron* bereitet. Er ist in chemischer Beziehung mit dem echten *Meerschaume*, einem porösen *Magnesiumsilikat* identisch und wird wie dieser, jedoch zur Herstellung billigerer *Meerschaumwaren* benützt.

Zinkoxyd und *Chlorzink* verhalten sich ähnlich wie *Magnesia* und *Magnesiumchlorid*. Es entsteht ein *Zinkoxychlorid*, das sehr rasch erhärtet und große Festigkeit erlangt. Da jedoch die *Zinkoxychloridmassen* teurer sind, als der *Magnesia*zement, werden sie nur selten angewendet.

Wird *Bleiglätte* mit *Glyzerin* gemengt, so erhält man ebenfalls erstarrende, sehr feste Massen, die sich auch beliebig färben lassen und zur Herstellung kleinerer Luxusgegenstände benützt werden.

Feuerfeste Massen werden in verschiedener Weise gewonnen. So besteht die *Schamotte* im wesentlichen aus feuerfestem Ton, der nach dem Brennen gemahlen wird. Das *Schamottmehl* wird dann mit feuerfestem Ton unter Zusatz von Quarzsand vermengt, geformt, gepreßt und mit aller Sorgfalt gebrannt.

Die *Dinasmassen* bestehen aus *Kieselsäure*, die durch Kalk oder Ton gebunden wird. Als „*Englische Dinas*“ oder „*Silika erster Qualität*“ bezeichnet man Erzeugnisse aus *Findlingsquarzit* mit Kalkbindung, als „*Dinas*“ oder „*Silika*“ Erzeugnisse aus *Blockquarzit* mit Kalkbindung. „*Deutsche Dinas*“ werden aus

kieselsäurereichen Rohstoffen durch Bindung mit Ton, „*Dinas*“ oder „*Silika zweiter Qualität*“, auch „*Kalkdinas*“ genannt, aus geringwertigen Rohstoffen durch Bindung mit Kalk hergestellt. Beim Erhitzen von Quarz und Kalk bis zur Weißglut wirken die Kieselsäure und der Kalk aufeinander ein, wobei ein ungemein schwer schmelzbares Kalksilikat entsteht, das als halbgeschmolzene, gesinterte Masse die einzelnen Quarzkörner zu einer ziemlich festen Masse verkittet, die um so fester wird, je höherer Temperatur sie ausgesetzt wurde.

Künstliche Filtersteine müssen genügende Porosität besitzen und dürfen keine in Wasser löslichen Bestandteile enthalten. Man wendet daher verschiedene Mischungen aus Feuersteinpulver, Schlämmkreide etc. an. Die von *Steinmann* empfohlenen Mischungen besitzen z. B. die folgende Zusammensetzung:

	I	II	III
Ton	10	10	15
Schlämmkreide	1	1	1
Feuersteinpulver	—	30	5
Feiner Glassand	55	—	—
Grober Glassand	—	25	65

Die Bestandteile werden innig gemischt, geformt und nach dem Formen und Trocknen scharf gebrannt.

Kieselgurfilter werden aus Ton und Kieselgur mit einem Kieselgurgehalte von rund 90% angefertigt, an Stelle des Tones kann man auch ein bei nicht zu hoher Temperatur schmelzendes Mineral, z. B. Flußspat, verwenden, doch darf dann die Masse nur soweit erhitzt werden, daß der Flußspat eben schmilzt und die Masse verkittet.

Die Massen zur Anfertigung künstlicher *Schleifsteine* sind aus dem Pulver eines harten Körpers, wie z. B. Quarz, Schmiergel, Karborundum etc. und einer bildsamen Masse zusammengesetzt, die als Bindemittel für die pulverförmigen Körper dient. Als Bindemittel wendet man Schamotte, Porzellanmasse, Zement oder Magnesiumoxychlorid, für weichere Schleifscheiben auch Schellack und ähnliche Stoffe an. Die mit Schamotte oder Porzellanmasse hergestellten Schleifsteine müssen selbstverständlich dem Brennen unterworfen werden, eine Operation, die bei Verwendung der freiwillig erhärtenden Bindemittel entfällt.

Alphabetisches Sachregister.

A.

Abel-test 103.
Abraumsalze 333.
Abwässer 434.
Adouzieren 207.
Äthylenreihe 87.
Ätzkali 338.
Ätznatron 130, 332.
Affination 173.
Aktivatoren 314.
Aich-Metall 267.
Alaun 382.
Algarot 401.
Alkaliglasuren 452.
Alkalimetalle 119, 129.
Aluminium 182.
Aluminium-Bleilegierung 270.
Aluminiumbronze 186, 269.
Aluminiumlegierungen 269.
Aluminiumlot 273.
Aluminium-Messing 267.
Aluminiumnitrit 321.
Aluminiumsulfat 382.
Aluminiumverbindungen 381.
Amalgam 174.
Amalgamation 250.
Amalgamationsprozeß 169.
Amethyst 388.
Ammoniak 305.
Ammoniak aus Luftstickstoff 305.
Ammoniumnitrat 342.
Ammoniak soda 330.
Ammoniak sodaprozeß 330.
Ammoniak synthese 309.
Anlassen 207.
Anquiken 282.

Anode 274.
Anthrazit 22.
Antimon 247.
Antimonfarben 401.
Antimonnickel 228.
Antimonnickelglanz 228.
Antimonverbindungen 394.
Antimonzinnober 403.
Argentan 268.
Argentanlot 273.
Arsenige Säure 394.
Arsensäure 394.
Arsenverbindungen 394.
Ashberrium 271.
Asphalt 37, 108.
Auerbrenner 49.
Aufschließung 377.
Auripigment 395.
Autokarburatation 65.

B.

Ballistit 361.
Baritgelb 402.
Barium 132.
Begichtung, selbsttätige 204.
Beizmittel 238.
Benzine 95.
Bergblau 396.
Berggrün 396.
Bergtalg 106.
Berieselung 434.
Berlinerblau 363, 403.
Beschicken 126.
Bessemereisen 213.
Bessemersprozeß 213.
Bessemersstahl 194, 212, 213.

- | | |
|--|---|
| <p>Biddery-Metall 271.
 Birmingham-Platina 267.
 Birne 213.
 Blackband 196.
 Blasenkoks 38.
 Blasenkupfer 151.
 Blaseschmiere 38.
 Blattgold 267.
 Blattkohle 20.
 Blauerde 396.
 Blaugas 67.
 Blei 140.
 Bleiazetat 392.
 Bleierz, Verarbeitung 142.
 Bleiglanz 141.
 Bleiglas 441.
 Bleiglasuren 453.
 Bleikammer 294.
 Bleikammerkristalle 293.
 Bleikammerprozeß 291.
 Bleioxyd 392.
 Bleisuperoxyd 392.
 Bleiverbindungen 392.
 Bleiweiß 397.
 Bleiweißfabrikation 397.
 Bleizucker 392.
 Blicksilber 166.
 Blutlaugensalz, gelbes 362.
 Blutlaugensalz, rotes 366.
 Blutmehl 376.
 Bombenkalorimeter 26.
 Borazit 379.
 Borsäure 379.
 Borax 380.
 Borosilikatglas 448.
 Bouteillenglas 441.
 Brauneisenstein 195, 196, 226.
 Braunkohle 19.
 Braunkohlenbriketts 21.
 Braunkohle, erdige 20.
 Braunkohle, gemeine 20.</p> | <p>Braunkohlenschwelerei 34.
 Braunkohlenteer 37.
 Braunocker 396.
 Braunschweigergrün 408.
 Brechweinstein 394.
 Bremerblau 404.
 Bremergrün 404.
 Brennstoffe, fossile 10.
 Brikettierung 24.
 Bristolmessing 266.
 Britanniametall 270.
 Bromwasser 433.
 Bromverbindungen 303.
 Bronze 264.
 Bronzestein 151.
 Bronzezeit 109.
 Bunsenbrenner 49.
 Buntkupfererz 148.</p> <p style="text-align: center;">C.</p> <p>Caliche 339.
 Cannelkohle 23.
 Carnallit 334.
 Casselergelb 402.
 Caput mortuum 396.
 Charge 126.
 Chemie, analytische 6.
 Chemie, angewandte 5.
 Chemie, physikalische 6.
 Chemie, technische 6.
 Chemie, wissenschaftliche 4.
 Chilesalpeter 339.
 Chlor 299.
 Chlor, elektrolytische Gewinnung 301.
 Chlorhydrin 358.
 Chlorkalk 302.
 Chlorsäure 303.
 Chlorverbindungen 298.
 Chlorwasserstoff 299.
 Chrom 233.</p> |
|--|---|

- | | |
|---|--|
| <p>Chrombraun 409.
 Chromeisenstein 234.
 Chromgelb 402.
 Chromgrün 408.
 Chrom-Kupferschwarz 409.
 Chromschwarz 410.
 Chromsäure 391.
 Chromstahl 223.
 Chromverbindungen 391.
 Chrysochalk 267.
 Colcothar 396.
 Cordit 361.
 Cracking-Prozeß 97.
 Crownnglas 442.</p> <p style="text-align: center;">D.</p> <p>Dawsongas 82.
 Deaconprozeß 299.
 Deltametall 267.
 Destillationsverfahren, schlesi-
 sches 138.
 Diaphragmaverfahren 301.
 Diglyzerin 358.
 Dikalziumphosphat 377.
 Dimasmassen 468.
 Dinitromonochlorhydrin 358.
 Dissoziationstheorie 274.
 Dolomit 132.
 Dötsch-Prozeß 159.
 Doppelsuperphosphat 377.
 Drahtglas 448.
 Druck, kritischer 418.
 Düngemittel, kaliumhaltige 376.
 Düngemittel, phosphorhaltige
 374.
 Düngemittel, stickstoffhaltige
 376.
 Düngesalze 327.
 Dürschenöl 38.
 Dürstenblut 38.
 Dulongsche Formel 29.</p> | <p>Duranametall 267.
 Duraxglas 448.
 Dynamite 359.</p> <p style="text-align: center;">E.</p> <p>Edelmetalle 121.
 Edelmehle 222.
 Edelsteinsynthese 384.
 Edelrost 283.
 Eisen 189.
 Eisenbeton 465.
 Eisenbromürbromid 303.
 Eisenerze, Brikettierung 197.
 Eisenerze, Ziegelung 197.
 Eisen, gediegenes 194.
 Eisenglanz 196.
 Eisenkies 195.
 Eisenoxyduloxyd 390.
 Eisenportlandzement 462.
 Eisenschwarz 248.
 Eisenverbindungen 390.
 Eisenvitriol 390.
 Eisenzeit 190.
 Eiserzeugung 435.
 Elektrolyse 130, 274.
 Elektrolyte 274.
 Elektrolyteisen 225.
 Elektrostahl 217.
 Email 449.
 Englischrot 396.
 Entfärbungspulver 108.
 Entgasungsvorgänge 55.
 Entsäuerungspulver 108.
 Entsilberungskessel 168.
 Erdalkaliglasuren 453.
 Erdalkalimetalle 120.
 Erden, seltene 414.
 Erdfarben 395.
 Erdgas 83.
 Erdmetalle 120.
 Erdöl 85, 89.</p> |
|---|--|

Erdöl, Entstehung 89.
 Erdöl, Verarbeitung 95.
 Erdwachs 106.
 Erhärtungskessel 467.
 Eugenglanz 163.
 Exhaustoren 62.
 Extraktionsverfahren 253.
 Extraktionswachs 107.

F.

Fahlerz 175.
 Faradaysches Gesetz 275.
 Fayence 455.
 Feinbrennen 166, 173.
 Ferrizyankalium 366.
 Ferrochrom 234.
 Ferromolybdän 234.
 Ferrosilizium 414.
 Ferrowolfram 235.
 Ferrozyankalium 363.
 Ferrozyanverbindungen 362.
 Feuervergoldung 282.
 Filtersteine 469.
 Flachmoor 15.
 Flammpunkt 100.
 Flammofenfrischen 193.
 Flammofenprozeß 143.
 Fleckwasser 303.
 Flintglas 442.
 Flinz 196.
 Flüssige Luft 421.
 Flußmittel 452.
 Flußspat 297.
 Flußstahl 209.
 Fluorantimon 394.
 Fluorverbindungen 297.
 Fluorwasserstoffsäure 297.
 Formen 200.
 Formtorf 18.
 Frischeisen 211.
 Frickofen 221.

Frischstahl 212.
 Fumarolen 379.
 Futterkalk 378.

G.

Gadolinit 415.
 Gagat 20.
 Galmei 134.
 Galvanisieranstalt 276.
 Galvanoplastik 274.
 Galvanostegie 274.
 Garnierit 228.
 Gasbehälter 54.
 Gasfeuerung 70.
 Gasflamme 48.
 Gasglühlicht 416.
 Gaskraftmaschine 72.
 Gasöle 38.
 Gas, Reinigung 63.
 Gasreinigungsmasse 64.
 Gaswasser 62.
 Gattieren 125.
 Gay-Lussacturm 293.
 Gelatine-Dynamit 360.
 Gelbbrennen 276.
 Gelbholzlack 410.
 Generator 70.
 Generatorgas 70.
 Generatorwassergas 82.
 Geräteglas 449.
 Geschützbronze 268.
 Gesetz vom Minimum 375.
 Gicht 201.
 Gichtgase 201.
 Gips 461.
 Giroföfen 219.
 Gläser, gefärbte 446.
 Glanzkohle 20, 22.
 Glas 440.
 Glas, ätzen 297.
 Glas, böhmisches 441.

- Glaskopf 196.
 Glaskopf, brauner 196.
 Glasmasse, Entfärbung 446.
 Glasurmasse, Entfärbung 446.
 Glasuren 452.
 Glaubersalz 335.
 Glockenmetall 268.
 Glockenverfahren 302.
 Gloverturm 293.
 Glühkörper 416.
 Glühwachs 282.
 Glycerinnitrate 358.
 Gold 249.
 Goldpurpur 447.
 Goldschmidtsches Verfahren 188.
 Goldschwefel 394.
 Goudron 37.
 Gradierwerke 324.
 Graphit 59, 397.
 Grauspießglanz 248.
 Grenzkohlenwasserstoffe 87.
 Großkoks 45.
 Grün, schwedisches 407.
 Grünerde 396.
 Grünlandsmoor 15.
 Grünspan 408.
 Grünspan, destillierter 408.
 Grudekoks 35.
 Grundiersalz 394.
 Gurdynamite 359.
 Gußmessing 266.
 Gußstahl 193.
- H.
- Hämatit 196.
 Halbwassergas 82.
 Halogene 297.
 Hartglas 447.
 Hartlote 272.
 Hartmanganerz 226.
 Hartparaffin 36.
- Hartporzellan 457.
 Haselgebirge 322.
 Hatchetbraun 409.
 Haufenchloration 159.
 Heizedampfzylinderöl 102.
 Heizstoffe 9.
 Heizwert 28.
 Helmetmetall 267.
 Herdfrischen 211.
 Heroultischer Ofen 184.
 Hochöfen 200.
 Hochofenkoks 47.
 Hochmoor 15.
 Holzkohle 32.
 Holzverkohlung 32.
 Horizontalretorten 56.
 Hornmehl 376.
 Hüttenfabrikate 126.
 Hüttenprodukte 126.
 Hydralit 290.
 Hydraulik 53.
 Hydroborazit 379.
 Hydrometallurgische Prozesse 171.
 Hydrosulfit 290.
 Hyposulfit 290.
 Hypothermalöl 102.
- I.
- Ichthyol 39.
 Ichthyolöl 38.
 Induktionsofen 220.
 Invertlicht 417.
 Ionen 275.
 Iridium 260.
- J.
- Jeanne brillant 402.
 Jet 20.
 Jodverbindungen 304.

K.

- Kadmium 139, 271.
 Kadmiumgelb 402.
 Kadmiumlegierungen 271.
 Kälteerzeugung 435.
 Kälte, künstliche 436.
 Kältemischungen 436.
 Kaliglas 441.
 Kalium 128.
 Kaliumbichromat 391.
 Kaliumbikarbonat 338.
 Kaliumchlorat 303.
 Kaliumhydroxyd 338.
 Kaliummanganat 390.
 Kaliumnitrat 342.
 Kaliumverbindungen 333.
 Kalkbrennen 459.
 Kalkdinas 469.
 Kalk, hydraulischer 462.
 Kalklicht, Drumondsches 421.
 Kalkmörtel 460.
 Kalksandsteine 465.
 Kalorie 24.
 Kalorimeter 25.
 Kalzium 131.
 Kalziumhydroxyd 460.
 Kalziumhydrür 131.
 Kalziumkarbid 411.
 Kalziumsilizid 414.
 Kammeröfen 56.
 Kammersäure 294.
 Kaolin 450.
 Karbide 411.
 Karbonit 361.
 Karborundum 413.
 Karburation 51.
 Kassiterit 236.
 Katalysatoren 308.
 Kathode 274.
 Kaumazit 38.
 Kellerscher Ofen 220.
 Keramyl 298.
 Kerosindestillat 99.
 Kesslersche Fluat 298.
 Kieseisenstein 197.
 Kieselfluorwasserstoffsäure 298.
 Kieselgur 359.
 Kieselgurfilter 469.
 Kieserit 334.
 Kiese, rösten 289.
 Kieselsäureglas 449.
 Kieselzinkerz 134.
 Kjellinofen 221.
 Klappersteine 197.
 Kleinkoks 45.
 Klinker 455.
 Knallquecksilber 361.
 Knochenachse 369.
 Knochenmehl 378.
 Knopfmetall 267.
 Knudsenprozeß 156.
 Kobalt 227.
 Kobaltblau 404.
 Kobaltfarben 404.
 Kobaltglanz 228.
 Kobaltgrün 408.
 Kobaltultramarin 404.
 Kochsalz 323.
 Kohlebreiverfahren 435.
 Kohleisenstein 196.
 Kohlenmeiler 32.
 Kohlensack 201.
 Kohlensäure 418.
 Kohlenstampfverfahren 46.
 Kohlenstoffatom, asymmetrisch. 93.
 Kohlenstoffplatin 258.
 Kohlenwasserstoffe 86.
 Kokerei 31.
 Koks 39.
 Koksaußmaschine 45.
 Koksofen 41.

Alphabetisches Sachregister.

- Kollodium 355.
 Kollodiumwolle 355.
 Kolonnenapparat 331.
 Kondensatoren 43.
 Kondenser 53.
 Kontaktgifte 316.
 Kontaktverfahren 295.
 Konversionssalpeter 342.
 Konverter 213.
 Konverterprozeß 157.
 Konzentrationsstein 151.
 Korund 384.
 Korund, gelber 388.
 Krapplack 410.
 Kristallsoda 329.
 Kröhnke-Prozeß 171.
 Kronglas 442.
 Kryolith 183.
 Kunsteis 439.
 Kunststeine 464.
 Kupolöfen 207.
 Kupfer 147.
 Kupfer-Bleilegierungen 269.
 Kupfergewinnung 159.
 Kupferglanz 148.
 Kupferkarbonat 407.
 Kupferkies 148.
 Kupferlasur 148, 396.
 Kupferlegierungen 264.
 Kupfernickerl 228.
 Kupferoxydammoniak 393.
 Kupferraffination 160.
 Kupferrhodamin 368.
 Kupferschiefer 148.
 Kupferstein 151.
 Kupferverbindungen 392.
 Kupfervitriol 392.
- L.
- Lachgas 347.
 Lackfarben 390, 410.
- Läuferwerk 349.
 Lamingsche Masse 63.
 Lampenöl 38.
 Lampenruß 409.
 Lapis Lazuli 404.
 Laugebottiche 254.
 Laugeprozesse 252.
 Leblancsches Verfahren 327.
 Ledermehl 376.
 Legierungen 121.
 Legierungen, pyrophore 415.
 Leichtmetalle 119.
 Leitfähigkeit 275.
 Leonische Waren 274.
 Letternmetall 271.
 Leuchtgasfabrikation 47, 51.
 Leuchtstoffe 9.
 Lichtträger 61.
 Lignite 20.
 Limonit 197.
 Lithofrakteur 360.
 Lithopon 401.
 Lösche 45.
 Lote 272.
 Luppenfrischen 191.
- M.
- Magerungsmittel 451.
 Magistral 170.
 Magistralformeln 433.
 Magnalium 133, 269.
 Magnesiaazement 468.
 Magnesit 132.
 Magnesium 132.
 Magneteisenstein 195.
 Magnetit 195.
 Malachit 148.
 Mangan 226.
 Manganstahl 224.
 Mangansuperoxydsulfat 391.
 Manganverbindungen 390.

- Manganviolett 409.
 Martinprozeß 216.
 Martinverfahren 194.
 Masut 95.
 Mattbrennen 276.
 Mattkohle 22.
 Mauerfraß 460.
 Mauerziegel 454.
 Meerschaum, künstlicher 468.
 Mennige 392.
 Messing 264.
 Metalle 109.
 Metalle, chemische Eigenschaften 118.
 Metalle, edle 118.
 Metalle, elektrisches Leitungsvermögen 117.
 Metallfadenglühlampen 235.
 Metallfärbungen 273.
 Metalle, färben 283.
 Metalle, Härte 114.
 Metalle, leichte 119.
 Metallnitride 306.
 Metalle, physikalische Eigenschaften 112.
 Metallpräparate 390.
 Metalle, Schmelzpunkte 114.
 Metalle, schwere 119.
 Metalle, spezifisches Gewicht 114.
 Metalle, spezifische Wärme 116.
 Metallüberzüge 273.
 Metalle, unedle 118.
 Metalle, Vorkommen 123.
 Metalle, Wärmeleitungsvermögen 116.
 Meteor Eisen 194.
 Methan 83.
 Milchglas 447.
 Mineralblau 403.
 Mineralfarben 395.
 Mineralschmieröl 99.
 Mineralwasser 431.
 Mineralwasser, künstliches 433.
 Minette 196.
 Minium 392.
 Minofer 271.
 Mira-Metall 269.
 Mischapparat 97.
 Mischdünger 379.
 Mischen 125.
 Mischgas 82.
 Mischungen, pulverähnliche 352.
 Mörtel 459.
 Mörtel, hydraulischer 461.
 Möllern 125.
 Molybdän 233.
 Molybdänbleispat 235.
 Molybdänglanz 235.
 Molybdänstahl 223.
 Mondgas 82.
 Moorkohle 20.
 Moosmoor 15.
 Moostorf, jüngerer 16.
 Morasterz 197.
 Muffelöfen 136.
 Muntz-Metall 267.
 Musivgold 402.

 N.
 Naphtha 38.
 Naphthalin 64.
 Naßpreßsteine 21.
 Natrium 128.
 Natriumbisulfit 290.
 Natriumchromat 391.
 Natriumkarbonat 331.
 Natriummanganat 390.
 Natriumnitrit 341.
 Natriumperkarbonat 332.
 Natriumstannat 394.
 Natriumsulfantimoniat 394.
 Natriumsuperoxyd 332.

Natriumverbindungen 322.
 Natronglas 441.
 Neapelgelb 402.
 Neusilber 268.
 Newtonsches Metall 272.
 Nichtmetalle 111.
 Nickel 227.
 Nickelbad 277.
 Nickelflußeisen 223.
 Nickelglanz 228.
 Nickel-Kohlenoxyd 230.
 Nickellegierungen 268.
 Nickelstahl 222.
 Niedermoor 15.
 Niederschlagsarbeit 142.
 Niob 247.
 Nitrierapparat 356.
 Nitriersäure 356.
 Nitrierzentrifuge 353.
 Nitroglyzerin 355.
 Nitrogruppe 352.
 Nitrose 293.
 Nitrosylschwefelsäure 293.
 Nitroverbindungen 352.
 Nordhäuser Vitrolöl 296.
 Normalglas 448.
 Nürnberger Violett 409.

O.

Ocker 396.
 Ölgas 67.
 Olefine 87.
 Opalglas 447.
 Oreide 267.
 Osmium 260.
 Oxydation 11.
 Oxyliquid 424.
 Ozokerin 108.
 Ozokerit 106.
 Ozon 425.

P.

Papierkohle 20.
 Paraffine 35.
 Paraffin, festes 38.
 Paraffinöl 36.
 Paraffinschuppen 36.
 Parkes-Prozeß 165.
 Pariserblau 403.
 Patina 283.
 Patina, blaugrüne 284.
 Patinierung 283.
 Pattinson-Prozeß 165.
 Pattinsonsches Verfahren 146.
 Pechkohle 20.
 Perborat 381.
 Permanentweiß 396, 401.
 Permutite 382.
 Petroleum 95.
 Petroleumprober 103.
 Pfannensäure 295.
 Phosphor 369.
 Phosphor, hellroter 372.
 Phosphor, roter 372.
 Phosphorsäure 376.
 Phosphorsäure, zitronensäurelösliche 378.
 Plattieren 273.
 Platin 257.
 Platinerz 258.
 Platinmetalle 257.
 Platinmohr 259.
 Platinschwamm 259.
 Plattners Chloration 252.
 Pickscher Verdampfapparat 325.
 Pinchbeck 267.
 Pitsch 108.
 Polarisationsstrom 278.
 Polybasit 163.
 Polyhalit 334.
 Portlandzement 462.

- Porzellan 456.
 Porzellanerde 450.
 Porzellanmalerei 459.
 Porzellanöfen 459.
 Pottasche 336.
 Präpariersalz 394.
 Präzipitat 378.
 Preßöle 36.
 Preßtorf 18.
 Preußischblau 403.
 Prozesse, elektrolytische 159.
 Puddeln 211.
 Puddelprozeß 211.
 Puddelstahl 212.
 Pulver, rauchloses 361.
 Pulver, rauchschwaches 361.
 Puzzuolane 464.
 Pyrit 195.
 Pyritschmelzen 153.
 Pyropissit 34.
- Q.
- Quecksilber 174.
 Quecksilbererz, Destillation 175.
 Quecksilberlebererz 175.
 Quecksilberoxydul 282.
 Quecksilberverfahren 302.
 Queens-Metall 270.
 Quickwasser 282.
- R.
- Rast 201.
 Raseneisenstein 197.
 Realgar 395.
 Regenerationsprinzip 44.
 Regenerator 42.
 Rennarbeit 191.
 Rennstahl 212.
 Retorten, schrägliegende 56.
 Rinmanns Grün 408.
 Röchling-Rodenhauser Ofen 221.
 Röstreaktionsprozeß 142.
 Röstschmelzprozeß 142.
 Rhodanquecksilber 369.
 Rhodanverbindungen 363, 368.
 Roheisen, graues 205.
 Roheisen, halbiertes 206.
 Roheisen, weißes 206.
 Rohölverarbeitung 96.
 Rohphosphate 378.
 Romanzement 462.
 Rongalit 290.
 Roseleursehe Wage 280.
 Rosesches Metall 272.
 Roteisenstein 195, 196.
 Rotgiltigerz 163.
 Rotkupfererz 148.
 Rotvergoldung durch Kontakt
 281.
 Rotzinkerz 134.
 Rubinblende 163.
 Rubinglas 446.
 Rubis scientifiques 386.
 Rubine, synthetische 389.
 Rubis synthetiques 386.
- S.
- Salpetergase 295.
 Salpeterlager 339.
 Salpeter, raffinierter 341.
 Salpetersäure 343.
 Salpetersäure aus Luft 344.
 Salpetersäure, rote, rauchende
 344.
 Salzgärten 326.
 Salzsäure 299.
 Sandstrahlgebläse 238.
 Saphir 385.
 Saphir, weißer 388.
 Sauerstoff 424.
 Säuerlinge 431.
 Sauggasmotor 72.
 Schachtrüstofen 176.

- Schamotte 468.
 Schamottekapseln 458.
 Scheelsches Grün 407.
 Scheidetrichter 357.
 Schiefer, bituminöser 38.
 Schiefergeist 38.
 Schieferschwarz 397.
 Schießbaumwolle 353.
 Schießbaumwolle, gepreßte 355.
 Schlacken 126.
 Schlackenportlandzement 462.
 Schleifsteine 469.
 Schlempekohle 338.
 Schmelzelektrolyse 133.
 Schmelzflußverfahren 302.
 Schmelzwachs 107.
 Schmieröle 38, 95.
 Schnellot 272.
 Schrägkammerofen 56.
 Schüttröstöfen 177.
 Schwärze 36.
 Schwarzblech 237.
 Schwarzgiltigerz 163.
 Schwarzkupfer 151.
 Schwarzpulver 348.
 Schwarzpulver, Verbrennung 350.
 Schwefel 286.
 Schwefelantimon 394.
 Schwefeldioxyd 289.
 Schwefel, flüchtiger 30.
 Schwefel, gebundener 30.
 Schwefelkies 195.
 Schwefelkohlenstoff 287.
 Schweflige Säure 289.
 Schwefelsäure 290.
 Schwefelsäurefabrikation 291.
 Schwefelsäure, rauchende 296.
 Schwefel, schädlicher 30.
 Schwefeltellurgolderz 256.
 Schweinfurtergrün 408.
 Schweißstahl 209.
 Schwelwasser 35.
 Schwelzylinder 35.
 Seifengold 250.
 Selbstentzündung 24.
 Separation, magnetische 134.
 Sicherheitszündhölzer 373.
 Silberamalgam 163.
 Silber 162.
 Silberblick 146.
 Silberglanz 163.
 Silikofluate 298.
 Silizide 411.
 Siliziumstahl 224.
 Siloxikon 414.
 Silundum 414.
 Similor 267.
 Sinkwerksbetrieb 324.
 Skrubber 53.
 Smalte 227, 404.
 Smaragdgrün 408.
 Soda 327.
 Soffioni 380.
 Soggen 324.
 Solaröl 36.
 Solvaysoda 330.
 Sorels Legierung 267.
 Sorelzement 468.
 Spateisenstein 195, 196.
 Speiskobalt 228.
 Sphärosiderit 196.
 Spiegeleisen 206.
 Spiegelmetall 268.
 Spindelöl 102.
 Spratzen 162.
 Sprengelatine 360.
 Sprengpulver 351.
 Sprengstoffe 347.
 Sprödglasserz 163.
 Stahl 212.
 Stahlerzeugung, elektrothermi-
 sche 217.

Stahl
 Stam
 Stass
 Staßl
 Staßl
 Statu
 Staul
 Stein
 Stein
 Stein
 Stein
 Sterr
 Stick
 Stick
 Stilp
 Störe
 Storr
 Stüc
 Suin
 Sulfa
 Sulfi
 Sum
 Sum
 Supe
 Supe
 37

Tafe
 Taln
 Tant
 Telle
 Tem
 Tem
 Terr
 Tetr
 Tetr
 Thal
 Ther
 Ther

Ber:

Stahlwasser 195, 431.
 Stampfmaschine 46.
 Stassanoofen 220.
 Staßfurter Abraumsalze 334.
 Staßfurtit 379.
 Statuenbronze 268.
 Stauböl 105.
 Steinkohle 22.
 Steinkohlengas 50, 65.
 Steintalg 106.
 Steinzeit 109.
 Steinzug 456.
 Sterrometall 267.
 Stickstoff 426.
 Stickstoffoxydul 347.
 Stilprosiderit 197.
 Stören 324.
 Strontium 132.
 Stücköfen 192.
 Suintergas 67.
 Sulfat 327.
 Sulfite 289.
 Sumpferz 197.
 Sumpfgas 83.
 Superphosphat 377.
 Superphosphate, Zurückgehen 377.

T.

Tafelmessing 266.
 Talmigold 267.
 Tantal 247.
 Tellersilber 170.
 Temperatur, kritische 417.
 Tempern 207.
 Terra di Siena 396.
 Tetrakalziumphosphat 378.
 Tetranitroglyzerin 358.
 Thallium 141.
 Thenards Blau 404.
 Thermitverfahren 187.

Thermophore 436.
 Thiosulfat 290.
 Thomasschlacke 194, 216, 378.
 Thomasprozeß 213.
 Thomasprozeß, basischer 215.
 Thorium 415.
 Tiegelschmelzerei 216.
 Tiegelstahl 193.
 Tombak 267.
 Toneisenstein 196.
 Tonerde 183.
 Tonerdehydrat 382.
 Tonerde, schwefelsaure 382.
 Tonerdesulfat 382.
 Tonschneider 454.
 Tonwaren 450.
 Tonwaren, feuerfeste 455.
 Topassaphir 388.
 Topase, synthetische 387.
 Torf 15.
 Torfformmaschine 18.
 Torfgewinnung 17.
 Torfkohle 33.
 Torfverkohlung 33.
 Transmissionsöl 102.
 Traß 464.
 Treibarbeit 146, 165.
 Trikalziumphosphat 377.
 Trinitroglyzerin 358.
 Trinkwasser 431.
 Trommelkonverter nach Fink 155.
 Tungstein 234.
 Turnbullblau 404.
 Tutania 270.

U.

Ultramarin 404.
 Ultramarin-Fabrikation 404.
 Ultramarin, grünes 407.
 Ultramarin, rotes 407.
 Ultramarin, violettes 407.

Umbrä 396.
 Unterschweiflige Säure 290.
 Uviolglas 449.

V.

Vanadinstahl 223.
 Vanadium 247.
 Vaseline 95.
 Verbrennungswärme 28.
 Verbundglas 448.
 Vergoldbronze 268.
 Verkokung der Steinkohle 39.
 Verkokungsnaht 55.
 Verkupferung, galvanische 279.
 Vernickeln 277.
 Veronesergrün 396.
 Verwittern 124.
 Verzinnen 239.
 Verzinnherd 241.
 Verzinnungsverfahren, mechanisches 243.
 Viehsalz 327.
 Violettrubin 388.
 Viskosimeter 101.
 Viskosität 100.
 Vivianit 396.
 Vorreiniger 43.

W.

Wachs, fossiles 106.
 Wallstein 201.
 Wannenofen 443.
 Wärmeeinheiten 24.
 Wärmeträger 61.
 Wasserreinigung, biologische 435.
 Waschapparat 53.
 Waschgold 250.
 Wasser für industrielle Zwecke 427.
 Wassergas 78.
 Wasserglas 449.
 Wasser, hartes 428.

Wasserreinigung 428.
 Wasserstoff 420.
 Wasserstoffsperoxyd 421.
 Wasser, weiches 428.
 Waulack 410.
 Wedwood 455.
 Weichlote 272.
 Weichmanganerz 226.
 Weichparaffin 36.
 Weichporzellan 456.
 Weißblech 237.
 Weißblechabfälle, Entzinnung 243.
 Weißgußmetall 268.
 Weißkalk 460.
 Weißsieden 282.
 Weldonprozeß 299.
 Werkblei 146.
 Werkzeugstahl 223.
 Westrumit 105.
 Wetterdynamite 360.
 Widmannstättische Ätzfiguren 195.
 Wienerweiß 396.
 Wiesenerz 196.
 Winderhitzer 201.
 Wismut 247.
 Wismutlegierungen 271.
 Wismutlegierung, leichtflüssige 272.
 Wismutweiß 401.
 Wolfram 233.
 Wolframerze 234.
 Wolframstahl 223.
 Wolfsöfen 192.
 Wollschweiß 338.
 Wollstaub 376.
 Wootzstahl 191.

X.

Xylolith 468.

Alphabetisches Sachregister.

Y.
Yttererden 415.

Z.
Zähflüssigkeit 100.
Zellulose 11.
Zement 461.
Zementkunststeine 465.
Zementkupfer 158.
Zementwässer 158.
Zeolithe 382.
Zer 415.
Zeriterden 415.
Zink 133.
Zinkblende 134.
Zinkchlorid 393.
Zinkhydrosulfit 393.
Zinkofen 137.
Zinkschaum 169.
Zinkstaub 137.
Zinkverbindungen 393.

Zinkvitriol 393.
Zinkweiß 393, 401.
Zinn 235.
Zinnchlorid 394.
Zinngeschrei 236.
Zinnlegierungen 270.
Zinnober 175, 403.
Zinnsand 236.
Zinnseifen 236.
Zinnstein 236.
Zinnverbindungen 394.
Zirkonerde 415.
Zündhölzer, schwedische 373.
Zündkirsche 188.
Zündwaren 372.
Zwischenöle 38.
Zyan 362.
Zyanalkalien 366.
Zyanidlaugerei 172, 253.
Zyankalium 366.
Zyanverbindungen 362.
Zylinderöl 102.

A. Hartleben's Chemisch-technische Bibliothek.

Mit vielen Illustrationen. Jeder Band einzeln zu haben.
Die hier angegebenen Preise verstehen sich für geheftete Exemplare.
Gebunden pro Band 80 Pf. Zuschlag für den Einband.

Bd.	M.	Bd.	M.
1. Maier, Die Ausbrüche, Sekte und Südweine. 5. Aufl.	2.25	33. Bersch, Fabrikat. d. Mineral- und Lackfarben. 2. Aufl.	7.60
2. Eidherr-Schönberg, Spiritus u. Presshefefabrikation. 4. A.	3.—	34. Pick, Die künstl. Düngemittel. 3. Aufl.	3.25
3. Gaber, Die Likörfabrik. 9. A.	4.50	35. Krüger, Die Zinkogravure. 4. Aufl.	3.—
4. Askinson, Parfümeriefabrikation. 6. Aufl.	4.50	36. Capaun-Karlowa, Medizin. Spezialitäten. 4. Aufl.	5.—
5. Wiltner, Die Seifenfabrikation. 7. Aufl.	3.—	37. Romen, Kolorie der Baumwolle	4.—
6. Rüdinger, Die Bierbrauerei. 3. Aufl.	6.—	38. Weiß, Die Galvanoplastik. 5. Aufl.	5.50
7. Freitag, Zündwarenfabrikation. 3. Aufl.	2.50	39. Piaž, Die Weinbereitung. 5. Aufl.	4.—
8. Perl, Die Beleuchtungsstoffe. 2. Aufl.	2.—	40. Thenius, Technische Verarbeitung d. Steinkohlenteers. 2. Aufl.	2.50
9. Andres, Die Fabrikation der Lacke. 5. Aufl.	3.—	41. Bersch, Fabrikation der Erdfarben. 2. Aufl.	3.—
10. Bersch, Essigfabrikat. 5. A.	3.—	42. Heckenast, Die Desinfektionsmittel	2.—
11. Eschenbacher, Feuerwerkerei. 3. Aufl.	4.—	43. Husnik, Die Heliographie. 3. Aufl.	4.50
12. Rauber, Meerschaum- und Bernsteinwarenfabrikation	2.—	44. Bersch, Die Fabrikation der Anilinfarbstoffe	6.50
13. Askinson, Die ätherischen Öle. 3. Aufl.	3.—	45. Capaun-Karlowa, Chemisch-techn. Spezialitäten. 5. Aufl.	2.50
14. Krüger, Die Photographie. 2. Aufl.	7.20	46. Joclét, Woll- und Seidendruckerei	6.50
15. Dawidowsky, Die Leim- u. Gelatinefabrikation. 4. Aufl.	3.—	47. R. v. Regner, Fabrikat. des Rübenzuckers	3.—
16. Rehwald, Die Stärkefabrikation. 4. Aufl.	3.—	48. Wouwermans, Farbenlehre. 2. Aufl.	2.25
17. Lehner, Die Tintenfabrikation. 6. Aufl.	3.—	49. Uhlenthuth, Anleitung zum Formen und Gießen. 7. Aufl.	2.—
18. Brunner, Fabrikation der Schmiermittel. 6. Aufl.	2.25	50. A. v. Regner, Die Bereitung der Schaumweine. 2. Aufl.	5.—
19. Wiener, Die Lohgerberei. 2. Aufl.	7.20	51. Zwick, Kalk- und Luftmörtel. 2. Aufl.	3.—
20. Wiener, Die Weißgerberei. 2. Aufl.	5.—	52. Krupp, Die Legierungen. 3. Aufl.	5.—
21. Joclét-Zänker, Chemische Bearbeitung d. Schafwolle. 2. A.	5.—	53. Capaun-Karlowa, Unsere Lebensmittel	2.—
22. Husnik, Das Gesamtgebiet d. Lichtdruckes. 4. Aufl.	4.—	54. Krüger, Die Photokeramik. 2. Aufl.	2.50
23. Hausner, Die Fabrikation d. Konserven u. Kanditen. 4. A.	4.50	55. Thenius, Die Harze. 2. Aufl.	3.25
24. Lehmann, Fabrikation des Surrogatkaffees u. des Tafel-senfes. 3. Aufl.	2.—	56. Pick, Die Mineralsäuren	5.—
25. Lehner, Kette u. Klebemittel. 7. Aufl.	1.80	57. Ritter, Wasser und Eis	4.—
26. Friedberg, Fabrikation der Knochenkohle. 2. Aufl.	3.—	58. Zwick, Hydraulischer Kalk und Portlandzement. 3. Aufl.	4.50
27. Piaž, Die Verwertung der Weinrückstände. 3. Aufl.	2.50	59. Miller, Die Glasätzerei. 4. A.	1.80
28. Pick, Die Alkalien. 2. Aufl.	4.50	60. Böckmann, Die explosiven Stoffe. 2. Aufl.	5.—
29. Müller, Bronzewarenfabrik. 2. Aufl.	3.—	61. Koller, Die Verwertung von Abfallstoffen. 2. Aufl.	4.—
30. Joclét, Handbuch d. Bleichkunst. 2. Aufl.	5.—	62. Hoffer, Kautschuk u. Gutta-percha. 3. Aufl.	3.25
31. Lang, Die Fabrikation der Kunstbutter, Kunstparfette, Pflanzenbutter. 4. Aufl.	1.80	63. Joclét, Kunst- und Feinwäscherei. 4. Aufl.	1.80
32. Zwick, Die Ziegelfabrikation. 2. Aufl.	8.30	64. Artus, Grundzüge der Chemie. 2. Aufl.	6.—
		65. Randau, Fabrikation des Emails. 4. Aufl.	3.—

(Fortsetzung auf der nächsten Seite.)

A. Hartleben's Chemisch-technische Bibliothek.

M.	Bd.	Fortsetzung	M.	Bd.	M.	
	66.	Gerner, Die Glasfabrikation. 2. Aufl.	4.50	99.	Koppe, Das Glycerin. 2. A. 2.50	
	67.	Thenius, Das Holz und seine Destillationsprodukte. 2. Aufl.	4.50	100.	Toffel, Handb. d. Chemigr. 2. Aufl.	3.25
7.60				101.	Lehner, Die Imitation. 3. A. 3.25	
8.25				102.	Andés, Die Fabrikation der Kopal-, Terpentinöl- und Spirituslacke. 3. Aufl.	5.40
3.—	68.	Boeck, Die Marmorierkunst. 2. Aufl.	1.80	103.	Japing, Kupfer u. Messing. 2. Aufl.	3.—
5.—	69.	EBlinger, Fabrikation des Wachstuches 2. Aufl.	2.50	104.	Reis, Ber. der Brennerie-kunsthefe	1.50
4.—	70.	Böckmann, Das Zelluloid. 3. Aufl.	1.80	105.	Bersch, Verwertung des Holzes auf chemischem Wege. 3. Aufl.	4.50
4.—	71.	Fürstenau, Das Ultramarin 1.80		106.	Luhmann, Die Fabrikation der Dachpappe. 2. Aufl.	3.25
5.50	72.	Burgmann, Petroleum und Erdwachs. 2. Aufl.	3.25	107.	Heinze, Anleit. zur chem. Untersuchung landw. Stoffe 3.25	
4.—	73.	Schlosser, Das Löten. 3. A. 3.—		108.	Schuberth, Lichtpausverfahren. 2. Aufl.	1.50
2.50	74.	Müller, Die Gasbeleuchtung 2.—		109.	Richter, Zink, Zinn u. Blei. 2. Aufl.	3.25
3.—	75.	Pick, Unters. d. gebräuchl. Stoffe	4.50	110.	Friedberg, Verwertung der Knochen auf chemischem Wege. 2. Aufl.	4.—
2.—	76.	Hartmann, Das Verzinnen. 6. Aufl.	3.—	111.	Oehme, Die Fabrikation der wichtigst. Antimonpräparate 2.—	
4.50	77.	Sykora u. Schiller, Chemie der Rübensaftreinigung	3.25	112.	Krüger, Handbuch d. Photographie d. Neuzeit. 2. Aufl. 4.—	
6.50	78.	Keim, Die Mineralmalerei 1.80		113.	Japing, Draht und Drahtwaren	6.50
2.50	79.	Saldau, Schokoladefabrikation. 2. Aufl.	3.25	114.	Wiltner, Fabrikation der Toiletteseife. 2. Aufl.	4.—
6.50	80.	Jünemann Brikett-Ind. 2. A. 5.—		115.	Andés, Handbuch für Anstreicher und Lackierer 3. Aufl.	3.25
3.—	81.	Japing, Darstellung des Eisens. 2. Aufl.	3.25	116.	Hödl, Anwendung der Teerfarben	2.50
2.50	82.	Wiener, Die Lederfärberei. 2. Aufl.	3.—	117.	Andés, Verarb. d. Hornes. 2. Aufl.	3.—
6.50	83.	Thalmann, Die Fette u. Öle. 3. Aufl.	3.—	118.	Wilfert, Die Kartoffel- und Getreidebrennerei	5.40
3.—	84.	Luhmann-Meitz, Die mousierenden Getränke. 4. Aufl. 3.—		119.	Husnik, Die Reproduktions-Photographie 2. Aufl.	3.25
2.25	85.	Wagner, Gold, Silber und Edelsteine. 2. Aufl.	3.25	120.	Wolff, Die Beizen	3.—
2.—	86.	Horatius, Fabrikation des Äther. 3. Aufl.	3.25	121.	Miczynski, Die Fabrikation des Aluminiums	2.—
5.—	87.	Andés, Die techn. Vollendungsarbeiten der Holzindustrie. 5. Aufl.	2.50	122.	Volkmer, Die Technik der Reproduktion v. Militärkarten und Plänen	4.50
3.—	88.	Ruprecht, Die Fabrikation von Albumin und Eierkonserven. 2. Aufl.	2.25	123.	Luhmann, Die Kohlensäure. 2. Aufl.	4.—
5.—	89.	Keim, Feuchtigkeit d. Wohngebäude. 2. Aufl.	2.50	124.	Andés, Die Fabrikation der Siegel- und Flaschenlacke. 2. Aufl.	3.—
2.—	90.	Miller, Die Verzierung der Gläser durch den Sandstrahl. 2. Aufl.	2.50	125.	Oertel, Teigwarenfabrikat. 2. Aufl.	2.50
2.50	91.	Jünemann, Fabrikation des Alauns	2.50	126.	Hagen, Praktische Anleitung zur Schriftmalerei. 2. Aufl.	1.80
3.25	92.	Seemann, Die Tapete	4.—	127.	Thenius, Die Meiler- und Retortenverkohlung. 2. Aufl. 4.50	
5.—	93.	Hermann, Die Glas-, Porzellan- u. Emailmalerei. 2. A. 4.—		128.	Wahlburg, Die Schleif-, Polier- und Putzmittel. 3. Aufl. 4.50	
4.—	94.	Bersch, Konservierungsmittel. 2. Aufl.	2.50			
4.—	95.	Urbanitzky, Elektr. Beleuchtung. 2. Aufl.	4.—			
3.25	96.	Wilfert, Preßhefe, Kunsthefe und Backpulver. 3. Aufl.	2.—			
1.80	97.	Japing, Der prakt. Eisen- und Eisenwarenkennner	6.—			
6.—	98.	Wipplinger, Die Keramik. 2. Aufl.	4.50			
3.—						

(Fortsetzung auf der nächsten Seite.)

A. Hartleben's Chemisch-technische Bibliothek.

Bd.	Fortsetzung	M.	Bd.	M.	
129.	Roßmäbler, Verarbeitung v. Naphtha	2.—	161.	Briem, Die Rübenbrennerei	3.—
130.	Husnik, Die Zinkätzung. 3. Aufl.	3.—	162.	Schubert, Ätzen der Metalle. 2. Aufl.	3.25
131.	Stefan, Fabr. d. Kautschukstempel. 2. Aufl.	4.—	163.	Engelhardt, Toiletteseifenfabrikation	6.—
132.	Sedna, Das Wachs. 2. Aufl.	2.50	164.	Koller, Herstellung von Lösungen	4.50
133.	Venerand, Asbest u. Feuerschutz	3.25	165.	Grosse, Gold- und Farbdruk. 2. Aufl.	4.—
134.	Polleyn, Die Appreturmittel. 3. Aufl.	4.50	166.	Schiendl, Künstl. Photogr.	4.50
135.	Gaber, Die Fabrikation von Rum, Arrak und Kognak. 2. Aufl.	4.50	167.	Popper, Die Fabrik. der nichttrübenden äther. Essenzen u. Extr. 2. Aufl.	3.25
136.	Engelhardt, Seifenfabrikat. 1. Bd., 2. Aufl.	6.—	168.	Schmid-Herget, Das Photographieren. 2. Aufl.	6.—
137.	Engelhardt, Seifenfabrikat. 2. Bd., 2. Aufl.	6.—	169.	Andés, Öl- und Buchdruckfarben	4.—
138.	Mierzinski, Papierfabrikat. 1. Bd.	6.—	170.	Rottner, Chemie für Gewerbetreibende	6.—
139.	Krüger, Die Filter f. Häus- und Gewerbe	3.25	171.	Coglevina, Handbuch der Gasinstallation	4.50
140.	Japing, Blech u. Blechwaren	5.40	172.	Mertens, Fabrikation und Raffinierung des Glases	5.40
141.	Mierzinski, Papierfabrik. 2. Bd.	4.—	173.	Merges, Wurst- u. Fleischwarenfabrikation. 2. Aufl.	3.—
142.	Mierzinski, Papierfabrikat. 3. Bd.	3.25	174.	Krüger, Die natürlichen Gesteine. 1. Bd.	4.—
143.	Krätzer, Wasserglas und Infusorienerde. 2. Aufl.	3.—	175.	Krüger, Die natürlichen Gesteine. 2. Bd.	4.—
144.	Hubbard, Verw. der Holzabfälle. 3. Aufl.	3.—	176.	Urban, Buch d. Konditors	6.—
145.	Weber, Malzfabrikation	4.50	177.	Braunsdorf, Die Blumenbinderei	4.—
146.	Bergmann, Rezeptb. f. d. Metallindustrie. 2. Aufl.	4.—	178.	Koller, Chemische Präparatenkunde	4.—
147.	Mierzinski, Die Gerb- und Farbstoffextrakte	3.25	179.	Rentzsch, Vergolderei. 2. A.	4.—
148.	Cassian, Die Dampfbrauerei	5.—	180.	Lau, Putzfedernfärb., Lappenfärberei	3.—
149.	Andés, Prakt. Handbuch für Korbflechtere	3.25	181.	Vomáčka, Gangb. Handverkaufsartikel. 3. Aufl.	1.50
150.	Engelhardt, Handbuch der prakt. Kerzenfabrikation	6.—	182.	Braunsdorf, Die Herstellung künstlicher Blumen. 1. B.	4.—
151.	Höfer, Die Fabrikat. künstl. plastisch. Massen. 3. Aufl.	4.—	183.	Braunsdorf, Die Herstellung künstlicher Blumen. 2. Bd.	4.—
152.	Brauner, Die Färberei à Ressort	3.—	184.	Soxhlet, Anilin-färberei und -druckerei	6.—
153.	Neumann, Die Brillen, das dioptrische Fernrohr und Mikroskop	4.—	185.	Jüptner, Die Untersuchung von Feuerungsanlagen	6.—
154.	Cremer, Die Fabrikation d. Silber- und Quecksilberspiegel. 2. Aufl.	3.—	186.	Piaz, Kognak- und Weinspritzfabrikation	3.—
155.	Roller, Techn. d. Radierung. 3. Aufl.	3.—	187.	Mertens, Das Sandstrahlgebläse	2.—
156.	Langer, Herstellung der Abzichbilder	3.—	188.	Steinbrecht, die Steingutfabrikation	4.—
157.	Braunsdorf, Trocknen und Bleichen der Blumen und Gräser	3.—	189.	Thenius, Die Fabrikation der Leuchtgase	8.—
158.	Krätzer, Die Fabrikat. der Wagenfette. 2. Aufl.	3.—	190.	Scherk, Anleitung zur Bestimmung des wirksamen Gerbstoffes	2.—
159.	Vomáčka, Hausspezialitäten. 2. Aufl.	3.—	191.	Swoboda, Die Farben zur Dekoration v. Steingut etc.	3.—
160.	Volkmer, Betrieb d. Galvanoplastik mit dynamo-elektrischen Maschinen	4.—	192.	Cubaeus, Kürschnerei. 2. A.	6.—
			193.	Piaz, Champagnerfabrikat.	4.—
			194.	Arnold, Negativretusche	6.—
			195.	Koller, Vervielfältigungs- und Kopierverfahren	3.—

(Fortsetzung auf der nächsten Seite.)

A. Hartleben's Chemisch-technische Bibliothek.

Bd.	Fortsetzung	M.	Bd.	M.	
196.	Fischer, Glasmasseverarbeitung.	4.—	234.	Andés, Der Eisenrost . . .	5.—
197.	Wharton - Soxhlet, Kattundruckerei . . .	7.20	235.	Haefcke, Verwertung von tierischen Kadavern . . .	4.—
198.	Braunsdorf, Künstl. Blumen aus Blech . . .	3.—	236.	Soxhlet, Färben und Beizen von Marmor . . .	3.—
199.	Lau und Hampe, Wollenfärberei . . .	2.50	237.	Stiefel, Die Dampfwäscherei	2.25
200.	Andés, Stiefelwichse 3. A.	4.—	238.	Bottler, Die vegetabilischen Faserstoffe . . .	4.—
201.	Voigt, Die Fabrikation der Fässer etc. . .	6.—	239.	Andés, Papiermaché, Papierwaren . . .	5.—
202.	Uhlenhuth, Technik der Bildhauerei . . .	2.50	240.	Wetzel, Die Herstellung großer Glaskörper . . .	4.—
203.	Kißling, Gesamtgebiet der Photokeram. . .	2.—	241.	Bersch, Der Betrieb der Essigfabrikation . . .	6.—
204.	Steydn, Die Fabrikation des Rübenzuckers . . .	5.—	242.	Bersch, Die Fabrikation v. Stärkezucker . . .	6.—
205.	Andés, Vegetabilische und Mineral-Maschinenöle . . .	6.—	243.	Castellani, Das Gasglühlicht	3.—
206.	Steydn, Zucker und zuckerhaltige Stoffe . . .	6.—	244.	Wetzel, Die Bearbeitung von Glaskörpern . . .	4.—
207.	Koller, Verbandstofffabrikat.	6.—	245.	Haefcke, Städt. u. Fabriksabwässer . . .	8.—
208.	Andés, Das Konservieren d. Nahrungs- u. Genußmittel . . .	6.—	246.	Gaber, Der Destillateur . . .	4.—
209.	Andés, Konservieren von Tierbälgen . . .	5.—	247.	Pedrotti, Der Gips . . .	4.—
210.	Thaler, Die Müllerei . . .	6.—	248.	Vanino-Seitter, Der Formaldehyd . . .	2.—
211.	Piaz, Obstweinbereit. 2. A.	4.50	249.	Grimm, Fabrikation d. Feldspatporzellans . . .	3.—
212.	Andés, Konservieren des Holzes . . .	4.—	250.	Waldheim, Serum-, Bakterientoxin- u. Organpräpar.	6.—
213.	Herzinger, Walkechtfärberei	2.—	251.	Schamberger, Die keram. Praxis . . .	4.—
214.	Stiefel, Raffinieren d. Weinsteines . . .	2.—	252.	Koller, Die Technik der Kosmetik . . .	5.—
215.	Swoboda, Grundr. d. Tonwaren-Industrie . . .	3.—	253.	Bottler, Die anim. Faserstoffe . . .	4.—
216.	Bersch, Die Brotbereitung . . .	6.—	254.	Berghof, Die organischen Farbstoffe . . .	6.—
217.	Baumeister, Milch und Molkereiprodukte . . .	6.—	255.	Andés, Blattmetalle, Bronzen etc. . .	5.—
218.	Stiefel, Die lichtempfindlich. Papiere . . .	3.—	256.	Viktor, Cyankalium - Laugung von Golderzen . . .	5.—
219.	Koller, Imprägnierungstechn.	6.—	257.	Lehner, Die Kunststeine, 2. Aufl. . . .	6.—
220.	Andés, Gummi arabicum . . .	3.—	258.	Weilandt, Der Aluminiumdruck . . .	2.—
221.	Wiesner, Thomasschlacke . . .	4.—	259.	Frenzel, Das Gas und seine moderne Anwendung . . .	4.—
222.	Andés, Feuersicher-, Geruchlos- und Wasserdichtmachen etc. . .	4.50	260.	Piaz, Konservierung von Traubenmost . . .	3.—
223.	Andés, Papierspezialitäten . . .	4.—	261.	Vanino-Seitter, Die Patina . . .	1.80
224.	Feuerbach, Die Cyanverbindungen . . .	6.—	262.	Toepper, Das Studium der Chemie . . .	1.50
225.	Andés, Vegetabilische Fette und Öle . . .	5.—	263.	Feltone, Isoliermaterialien . . .	4.50
226.	Koller, Die Kälteindustrie . . .	6.—	264.	Hesser, Trikot- u. Strumpfwaren . . .	5.—
227.	Bersch, Handbuch der Maßanalyse . . .	7.20	265.	Burckhardt, Die praktische Ledererzeugung . . .	2.70
228.	Andés, Animalische Fette und Öle . . .	4.—	266.	Andés, Die Holzbiegerei . . .	4.—
229.	Mierzinski, Farbenfabrikation. 1. Bd. . . .	13.50	267.	Forstner, Die künstliche Kühlung . . .	4.—
230.	Mierzinski, Farbenfabrikation. 2. Bd. . . .	4.—	268.	Neger, Die Handelspflanzen Deutschlands . . .	3.—
231.	Wenger, Chemie und Technik im Fleischergewerbe . . .	3.—	269.	Bersch, Zellulose, Zelluloseproduktion etc. . . .	6.—
232.	Andés, Die Verarbeitung des Strohes . . .	4.—			
233.	Koller, Die Torfindustrie . . .	4.—			

(Fortsetzung auf der nächsten Seite.)

A. Hartleben's Chemisch-technische Bibliothek.

Bd.	Fortsetzung	M.	Bd.	M.	
270.	Müller, Text.-chem. Untersuchungen	3.—	305.	Vanino, Das Natriumsuperoxyd	2.—
271.	Andés, Rezeptbuch für Lack- und Farbenindustrie	6.—	306.	Büick, Der Zieglermeister	4.—
272.	Andés, Rezeptbuch für Fett-, Öl-, Seifen- und Schmiermittelindustrie	6.—	307.	Gurnik, Das Messingwerk	2.—
273.	Peterson-Kinberg, Moderne Teerdestillation	4.—	308.	Andés, Zelluloid und seine Verarbeitung	6.—
274.	Mierzinski, Schwefelsäurefabrikation	4.—	309.	Roßmäßler, Toxikologie od. die Lehre von den Giften	3.—
275.	Buchwald, Bleistifte, Farbstifte	4.—	310.	Scherer, Der Magnesit	4.—
276.	Luhmann, Verdicht. u. verflüssigte Gase	4.—	311.	Andés, Die Surrogate in der Lack-, Firnis- und Farbenfabrikation	6.—
277.	Hasterlik, Unsere Lebensmittel	6.—	312.	Knoll, Das Knallquecksilber u. ähnl. Sprengstoffe	4.—
278.	Just, Analytische Reaktion der wicht. Elemente	2.—	313.	Andés, Beseitigung des Staubes	5.—
279.	Hallerbach, Die Chrombeizen	2.—	314.	Hasterlik, Der Bienenhonig	3.—
280.	Thenius, Verwert. d. Torfes	6.—	315.	Ott, Die Fabrikation der Gemüsekonserven	3.—
281.	Schweizer, Die Destillation der Harze	6.—	316.	Polleyn, Putzbaumwolle etc.	5.—
282.	Bersch, Malerfarben u. Malmittel	6.—	317.	Laris, Rohholzgewinnung etc.	4.—
283.	Andés, Die Harzprodukte	6.—	318.	Rohland, Die Tone	2.—
284.	Weigand, Die mechanischen Vorrichtungen der chem.-techn. Betriebe	8.—	319.	Timm, Limonaden u. alkoholfreie Getränke	2.50
285.	Luhmann, Alkoholfreie Getränke	6.—	320.	Andés, Wasch-, Bleich-, Blau-, Stärke- u. Glanzmittel	5.—
286.	Randau, Die farbig. Gläser	5.—	321.	Krause, Chemisches Auskunftsbuch	4.—
287.	Koller, Spezialität-Industrie	6.—	322.	Hasterlik, Der Tafelsenf (Mostrich)	3.—
288.	Scherer, Das Kasein	3.—	323.	Haenig, Der Graphit	4.—
289.	Bottler, Klärung und Filtration alkoholhaltiger Flüssigkeiten	3.—	324.	Roßmäßler, Die flüssigen Heizmaterialien	3.—
290.	Viktorin, Meeresprodukte	6.—	325.	Haenig, Der Schmirgel und seine Industrie	3.—
291.	Kraeger, Die Untersuchung und Beurteilung des Bieres	3.—	326.	Kirchner, Kaust. u. kohlen-saure Verseifung	4.—
292.	Stahl, Die mod. Gravierkunst	5.—	327.	Andés, Vertilgung von Ungeziefer etc.	5.—
293.	Schnurpfeil, Schmelzung der Gläser	4.—	328.	Kaufmann, Praxis der Zahnheilkunde	6.—
294.	Lindenberg, Die Asphalt-Industrie	6.—	329.	Laris, Nutzholz liefernde Holzarten	4.—
295.	Andés, Schreib-, Kopier- u. andere Tinten	3.—	330.	Schnell-Koch, Kautschukstempel	2.—
296.	Lutter, Die Knopffabrikation	4.—	331.	Kietaibl, Das Generatorgas	5.—
297.	Franke, Kaffee, Kaffee-konserven etc.	3.—	332.	Andés, Der Kesselstein	4.—
298.	Hainbach, Techn. d. Dekorierung keramischer Waren	6.—	333.	Bersch, Hefen, Schimmelpilze etc.	6.—
299.	Sedlaeck, Rezepte u. Notizen für d. Zahnpraxis, 3. Aufl.	6.—	334.	Werner, Die feuerfeste Industrie	4.—
300.	Scherer, Die künstlichen Fußboden- u. Wandbeläge	5.—	335.	Utz, Die Milch	5.—
301.	Andés, Kokosbutter und andere Kunstspeisefette	4.—	336.	Fleck, Die Photoxylographie	2.—
302.	Roßmäßler, Chemie der ges. Ölindustrie	3.—	337.	Andés, Schuberemes	4.—
303.	Gregorius, Erdwachs (Zeresin), Paraffin u. Montanwachs	4.—	338.	Fleck, Die Photolithographie	2.—
304.	Pfister, Das Färben des Holzes durch Imprägnierung	2.—	339.	Hartmann, Färben der Metalle	6.—
			340.	Stahl, Glaserkunst	4.—
			341.	Bersch, Die Teerfarbstoffe	5.—
			342.	Jettmar, Moderne Gerbmethode	6.—
			343.	Peter-Vanino, Luminographie	1.80
			344.	Pardeller, Die Beerenfrüchte	4.—
			345.	Bencke, Künstl. Düngemittel	4.—

A. Hartleben's Verlag in Wien und Leipzig.

sk.

M.
er- 2.-
r . 4.-
k . 2.-
ine . 6.-
od. . 3.-
i . 4.-
ler . 6.-
en- . 4.-
ck- . 5.-
ffe . 3.-
les . 3.-
ig . 5.-
ler . 4.-
te. . 2.-
etc. . 2.50
so- . 5.-
h- . 4.-
tel . 3.-
us- . 4.-
enf . 3.-
 . 4.-
gen . 3.-
nd . 3.-
en- . 4.-
n- . 5.-
m- . 6.-
de . 4.-
k- . 2.-
s . 5.-
el- . 4.-
 . 6.-
n- . 4.-
 . 5.-
nie . 2.-
 . 4.-
nie . 2.-
ler . 6.-
 . 4.-
s . 5.-
b- . 6.-
hie 1.80
ite 4.-
tel 4.-



